

## Tesis de Posgrado

# Electrólisis interna : Estudio comparativo de los métodos de B. L. Clarke, L. A. Wooten y C. L. Luke, con agitación y diafragma y de J. J. Lurie y L. B. Ginsburg, sin agitación y sin diafragma

Franco, Víctor

1957

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](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:

Franco, Víctor. (1957). *Electrólisis interna : Estudio comparativo de los métodos de B. L. Clarke, L. A. Wooten y C. L. Luke, con agitación y diafragma y de J. J. Lurie y L. B. Ginsburg, sin agitación y sin diafragma*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0923\\_Franco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0923_Franco.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Franco, Víctor. "Electrólisis interna : Estudio comparativo de los métodos de B. L. Clarke, L. A. Wooten y C. L. Luke, con agitación y diafragma y de J. J. Lurie y L. B. Ginsburg, sin agitación y sin diafragma". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0923\\_Franco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0923_Franco.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---o---

ELECTROLISIS INTERNA; ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS METODOS DE  
B.L. CLARKE, L.A. WOOTEN Y C.L. LUKE, CON AGITACION Y DIAFRAGMA  
Y DE J.J. LURIE Y L.B. GINSBURG, SIN AGITACION Y SIN DIAFRAGMA

Resumen del Trabajo de Tesis presentado por Víctor Franco  
para optar al título de Doctor en Química  
(orientación Química Analítica)

Buenos Aires

1957

*Res. de Tesis: 923*

---o---

La electrólisis interna como fenómeno electroquímico, ya fué estudiada en la segunda mitad del siglo pasado. En 1868, Ullgren demostró que el cobre puede ser determinado electrogravimétricamente sin aplicación de una fuente externa de energía eléctrica, por lo cual dicho autor indicó que la celda electrolítica funcionaba espontáneamente.-

Posteriormente, Hollard en 1903, François en 1919, Tundzie, y más recientemente en 1930, Sand y Collin aportaron nuevos adelantos en este campo de investigación.-

Todos estos autores utilizaron en sus experimentos aparatos de construcción más bien complicada, en los cuales los espacios anódico y catódico estaban separados por un diafragma semipermeable.-

El objeto del trabajo de tesis efectuado, lo constituye la realización de un estudio comparativo entre el método de L. Clarke, L.A. Wooten y C.L. Luke, con agitación y diafragma; y el desarrollado por J.J. Lurie y L.B. Ginsburg, sin agitación y sin diafragma; desde el punto de vista de la exactitud, tiempo empleado en la obtención de los depósitos, y simplicidad de los aparatos utilizados.-

Además, se investigó la aplicación de diafragmas de porcelana en sustitución de los diafragmas de alundum preconizados por Clarke, Wooten y Luke en su trabajo, dado que este último tipo de diafragma es de difícil adquisición en plaza.-

El aparato utilizado por Clarke, Wooten y Luke en sus investigaciones, comprende dos ánodos de plomo (separación de cobre y bismuto en plomo y aleaciones de plomo-antimonio) incluidos en diafragmas de alundum, y un cátodo de tela de platino, dispuestos en un vaso de precipitados de 400 ml de capacidad. Los tres electrodos están conectados a una llave conectora, a fin de efectuar un buen contacto eléctrico. Dichos electrodos están además fijados removiblemente a un soporte.-

Los ánodos están constituidos por alambre de plomo puro enrollado alrededor de un tubo de vidrio, en forma de hélice compacta, dejando libre una longitud suficiente en el extremo superior para efectuar las conexiones.-

El referido aparato posee además un agitador en forma de tirebugán con eje de tungsteno, para agitar el catolito. Dicho agitador es accionado por un motor capaz de hacerlo girar a razón de 1000 r.p.m.

El aparato utilizado en el trabajo de tesis que aquí

se resume, constituye una versión simplificada del utilizado por Clarke, Wooten y Luke, y comprende un vaso de precipitados de 400 ml de capacidad, en el cual está dispuesto un diafragma constituido por un pequeño tubo cilíndrico de material poroso, cerrada en su parte inferior herméticamente por un tapón de goma, y en cuyo interior se dispone la solución anódica y el ánodo, constituido este último por un alambre o lámina del metal correspondiente.-

Además se dispone en el referido vaso de precipitados, un cátodo de platino constituido por un cilindro abierto en sus dos extremos, y provisto en su parte superior de una prolongación filiforme del mismo metal. Las paredes del cátodo están provistas de una pluralidad de perforaciones.-

El ánodo y el cátodo se conectan en forma directa mediante un alambre de cobre. En el interior del vaso, se dispone el cátolito en un volumen de 250 ml aproximadamente, y su agitación es asegurada mediante un agitador movido por aire comprimido. Se dispone además un termómetro.-

El aparato utilizado para llevar a la práctica el método de Lurie y Ginsburg, fue el mismo preconizado por dichos autores.

Dicho aparato comprende un cátodo de platino, de dimensiones y características similares a las ya descritas; sobre el cual se dispone una lámina metálica, a modo de ánodo, del metal correspondiente. Dicha lámina está doblada en ángulo recto, y en su parte horizontal está provista de un orificio a través del cual pasa la prolongación filiforme del cátodo, mientras que su rama vertical se extiende por el espacio interior delimitado por las paredes de dicho cátodo. Además, para asegurar un contacto perfecto, el cátodo y el ánodo están ligados estrechamente mediante alambre de cobre.-

Para la realización del método de Clarke, Wooten y Luke, se utilizaron diafragmas de papel pergamino preparado con papel de filtro tratado con ácido sulfúrico al  $\frac{1}{2}$  en volumen; y de porcelana, la cual previamente se sometió a un tratamiento con ácido clorhídrico de acuerdo con lo indicado por los autores.-

Las soluciones de electrolitos utilizadas en todas las experiencias efectuadas, fueron preparadas de acuerdo con la técnica indicada por Sand.-

Se efectuaron tres series de experimentos, dos de ellos utilizando el aparato modificado de Clarke, Wooten y Luke, como así también los lineamientos de su técnica, y la tercera de acuerdo con el método y aparato de Lurie y Ginsburg.

La parte experimental del trabajo efectuado, com-

prendió las siguientes investigaciones:

1.- Separación de pequeñas cantidades de plata en presencia de grandes cantidades de plomo, y pequeñas de cobre y bismuto en solución de ácido nítrico.-

2.- Separación de pequeñas cantidades de plata de grandes cantidades de hierro y cobre y pequeñas de níquel y cinc, en soluciones de ácido sulfúrico.-

3.- Determinación de pequeñas cantidades de cobre en grandes cantidades de hierro.-

4.- Separación de pequeñas cantidades de plata de pequeñas cantidades de cobre en solución amoniacal.-

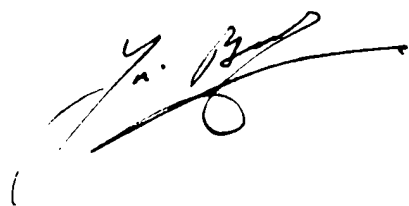
5.- Determinación de pequeñas cantidades de cadmio en presencia de grandes cantidades de cinc.-

6.- Determinación de pequeñas cantidades de níquel en presencia de grandes cantidades de cinc.-

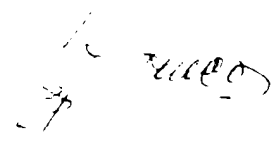
De las experiencias efectuadas se desprende que el método de Clarke, Wooten y Luke tiene una mejor adaptabilidad para la separación de trazas de elementos en presencia de grandes cantidades de otros, una mayor exactitud, y mayor rapidez para efectuar la electrólisis, que el método de Lurie y Ginsburg.-

Este último, si bien tiene a su favor la mayor simplicidad del aparato utilizado, sólo permite obtener valores comparables con los del método de Clarke, Wooten y Luke, para cantidades de hasta 10 mg aproximadamente del metal que se desea separar, ya que para cantidades mayores, se observan fenómenos de cementación anódica. Además el tiempo necesario para efectuar la electrólisis, es aproximadamente el doble o mayor aún, del necesario en el método de Clarke, Wooten y Luke.-

Los diafragmas de papel pergamino preparado con papel de filtro tratado con ácido sulfúrico, dieron excelente resultado. Los diafragmas de porcelana fracasaron completamente en todas las experiencias efectuadas, no permitiendo obtener en ningún caso depósito catódico alguno.-



-----



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---o---

ELECTROLISIS INTERNA: ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS METODOS DE  
B.L. CLARKE, L.A. WOOTEN Y C.L. LUKE, CON AGITACION Y DIAFRAGMA  
Y DE J.J. LURIE Y L.B. GINSBURG, SIN AGITACION Y SIN DIAFRAGMA.

----o----

Trabajo de Tesis presentado por Víctor Franco para  
optar al título de Doctor en Química  
(orientación Química Analítica)

*Basis:* 923

Buenos Aires

1957

# INDICE

## INDICE

<u>Capítulo</u>	<u>Página</u>
I).- CONSIDERACIONES GENERALES.....	1
II).- OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACION.....	6
III).- APARATOS UTILIZADOS.....	6
IV).- PARTE EXPERIMENTAL .....	9
1.- Separación de pequeñas cantidades de plata en presencia de grandes cantidades de plomo, y pequeñas de cobre y bismuto en solución de ácido nítrico.....	10
2.- Separación de pequeñas cantidades de plata de grandes cantidades de hierro y cobre y pequeñas de níquel y cinc, en soluciones de ácido sulfúrico.....	16
3.- Determinación de pequeñas cantidades de cobre en grandes cantidades de hierro.....	21
4.- Separación de pequeñas cantidades de plata de pequeñas cantidades de cobre en solución amoniacal.....	29
5.- Determinación de pequeñas cantidades de cadmio en presencia de grandes cantidades de cinc.....	34
6.- Determinación de pequeñas cantidades de níquel en presencia de grandes cantidades de cinc.....	41
V).- CONCLUSIONES .....	46
VI).- BIBLIOGRAFIA .....	47

Al someter este trabajo a la consideración de los Sres. Profesores, hago constar mi especial agradecimiento al Dr. José M. Bach, bajo cuya guía directa fué realizado y llevado a su fin.- Asimismo deseo expresar mi reconocimiento al personal docente y auxiliar de la Cátedra de Química Analítica Cuantitativa, en cuyos laboratorios se efectuó este trabajo, por el eficiente asesoramiento que me brindó durante su desarrollo.-



A mis padres

I).- CONSIDERACIONES GENERALES:

La electrólisis interna como fenómeno electroquímico, ya fué estudiada en la segunda mitad del siglo pasado. En efecto, en 1868, Ullgren (1) demostró que el cobre puede ser determinado electrogravimétricamente sin aplicación de una fuente externa de energía eléctrica, por lo cual dicho autor indicó que la celda electrolítica funcionaba espontáneamente.-

Ullgren (1), en sus trabajos experimentales logró depósitos de pequeñas cantidades de cobre a partir de soluciones del sulfato, utilizando celdas cuyos electrodos eran de cinc y platino, cadmio y platino, y aluminio y platino, actuando en todos los casos este último metal como cátodo.-

Posteriormente, los trabajos de Hollard (2) en 1903, François (3) en 1919, Tutundzic (4), y más recientemente en 1930, Sand (5) y Collin (6-9) aportaron nuevos adelantos en este campo de investigación. El primero de los nombrados aplicó la electrólisis interna para la determinación de níquel en sales de cinc; mientras que el segundo, investigó la deposición de metales preciosos.-

Sin embargo, tal método de análisis no fué aplicado en el laboratorio hasta 1930, cuando fueron publicados los trabajos realizados por Sand (5) y Collin (6-9).-

Todos estos autores utilizaron en sus experimentos aparatos de construcción más bien complicada, en los cuales los espacios anódico y catódico estaban separados por un diafragma semipermeable.-

Fué Sand quién utilizó por primera vez el término "electrólisis interna", para aquellos procesos de electrodeposición en los cuales se utiliza un ánodo atacable conectado directamente mediante un alambre externo con un cátodo, de manera tal, que la electrólisis procede en forma espontánea sin aplicación de una fuente externa de voltaje.-

Resulta sorprendente, que a pesar de las ventajas inherentes a tal tipo de método analítico, el mismo no haya sido utilizado en una escala más amplia. Este método, ofrece la importante ventaja, de ser el único en el cual el potencial catódico es automáticamente limitado.-

Dado que, en el mismo no se utilizan ánodos

de platino, pueden realizarse separaciones en soluciones de cloruros sin utilizar un despolarizante anódico. Por otra parte, en el electroanálisis mediante electrólisis interna, el hierro no interfiere con la deposición de metales a partir de soluciones de cloruros o sulfatos, debido a que los ánodos están protegidos mediante celdas.-

Este tipo de método analítico es sumamente rápido, y en consecuencia resulta conveniente para análisis de rutina en los laboratorios; aunque sin embargo, el mismo está sujeto a ciertas limitaciones e involucra algunas dificultades experimentales.-

En general, su aplicación está limitada a la determinación de pequeñas cantidades de metales; lo cual es de gran utilidad para la separación de impurezas contenidas en la masa del metal base, por ejemplo, la separación de bismuto y cobre del plomo.-

Con mucha frecuencia, el método de electrólisis interna se aplica solamente para obtener una separación previa, utilizándose posteriormente otros métodos más convenientes para la determinación final.-

Existen además ciertas limitaciones en lo referente a la elección del metal del ánodo, lo que a su vez limita la aplicabilidad del método. En efecto, la celda sólo funcionará si hay una disolución libre e ininterrumpida del ánodo, lo cual implica que el ánodo no debe volverse pasivo en el anolito. Por otra parte, el valor del potencial anódico debe ser de un valor tal, que provoque una rápida y completa deposición del metal que se desea depositar.-

La reacción neta que se produce en una celda de electrólisis interna, es la misma que tiene lugar en el desplazamiento o cementación de un metal por acción de otro, por ejemplo, precipitación de cobre mediante cinc metálico en una solución de sal cúprica.-

En este caso, el metal precipitado no se adhiere bien al metal de base, debido a que la superficie de este último está desintegrándose continuamente. En un proceso de electrólisis interna, las condiciones en el cátodo de platino son exactamente las mismas que si se utilizara una fuente externa de energía, siendo el metal depositado en forma adherente.-

Como puede inferirse de lo precedentemente expuesto, la celda de electrólisis interna es simplemente una celda voltaica en corto-circuito, y el método constituye una electrodeposi-

ción con potencial catódico limitado.-

En efecto, si el metal elegido para el ánodo es el mismo que el metal en solución, al cual se desea separarlo de otro metal, la fuerza electromotriz entre el cátodo y el ánodo automáticamente decrece a medida que procede la electrólisis y disminuye en la solución la concentración del metal depositado en el cátodo.-

El potencial de limitación del cátodo, es simplemente el potencial de oxidación del metal que constituye el ánodo atacable.-

Un ejemplo de ello, podría involucrar la separación de trazas de cobre en presencia de grandes cantidades de plomo. Dado que el potencial de oxidación del cobre es menos positivo que aquel correspondiente al plomo, los iones cobre serán reducidos al estado metálico antes de que se produzca una reducción de los iones plomo.-

En consecuencia, si se utiliza en el ejemplo precedente un ánodo de plomo y se lo dispone en corto-circuito con respecto al cátodo (el cual puede ser de platino), el cobre se depositará sobre este último; y la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, desechando efectos de sobrevoltaje, será:

$$E = E_a - E_c$$

La reacción química que se produce en el ánodo será en última instancia la disolución del plomo que lo constituye, y el potencial anódico estará dado por:

$$E_a = E^{\circ}_{\text{Pb/Pb}^{++}} - \frac{0,0591}{2} \log (\text{Pb}^{++})$$

La concentración de iones plomo corresponderá a la cantidad del mismo presente en el anolito. Esta cantidad permanecerá esencialmente constante durante la electrólisis, debido a que la cantidad de plomo que pasa a solución es pequeña y además equivalente a la cantidad de cambios electroquímicos que tienen lugar en el cátodo; y consecuentemente, el potencial anódico permanecerá prácticamente inalterado.-

La reacción en el cátodo comprende la reducción de los iones cúpricos al estado de cobre metálico, y el potencial catódico en cualquier momento de la electrólisis puede ser expresado por:

$$E_c = E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{++}} - \frac{0,0591}{2} \log(\text{Cu}^{++})$$

A medida que la electrólisis progresa, la concentración de los iones cúpricos que permanecen en solución disminuye, y al mismo tiempo, el potencial catódico aumenta hasta un valor igual al potencial anódico o al potencial de descomposición de un segundo ión presente en el electrolito. Este segundo ión es casi siempre hidrógeno, pero puede ser cualquier otro metal cuyo potencial de oxidación sea menor que el valor correspondiente al plomo.-

En ningún momento durante la electrólisis, el potencial de descomposición de los iones plomo deberá ser excedido, considerando que el anolito contiene una concentración más elevada de iones plomo que la correspondiente al catolito, debido a que el potencial del cátodo está limitado por la naturaleza de la reacción del ánodo, es decir, la disolución del plomo.-

El material que constituye el ánodo no necesita ser siempre el mismo material que forma la parte principal de la muestra. En efecto, para reducciones selectivas de un constituyente presente en trazas en presencia de varios otros, poseyendo todos potenciales de oxidación menos positivos que el potencial de oxidación del constituyente principal; deberá elegirse un metal para el ánodo, cuyo potencial de oxidación se encuentre comprendido entre los valores de los potenciales de oxidación de los dos constituyentes presentes en trazas que se desee separar.-

Por ejemplo, si estuvieran presentes trazas de plomo y cadmio en una muestra de cinc, un ánodo conveniente para lograr la deposición del plomo, únicamente deberá ser algún metal cuyo potencial de oxidación se encuentre comprendido en la región cuyos valores sean más positivos que el correspondiente al plomo, pero iguales o menores que el potencial de oxidación del cadmio.- Podría incluso utilizarse al cadmio metálico como ánodo atacable en este caso.-

A los efectos de obtener resultados satisfactorios, es necesario que la solución que rodea al ánodo posea una conductividad eléctrica elevada; pudiendo ésto ser asegurado, mediante una elevada concentración del electrolito, generalmente ácidos o sales de amonio. El anolito debe también contener una concentración más

alta de los iones correspondientes al metal del ánodo que la del catolito, ya que en caso contrario, podría ocurrir un depósito del metal del ánodo en el cátodo debido al efecto de concentración de la celda.-

Pueden utilizarse soluciones de cloruros sin el agregado de un despolarizador anódico, dado que la reacción anódica está constituida por la disolución del metal del ánodo.-

Se han efectuado investigaciones para tratar de eliminar la membrana porosa que separa el catolito del anolito. Este tipo de método ofrece la ventaja de que es más simple de realizar y el aparato necesario es mucho menos complicado, permitiendo además dicho método, separar metales que se encuentran muy próximos en la serie electromotriz, debido al hecho de que la resistencia interna de la celda es muy pequeña.-

Como puede observarse de lo expuesto precedentemente, la principal ventaja de la electrólisis interna está constituida por el hecho de que ofrece un método para la separación del metal más noble de uno más básico, controlando el potencial catódico en forma automática de la manera más simple posible.-

El hecho de que no se utilice un manantial externo de energía eléctrica, posee una importancia secundaria.-

La fuerza electromotriz con que se cuenta en las electrólisis internas es siempre pequeña, y por lo tanto, debe disponerse de manera tal que no pueda tener lugar disolución del metal depositado debido a la acción del aire o de otro agente oxidante, lo que se logra generalmente, agregando un reductor, tal como hidrazina, sales de hidroxilamina, etc.-

Cuando se determinan metales más básicos que el hidrógeno, debe mantenerse el pH del electrólito a un valor suficientemente alto para impedir la liberación del hidrógeno de preferencia a la deposición del metal.-

Es un detalle muy importante el impedir que se produzcan resistencias de transfusión, especialmente en los ánodos y, por lo tanto, deben utilizarse siempre compuestos que sean lo más solubles posible.-

En todos los electrolitos se mantiene alta la temperatura, unos 70°C, calentando el líquido antes de ponerlo en el lugar debido para la electrólisis.-

Procediendo de esta manera se logra mejorar la calidad del depósito, la conductividad del electrolito y la eficiencia del despolarizante añadido cuando éste último haya sido necesario. La intensidad de la corriente que circula en las experiencias de electrólisis interna, comienza generalmente entre 0,1 y 0,03 ampere, y al final se hace muy pequeña.-

## II) OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACION:

El objeto del presente trabajo, lo constituye la realización de un estudio comparativo entre el método de L. Clarke, L.A. Wooten y C.L. Luke (10), con agitación y diafragma; y el desarrollado por J.J. Lurie y L.B. Ginsburg (11), sin agitación y sin diafragma; desde el punto de vista de la exactitud, tiempo empleado en la obtención de los depósitos, y simplicidad de los aparatos utilizados.-

Además, se investigó la aplicación de diafragmas de porcelana en sustitución de los diafragmas de alundum preconizados por Clarke, Wooten y Luke en su trabajo, dado que este último tipo de diafragma es de difícil adquisición en plaza.-

## III) APARATOS UTILIZADOS:

El aparato utilizado por Clarke, Wooten y Luke en sus investigaciones, fué objeto de pequeñas modificaciones a fin de adaptarlo a las posibilidades ofrecidas en el laboratorio.-

Dichos autores utilizan dos ánodos de plomo (separación de cobre y bismuto en plomo y aleaciones de plomo-antimonio) incluidos en diafragmas de alundum, y un cátodo de tela de platino, dispuestos en un vaso de precipitados de 400 ml de capacidad. Los tres electrodos están conectados a una llave conectora, a fin de efectuar un buen contacto eléctrico. Dichos electrodos están además fijados removiblemente a un soporte.-

Los ánodos están constituidos por alambre de plomo puro arrollado alrededor de un tubo de vidrio, en forma de hélice compacta, dejando libre una longitud suficiente en el extremo superior para efectuar las conexiones.-

El referido aparato posee además un agitador en forma de tirabuzón con eje de tungsteno, para agitar el cátodo. Dicho agitador es accionado por un motor capaz de hacerlo girar a razón de 1000 r.p.m.-

Para una mejor comprensión de dicho aparato, el mismo está representado en forma esquemática en la figura 1.-

El aparato utilizado en el presente trabajo, el cual como se ha manifestado precedentemente constituye una versión modificada más simple del preconizado por Clarke, Wooten y Luke, comprende un vaso de precipitados de 400 ml de capacidad, en el cual está dispuesto un diafragma constituido por un pequeño tubo cilíndrico de material poroso (10 cm de altura x 2 cm de diámetro), cerrado en su parte inferior herméticamente por un tapón de goma, y en cuyo interior se dispone la solución anódica y el ánodo, constituido este último por un alambre o lámina del metal correspondiente.-

Además, se dispone en el referido vaso de precipitados, un cátodo de platino constituido por un cilindro (5 cm de altura x 2 cm de diámetro) abierto en sus dos extremos, y provisto en su parte superior de una prolongación filiforme del mismo metal, hasta una altura de 8 cm. Las paredes de dicho cátodo, están provistas de una pluralidad de perforaciones, a fin de reducir el peso del mismo, y facilitar el movimiento del electrolito.-

La conexión entre ánodo y cátodo, se efectúa en forma directa mediante un alambre de cobre. Si bien en ciertos casos, tal disposición podría provocar tensiones de contacto entre los distintos metales del circuito, las mismas son de un valor tan pequeño que no afectan los resultados de los ensayos.-

En el interior del vaso, se dispone el cátodo en un volumen de 250 ml aproximadamente, y su agitación es asegurada mediante un agitador constituido por un tubo de vidrio cuya extremidad inferior tiene forma helicoidal, mientras que su otro extremo está fijado al eje de una pequeña turbina movida por aire comprimido. El aparato se complementa mediante un termómetro.-

En dicho aparato modificado se utilizaron diafragmas de papel pergamino y de porcelana, cuya preparación y tratamiento, respectivamente, se describirán en el capítulo siguiente.-

A fin de facilitar la comprensión del referido aparato, se ha representado al mismo en forma esquemática en la figura 2.-

El aparato utilizado para llevar a la práctica el método de Lurie y Ginsburg (11), fué el mismo preconizado por di-



chos autores.-

El mismo comprende simplemente un cátodo de platino, cuyas dimensiones y características ya han sido descritas, sobre el cual se dispone una lámina metálica, a modo de ánodo, del metal correspondiente. Dicha lámina está doblada en ángulo recto, y en su parte horizontal está provista de un orificio a través del cual pasa la prolongación filiforme del cátodo; mientras que su rama vertical se extiende por el espacio interior delimitado por las paredes de dicho cátodo.-

Además, a fin de asegurar un contacto perfecto, el cátodo y el ánodo están ligados estrechamente mediante alambre de cobre.-

El aparato precedentemente descrito, se encuentra representado en forma esquemática en la figura 3.-

-----o-----

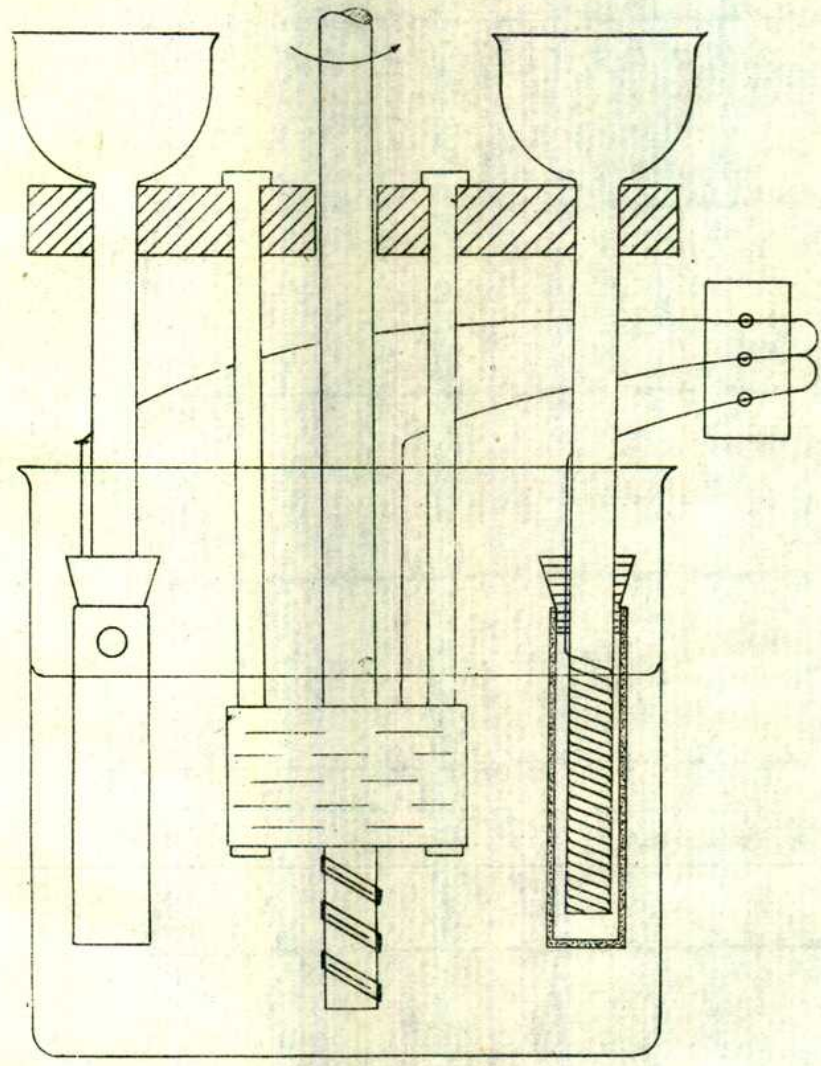
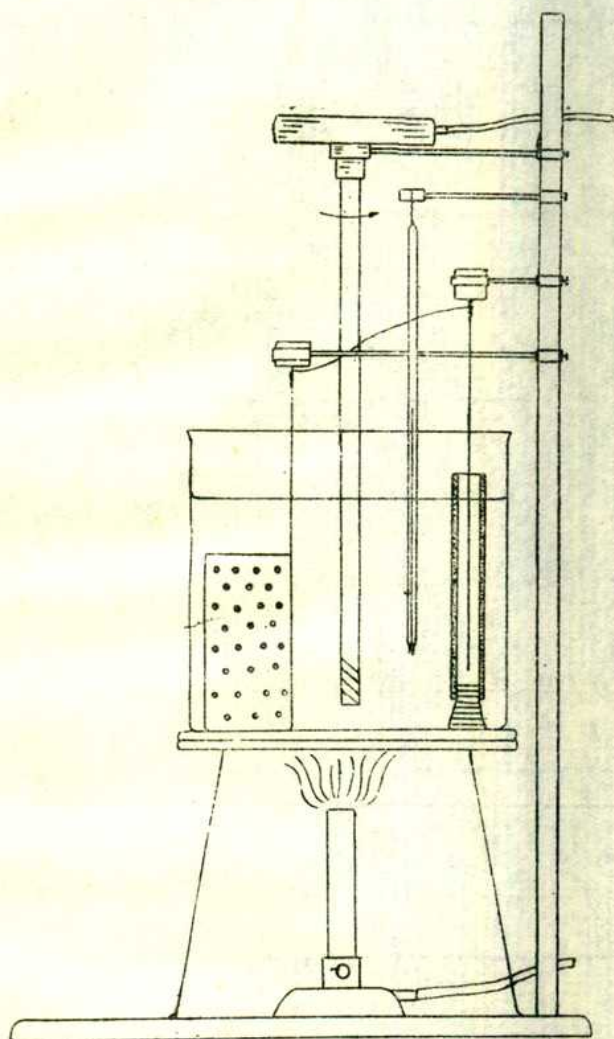
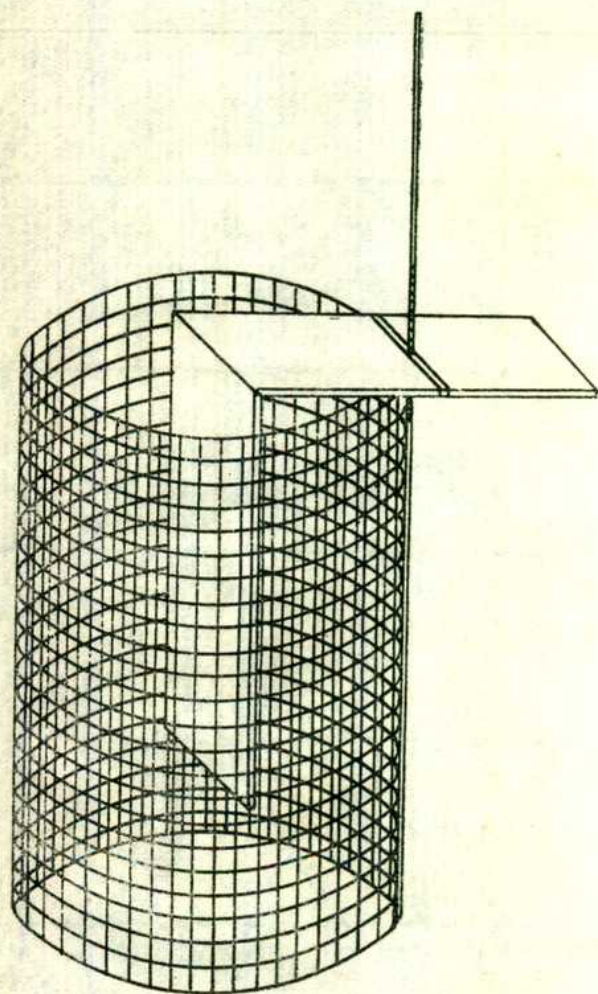


FIGURA 1



**FIGURA 2**



**FIGURA 3**



#### IV) PARTE EXPERIMENTAL:

Previamente a los ensayos correspondientes, se sometió al diafragma de porcelana a un tratamiento con ácido clorhídrico, de acuerdo con lo indicado por Clarke, Wooten y Luke (10).-

Para ello se sumergió el cilindro de porcelana en ácido clorhídrico hirviendo por espacio de 10 minutos; después de lo cual, se lo trató con una solución constituida por ácido nítrico y ácido tartárico (40 ml de ácido nítrico concentrado más 20 gr de ácido tartárico disueltos en 360 ml de agua) a ebullición por espacio de otros 10 minutos.-

Luego de esto, se volvió a someter al diafragma al tratamiento clorhídrico precedentemente indicado; y finalmente, se lo lavó muy cuidadosamente con agua destilada caliente hasta eliminar todo vestigio de cloruro.-

Por otra parte se preparó un diafragma de papel pergamino, para lo cual se formó un cilindro con papel de filtro (tipo filtración lenta) yuxtaponiendo tres hojas de este último a fin de dar un espesor adecuado a dicho diafragma, y uniendo sus extremos entre sí mediante un medio adhesivo adecuado.-

A continuación, se preparó una solución acuosa de ácido sulfúrico al medio en volumen, sumergiendo al cilindro de papel en dicha solución por 2 ó 3 segundos, y retirándolo luego.-

Se lavó seguidamente al referido cilindro de papel así tratado, con agua destilada que contenía unos pocos mililitros de amoníaco, hasta la completa eliminación del ácido sulfúrico; después de lo cual, se dejó secar a temperatura ambiente.-

Preparados los diafragmas en la forma precedentemente descripta, se obturó uno de los extremos abiertos de los mismos mediante un tapón de goma, en forma hermética, a los efectos de que dichos cilindros pudieran contener la solución del anolito correspondiente.-

Se efectuaron tres series de experimentos, dos de ellas utilizando el aparato modificado de Clarke, Wooten y Luke, como así también los lineamientos de su técnica, y la tercera de acuerdo con el método y aparato de Lurie y Ginsburg.-

En las tres series, se prepararon las soluciones de electrólitos, de acuerdo con la técnica indicada por Sand (12).-

A continuación se indican las condiciones operativas y resultados obtenidos en los experimentos efectuados:

1.- Separación de pequeñas cantidades de plata en presencia de grandes cantidades de plomo, y pequeñas de cobre y bismuto en solución de ácido nítrico.-

En este caso, la cantidad de ácido nítrico debe ser siempre suficiente para impedir la formación de sales básicas de bismuto.-

a.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$Pb(NO_3)_2$	correspondiente a 10 gr de Pb:	15,985 gr
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	" " 30 mg "	Cu: 0,114 gr
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	" " 20 mg "	Bi: 0,046 gr
$AgNO_3$	" " 4 mg "	Ag: 0,0062 gr
$HNO_3$ (d: 1,42):	9 mililitros	

La solución de las citadas sales y ácido, se llevó a un volumen de 250 ml en un matraz aforado, con agua destilada.-

Anolito:

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	correspondiente a 1 gr de Cu:	3,80 gr
$HNO_3$ (d: 1,42):	0,05 ml	

Se llevó a un volumen de 50 ml con agua destilada

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se calentaron en forma independiente las soluciones del catolito y anolito, respectivamente, hasta una temperatura de aproximadamente  $60^{\circ}C$ ; después de lo cual se introdujo el catolito en la celda electrolítica (vaso de precipitados de 400 ml), y el anolito en el diafragma cilíndrico de papel pergamino, el cual, inmediatamente fué introducido en el seno de la solución del catolito precedentemente citada.-

A continuación se introdujeron el cátodo y

el ánodo, interconectados entre sí mediante un alambre de cobre, en las soluciones del catolito y anolito, respectivamente. Dichos electrodos fueron previamente lavados con agua destilada a ebullición, alcohol, y éter, luego secados; y el cátodo fué pesado en una balanza de precisión.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Una vez dispuestos los electrodos en la celda electrolítica, y fijados mediante pinzas adecuadas, se puso en marcha el agitador, calentando al mismo tiempo el electrolito en forma suave, cuidando que la temperatura se mantuviera en todo el transcurso de la experiencia entre 60° y 65°C.-

Se observó una rápida formación de un depósito de plata metálica sobre el cátodo, y luego de aproximadamente 25 minutos, se sumergió algunos milímetros más al cátodo en la solución del catolito, a los efectos de observar si aún se producía deposición de plata.-

Se mantuvo al cátodo en esta posición por espacio de 10 minutos más, y al no observar ningún nuevo depósito de plata, se detuvo al agitador, y se desconectó al cátodo, retirándolo cuidadosamente de la celda electrolítica.-

Luego, se procedió a lavar al mismo, con pequeñas porciones de agua destilada, alcohol, y éter, y finalmente se lo secó en estufa, pesándolo a continuación.-

Peso del cátodo más plata: 16,8589 gr.

" de la plata depositada: 0,0039 gr.

Valor teórico: 0,004 gr.

% de plata depositada: 97,5 %

a<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana en sustitución del diafragma de papel pergamino.-

Al cabo de 1 hora, no se observó ningún depósito en el cátodo.-

a<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	correspondiente a 10 gr de Pb:	15,985 gr
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	" " 30 mg "	Cu: 0,114 gr
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	" " 20 mg "	Bi: 0,046 gr
AgNO <sub>3</sub>	" " 4 mg "	Ag: 0,0062 gr

$\text{HNO}_3$  (d: 1,42): 10 mililitros

El volumen del electrolito fué llevado a 200 ml en un matraz aforado, con agua destilada.-

A continuación se calentó dicha solución a una temperatura de  $85^\circ\text{C}$  aproximadamente, luego de lo cual se vertió la misma en la celda electrolítica, y posteriormente se introdujeron en el seno de dicha solución, los electrodos debidamente ligados entre sí en la forma indicada en el dibujo correspondiente (cátodo: tela de platino; ánodo: lámina de cobre).-

Previamente, los electrodos fueron lavados con agua a ebullición, alcohol y éter; pesándose al cátodo en una balanza de precisión.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Se elevó la temperatura a  $90^\circ\text{C}$ , manteniéndola en este valor durante todo el transcurso de la experiencia.-

Al cabo de 70 minutos, no se observó más deposición de plata sobre el cátodo; depósito que por otra parte se formó muy lentamente.-

Se retiraron los electrodos de la solución de electrolito, colocándolos durante 5 minutos en un vaso de precipitados conteniendo 250 ml de agua destilada caliente.-

Luego se desconectaron los electrodos, y se lavó al cátodo con alcohol puro; después de lo cual fué secado en estufa a  $120^\circ\text{C}$ , y posteriormente pesado.-

Peso del cátodo más plata: 16,8586 gr

" de la plata depositada: 0,0036 gr

Valor teórico: 0,004 gr.

% de plata depositada: 90 %

b.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  correspondiente a 10 gr de Pb: 15,985 gr.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  " " 30 mg " Cu: 0,114 gr

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  " " 20 mg " Bi: 0,046 gr

$\text{AgNO}_3$  " " 6 mg " Ag: 0,0094 gr

$\text{HNO}_3$  (d: 1,42): 9 mililitros

Se llevó a un volumen de 250 ml con agua destilada.

Anolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 1 gr de Cu: 3,80 gr

$\text{HNO}_3$  (d: 1,42): 0,05 ml

Se llevó a un volumen de 50 ml con agua destilada

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se operó en la misma forma indicada en a.-, finalizando la electrólisis al cabo de 40 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 60° - 65°C

Peso del cátodo más plata: 16,861 gr

" de la plata depositada: 0,006 gr

Valor teórico: 0,006 gr

% de plata depositada: 100 %

b<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana.-

Luego de electrolizar durante 90 minutos, no se observó ningún depósito sobre el cátodo, aún elevando la temperatura a 80°C y aumentando las revoluciones del agitador.-

b<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  correspondiente a 10 gr de Pb: 15,985 gr

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  " " 30 mg " Cu: 0,114 gr

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  " " 20 mg " Bi: 0,046 gr

$\text{AgNO}_3$  " " 6 mg " Ag: 0,0094 gr

$\text{HNO}_3$  (d: 1,42): 10 mililitros

Se llevó el volumen del electrolito a 200 ml en un matraz aforado, con agua destilada.

Se calentó la solución hasta una temperatura de 85°C aproximadamente, en la misma celda electrolítica (vaso de precipitados), y luego se introdujeron en la misma los electrodos debidamente ligados entre sí mediante un alambre de cobre, tal como se ha indicado precedentemente.-



Previamente a esta operación, los electrodos fueron lavados con agua a ebullición, alcohol y éter; secándolos a continuación, y posteriormente se pesó el cátodo en una balanza de precisión:-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Una vez dispuestos los electrodos en la celda electrolítica, se elevó la temperatura de la solución de electrolito hasta 90°C, manteniéndola durante el transcurso de la electrólisis.

Transcurridos 90 minutos no se observó más deposición de plata sobre el cátodo, debiéndose destacar que se notó una pequeña cementación de dicho elemento sobre el ánodo.-

Se retiraron los electrodos, y se los colocó en un vaso de precipitados conteniendo agua destilada caliente durante 6 minutos; después de lo cual se los desconectó, y se lavó el cátodo con alcohol puro, secándolo a continuación en estufa a 110°C. Finalmente se pesó el cátodo.

Peso del cátodo más plata: 16,8602 gr

" de la plata depositada: 0,0052 gr

Valor teórico: 0,006 gr

% de plata depositada: 86,6 %

Este valor es algo bajo debido al fenómeno de cementación anódica producido, y al que se ha hecho referencia anteriormente.-

### c.- Método de Clarke, Wooten y Luke.

Catolito:

Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	correspondiente a 10 gr de Pb:	15,985 gr
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	" " 30 mg "	Cu: 0,114 gr
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	" " 20 mg "	Bi: 0,046 gr
AgNO <sub>3</sub>	" " 8 mg "	Ag: 0,0125 gr
HNO <sub>3</sub> (d: 1,42): 9 mililitros		

La solución del catolito se llevó a un volumen de 250 ml con agua destilada, en un matraz aforado.

Anolito:

Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	correspondiente a 1 gr de Cu:	3,80 gr
HNO <sub>3</sub> (d: 1,42): 0,05 ml		

Se llevó a un volumen de 50 ml con agua destilada.

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se procedió exactamente con la misma metodología indicada para los ensayos a.- y b.-, efectuándose la electrólisis durante 45 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 65°C

Peso del cátodo más plata: 16,8629 gr

" de la plata depositada: 0,0079 gr

Valor teórico: 0,008 gr

% de plata depositada: 98,7 %

c<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana.-

Se electrolizó durante 70 minutos, elevando la temperatura a 75°C, no observándose ningún depósito de plata en el cátodo.-

c<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> correspondiente a 10 gr de Pb: 15,985 gr

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O " " 30 mg " Cu: 0,114 gr

Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O " " 20 mg " Bi: 0,046 gr

AgNO<sub>3</sub> " " 8 mg " Ag: 0,0125 gr

HNO<sub>3</sub> (d: 1,42): 10 mililitros

Se llevó el volumen del electrolito a 200 ml con agua destilada, en un matraz aforado.

Cátodo: Tela de platino

Anodo: lámina de cobre

Se procedió con idéntica técnica a la utilizada en los ensayos a<sub>2</sub>.- y b<sub>2</sub>.-, efectuándose la electrólisis durante 120 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más plata: 16,8614 gr

" de la plata depositada: 0,0064 gr

Valor teórico: 0,008 gr

% de plata depositada: 80 %

El valor obtenido es más bajo aún que el observado en el ensayo b<sub>2</sub>.-, dado que se produjo una cementación de plata en el ánodo mayor que la correspondiente a este último ensayo.-

2.- Separación de pequeñas cantidades de plata de grandes cantidades de hierro y cobre y pequeñas cantidades de níquel y cinc, en soluciones de ácido sulfúrico.-

En esta serie de ensayos, el hierro debe encontrarse en estado ferroso, lo cual se aseguró por el agregado de sulfato de hidrazina.-

a.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

FeSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	correspondiente a 5 gr de Fe:	21,667 gr
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	" " 5 gr " Cu:	19,640 gr
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	" " 10 mg " Ni:	0,045 gr
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	" " 50 mg " Zn:	0,137 gr
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" " 2 mg " Ag:	0,0057 gr

Sulfato de hidrazina: 0,4 gr  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentrado): 10 mililitros

Se llevó a un volumen de 300 mililitros con agua destilada, en un matraz aforado.-

Anolito:

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 2,5 gr de Cu: 9,820 gr  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentrado): 0,05 mililitro

Se llevó a un volumen de 50 mililitros con agua destilada.

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se procedió en lo que a técnica se refiere, en forma similar a la indicada para el ensayo la.-, efectuándose la electrólisis durante un período de 30 minutos, tiempo al cual no se observó más deposición de plata en el cátodo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 60°C

Peso del cátodo más plata: 16,8569 gr

" de la plata depositada: 0,0019 gr

Valor teórico: 0,002 gr

% de plata depositada: 95 %

a<sub>1</sub>.- Se prepararon las mismas soluciones de catolito y anolito, y se utilizó igual técnica que en el ensayo anterior, pero usando un diafragma de porcelana en sustitución del construido con papel pergamino.-

Luego de un período de 60 minutos, y a pesar de haber elevado la temperatura a 70°C, no se observó ninguna deposición de plata sobre el cátodo.-

a<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

FeSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	correspondiente a 5 gr de Fe:	21,667 gr
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	" " 5 gr "	Cu: 19,640 gr
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	" " 10 mg "	Ni: 0,045 gr
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	" " 50 mg "	Zn: 0,137 gr
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" " 2 mg "	Ag: 0,0057 gr

Sulfato de hidrazina: 0,4 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentrado): 12 mililitros

Se llevó la solución del electrolito a un volumen de 300 mililitros con agua destilada.-

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cobre

Se aplicó para efectuar la electrólisis, así como también en las operaciones anteriores y posteriores a la misma, idéntica técnica a la indicada en los ensayos la<sub>2</sub>.- y lb<sub>2</sub>.-. La electrólisis insumió 60 minutos para su completa finalización.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más plata: 16,8568 gr

" de la plata depositada: 0,0018 gr

Valor teórico: 0,002 gr

% de plata depositada: 90 %

b.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr  
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  " " 5 gr " Cu: 19,640 gr  
 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  " " 10 mg " Ni: 0,045 gr  
 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  " " 50 mg " Zn: 0,137 gr  
 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  " " 4 mg " Ag: 0,0114 gr  
Sulfato de hidrazina: 0,4 gr  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentrado): 12 mililitros

La solución del catolito se llevó a un volumen de 300 ml con agua destilada.

Anolito:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 2,5 gr de Cu: 9,820 gr  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentrado) : 0,05 ml

Se llevó a un volumen de 50 mililitros con agua destilada.

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino.

Se procedió en idéntica forma a la indicada en los correspondientes ensayos anteriores; efectuándose la electrólisis en un tiempo de 35 minutos, al cabo del cual no se observó más deposición de plata. Finalmente se pesó el cátodo, luego de lavarlo en la forma ya indicada.

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 60°C

Peso del cátodo más plata: 16,8589 gr

" de la plata depositada: 0,0039 gr

Valor teórico: 0,004 gr

% de plata depositada: 97,5 %

b<sub>1</sub>.- Al repetir el mismo ensayo anterior pero utilizando un diafragma de porcelana, no se observó ningún depósito de plata, luego de un período de 90 minutos. Temperatura: 70°C durante los 45 minutos finales.

b<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

FeSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	correspondiente a 5 gr de Fe:	21,667 gr
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	" " 5 gr "	Cu: 19,640 gr
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	" "10 mg "	Ni: 0,045 gr
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	" "50 mg "	Zn: 0,137 gr
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" 4 mg "	Ag: 0,0114 gr.

Sulfato de hidrazina: 0,4 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentrado): 12 mililitros.

La solución del electrolito fué llevada mediante dilución con agua destilada, hasta un volumen de 300 mililitros.-

Cátodo: Tela de platino.

Anodo: lámina de cobre

Se utilizó la misma técnica indicada en el ensayo la<sub>2</sub>.-, siendo necesarios 70 minutos para finalizar la electrólisis.-

Luego de desconectados los electrodos, y lavado y secado el cátodo, se pesó al mismo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos.

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más plata: 16,8586 gr

" de la plata depositada: 0,0036 gr

Valor teórico: 0,004 gr

% de plata depositada: 90 %

c.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

FeSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	correspondiente a 5 gr de Fe:	21,667 gr
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	" " 5 gr "	Cu: 19,640 gr
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	" "10 mg "	Ni: 0,045 gr
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	" "50 mg "	Zn: 0,137 gr
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "10 mg "	Ag: 0,0289 gr

Sulfato de hidrazina: 0,4 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentrado): 12 mililitros.

Se llevó a un volumen de 300 mililitros con agua destilada.

Anolito:

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 2,5 gr de Cu: 9,820 gr

$H_2SO_4$  (concentrado): 0,05 ml

Volumen de la solución: 50 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se aplicó la misma técnica indicada en el ensayo 1a.-. La electrólisis se completó en un período de 45 minutos; luego de lo cual se procedió a lavar el cátodo, secarlo y pesarlo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 60°C

Peso del cátodo más plata: 16,8649 gr

" de la plata depositada: 0,0099 gr

Valor teórico: 0,010 gr

% de plata depositada: 99 %

c<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior pero utilizando un diafragma de porcelana.

No se observó deposición de plata sobre el cátodo luego de un período de 90 minutos.-

c<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	correspondiente a 5 gr de Fe:	21,667 gr
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	" " 5 gr	" Cu: 19,640 gr
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	" " 10 mg	" Ni: 0,045 gr
$ZnSO_4 \cdot H_2O$	" " 50 mg	" Zn: 0,137 gr
$Ag_2SO_4$	" " 10 mg	" Ag: 0,0289 gr

Sulfato de hidrazina: 0,4 gr

$H_2SO_4$  (concentrado): 12 mililitros

La solución del electrolito se llevó a un volumen de 300 ml con agua destilada.

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cobre

Se aplicó la técnica descrita en el ensayo la<sub>2</sub>.-, efectuándose la electrólisis en forma completa en un período de 90 minutos.-

Después de desconectar los electrodos, lavar al cátodo y secarlo en estufa, se pesó a este último.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más plata: 16,863 gr

" de la plata depositada: 0,008 gr

Valor teórico: 0,010 gr

% de plata depositada: 80 %

El valor obtenido es algo bajo, debido a que se produjo cementación de plata en el ánodo.-

### 3.- Determinación de pequeñas cantidades de cobre en grandes cantidades de hierro.-

Durante mucho tiempo se consideró imposible la separación de pequeñas cantidades de cobre de grandes cantidades de hierro. Sin embargo, tal separación es posible efectuarla mediante la aplicación de electrólisis interna, que permite mantener al hierro en estado ferroso en el electrolito.-

La solución de este último debe contener suficiente cantidad de ácido sulfúrico para que permanezca clara, empleándose una pequeña cantidad de sulfato de hidrazina como reductor, para impedir la oxidación de los iones ferrosos a férricos.-

#### a.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito;

$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  " " 2 mg " Cu: 0,0078 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %): 5 mililitros

Se llevó la solución del catolito a un volumen de 300 mililitros, con agua destilada.-

Anolito:

$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 2,5 gr de Fe: 10,833 gr.

Sulfato de hidrazina: 0,1 gr

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%): 1,5 mililitros



Se diluyó hasta un volumen de 50 mililitros con agua destilada.

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de hierro de 2 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se procedió en forma análoga a la indicada para el ensayo la.-, efectuándose la electrólisis durante un período de 30 minutos hasta su total terminación.-

Luego de desconectar el cátodo, lavarlo y secarlo en estufa en la forma ya indicada, se pesó al mismo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°0

Peso del cátodo más cobre: 16,8569 gr

" " cobre depositado: 0,0019 gr

Valor teórico: 0,002 gr

% de cobre depositado: 95 %

a<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana. No se observó ninguna deposición de cobre después de transcurridos 60 minutos y haber elevado la temperatura de la solución de electrolito a 80°0 durante los 30 minutos finales de la experiencia.

a<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O " " 2 mg " Cu: 0,0078 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gramos

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %): 5 mililitros.

Se llevó la solución del electrolito hasta un volumen de 200 mililitros con agua destilada.-

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de hierro

Se procedió de acuerdo con la técnica indicada en la<sub>2</sub>.- y lb<sub>2</sub>.-, electrolizando por espacio de 60 minutos hasta completar la deposición del cobre.-

La temperatura de la solución del electrolito fué durante todo el transcurso de la operación de 90°C.

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8569 gr

" del cobre depositado: 0,0019 gr

Valor teórico: 0,002 gr

% de cobre depositado: 95 %

b.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  " " 4 mg " Cu: 0,0156 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%): 3 mililitros

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anolito:

$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 2,5 gr de Fe: 10,833 gr

Sulfato de hidrazina: 0,1 gr

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%): 1,5 mililitros

Volumen de la solución: 50 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de hierro de 2 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se procedió en forma análoga a la indicada en la.-, efectuándose la electrólisis hasta la total deposición del cobre, durante 35 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8589 gr

Peso del cobre depositado: 0,0039 gr

Valor teórico : 0,004 gr

% de cobre depositado: 97,5 %

b<sub>1</sub>.- Se repitió el mismo ensayo anterior pero utilizando un diafragma de porcelana en sustitución del diafragma de papel pergamino empleado precedentemente.-

Después de un período de 60 minutos, no se observó ningún depósito de cobre sobre el cátodo, a pesar de haber elevado la temperatura de la solución del electrolito a 80°C y aumentado el número de revoluciones del agitador.-

b<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O " " 4 mg " Cu: 0,0156 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %): 5 mililitros

Volumen de la solución: 200 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de hierro

Se aplicó la misma técnica utilizada en los ensayos la<sub>2</sub>.- y lb<sub>2</sub>.-, efectuándose la electrólisis durante un lapso de 70 minutos hasta la total deposición del cobre sobre el cátodo.-

Peso del cátodo: 16,855 : gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8587 gr

" " cobre depositado: 0,0037 gr

Valor teórico: 0,004 gr

% de cobre depositado: 92,5 %

c.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O " " 8 mg " Cu: 0,0357 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %): 3 mililitros

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anolito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 2,5 gr de Fe: 10,833 gr

Sulfato de hidrazina: 0,1 gr

$H_2SO_4$  (96 %): 1,5 mililitros  
Volumen de la solución: 50 mililitros  
Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de hierro de 2 mm de diámetro.

Cátodo:

Tela de platino

Se procedió en forma análoga a la indicada en la.-, efectuándose la electrólisis hasta la total deposición del cobre, durante 45 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8628 gr

" " cobre depositado: 0,0078 gr

Valor teórico: 0,008 gr

% de cobre depositado: 97,5 %

c<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior, utilizando un diafragma de porcelana en sustitución del de papel pergamino usado precedentemente.-

Luego de 75 minutos, a una temperatura de 80°C durante los 30 minutos finales, no se observó depósito alguno de cobre sobre el cátodo.-

c<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

$FeSO_4 \cdot 5H_2O$  correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  " " 8 mg " Cu: 0,0357 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

$H_2SO_4$  (96 %): 5 mililitros

Volumen de la solución: 200 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de hierro

Se utilizó la técnica indicada en los ensayos la<sub>2</sub>.- y lb<sub>2</sub>.-, electrolizándose durante 90 minutos. Se observó una débil cementación de cobre en el ánodo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8622 gr

" " cobre depositado: 0,0072 gr

Valor teórico: 0,008 gr

% de cobre depositado: 90 %

d.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  " "16 mg " Cu: 0,0628 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %): 3 mililitros

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anolito:

$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 2,5 gr de Fe: 10,833 gr

Sulfato de hidrazina: 0,1 gr

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %): 1,5 mililitros

Volumen de la solución: 50 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de hierro de 2 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se procedió en forma análoga a los ensayos 3a, b, y c.-, electrolizando durante un período de 50 minutos para asegurar la completa deposición del cobre.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8708 gr

" " cobre depositado: 0,0158 gr

Valor teórico: 0,016 gr

% de cobre depositado: 98,7 %

d<sub>1</sub>.- Al repetir el mismo ensayo anterior pero utilizando un diafragma de porcelana, no se observó ningún depósito de cobre después de un período de 90 minutos.-

d<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O " "16 mg " Cu: 0,0628 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %): 5 mililitros

Volumen de la solución: 200 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de hierro

Se procedió en forma análoga a la descrita en relación con los ensayos la<sub>2</sub>.- y lb<sub>2</sub>.-, efectuándose la electrólisis durante un período de 120 minutos, observándose una pronunciada cementación de cobre en el ánodo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8686 gr

" " cobre depositado: 0,0136 gr

Valor teórico: 0,016 gr

% de cobre depositado: 85 %.

e.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O " "30 mg " Cu: 0,1178 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %): 3 mililitros

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anolito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 2,5 gr de Fe: 10,833 gr

Sulfato de hidrazina: 0,1 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %): 1,5 mililitros

Volumen de la solución: 50 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de hierro de 2 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se procedió de acuerdo con la técnica descrita en los ensayos 3a, b, y c.-, electrolizando por un período de 70 minutos a fin de asegurar la total deposición del cobre.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo más cobre: 16,8841 gr

" " cobre depositado: 0,0291 gr

Valor teórico: 0,030 gr

% de cobre depositado: 97 %

e<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior, reemplazando el diafragma de papel pergamino por uno de porcelana. Las soluciones de catolito y anolito, eran exactamente iguales en su composición, a las del caso precedente.-

Luego de electrolizar durante 100 minutos, elevando la temperatura a 90°C en el transcurso de los 40 minutos finales de la experiencia, no se observó ningún depósito de cobre sobre el cátodo.-

e<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O correspondiente a 5 gr de Fe: 21,667 gr

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O " "30 mg " Cu: 0,1178 gr

Sulfato de hidrazina: 0,2 gr

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %): 5 mililitros

Volumen de la solución: 200 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de hierro

La experiencia se realizó en forma análoga a la indicada en los ensayos 3a<sub>2</sub>.- y 3b<sub>2</sub>.-, efectuándose la electrólisis durante 150 minutos, tiempo al cual no se observó más deposición de cobre sobre el cátodo.-

Se notó una pronunciada cementación sobre el ánodo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más cobre: 16,879 gr

Peso del cobre depositado: 0,024 gr

Valor teórico: 0,030 gr

% de cobre depositado: 80 %

4.- Separación de pequeñas cantidades de plata de pequeñas cantidades de cobre en solución amoniacal.

Dado que los complejos cupriaminos interfieren con la plata y con el cobre, debido a la formación de los correspondientes complejos cuproaminos, es necesario que todo el cobre presente en el catolito se encuentre en estado cuproso.-

En el anolito, se ha encontrado sin embargo, que el desarrollo de las resistencias de transfusión pueden evitarse únicamente utilizando soluciones cúpricas en presencia de sales amónicas.-

a.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 20 mg de Cu: 0,076 gr

$\text{AgNO}_3$  " " 2 mg " Ag: 0,0031 gr

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 7 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 9 mililitros

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 50 mg de Cu: 0,190 gr

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ : 1 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 1,5 mililitros.

Volumen de la solución: 50 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Previamente a la electrólisis, se calentó la solución del catolito hasta su decoloración; luego de lo cual se aplicó la misma técnica indicada precedentemente para los ensayos análogos.-



Se electrolizó por un período de 30 minutos, hasta completar la deposición de la plata. A continuación se retiraron los electrodos de la celda electrolítica, se los desconectó, y se lavó al cátodo con agua y alcohol. Finalmente se lo secó en estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  y se pesó al mismo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura:  $70^{\circ}\text{C}$

Peso del cátodo más plata: 16,8569 gr

" de la plata depositada: 0,0019 gr

Valor teórico: 0,002 gr

% de plata depositada: 95 %

a<sub>1</sub>.- Se repitió la experiencia anterior utilizando un diafragma de porcelana en sustitución del diafragma de papel pergamino, luego de un período de 60 minutos, no se observó ninguna deposición de plata sobre el cátodo.-

a<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 20 mg de Cu: 0,076 gr

$\text{AgNO}_3$  " " 2 mg " Ag: 0,0031 gr

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 7 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 9 mililitros

Volumen de la solución: 200 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cobre

Se agregó una pequeña cantidad de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para impedir el posible desarrollo de resistencias de transfusión; luego de lo cual, se calentó la solución hasta su decoloración.-

Luego se procedió en la forma indicada en los correspondientes ensayos anteriormente descriptos, electrolizándose por un período de 40 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura:  $90^{\circ}\text{C}$

Peso del cátodo más plata: 16,8569 gr

" de la plata depositada: 0,0019 gr

Valor teórico: 0,002 gr

% de plata depositada: 95 %

b.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 20 mg de Cu: 0,076 gr

$\text{AgNO}_3$  " " 5 mg " Ag: 0,0078 gr

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 7 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 9 mililitros

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 50 mg de Cu: 0,190 gr

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ : 1 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 1,5 mililitros

Volumen de la solución: 50 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se efectuó un calentamiento previo de la solución del catolito, hasta que la misma se tornó incolora.

A continuación, se aplicó la misma técnica utilizada en el ensayo 4 a.-, electrolizándose por un período de 35 minutos hasta completar la deposición de plata sobre el cátodo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo más plata: 16,8599 gr

" de la plata depositada: 0,0049 gr

Valor teórico: 0,005 gr

% de plata depositada: 98 %

b<sub>1</sub>.- Se repitió el mismo ensayo anterior, utilizando un diafragma de porcelana en sustitución del construido con papel pergamino.

Luego de un período de 60 minutos, no se observó ningún depósito metálico sobre el cátodo.-

b<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 20 mg de Cu: 0,076 gr  
 $\text{AgNO}_3$  " " 5 mg: " Ag: 0,0078 gr  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 7 gr  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88) : 9 mililitros

Volumen de la solución: 200 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cobre

A fin de evitar el posible desarrollo de resistencias de transfusión se agregó a la solución de electrolito una pequeña cantidad de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .- A continuación, se calentó dicha solución hasta su decoloración; luego de lo cual, se efectuó la electrólisis en la misma forma indicada en el ensayo 4 a<sub>2</sub>.-. La electrólisis insumió un tiempo de 45 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más plata: 16,8599 gr

" de la plata depositada: 0,0049 gr

Valor teórico: 0,005 gr

% de plata depositada: 98 %

c.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 20 mg de Cu : 0,076 gr  
 $\text{AgNO}_3$  " " 10 mg de Ag: 0,0156 gr  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 7 gr  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 9 mililitros

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anolito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 50 mg de Cu: 0,190 gr  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : 1gr.  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 1,5 mililitros.

Volumen de la solución: 50 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Alambre de cobre de 1,5 mm de diámetro

Cátodo:

Tela de platino

Se calentó previamente la solución del cátodo, hasta su total decoloración; y a continuación se procedió con la técnica ya indicada en los ensayos análogos anteriores; efectuándose la electrólisis durante un período de 60 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo más plata: 16,8649 gr

" de la plata depositada: 0,0099 gr

Valor teórico: 0,010 gr

% de plata depositada: 99 %

c<sub>1</sub>.- Al repetir el mismo ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana, no se obtuvo ningún depósito luego de un período de 90 minutos.-

c<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 20 mg de Cu: 0,076 gr

$\text{AgNO}_3$  " " 10 mg " Ag: 0,0156 gr

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 7 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 9 mililitros

Volumen de la solución: 200 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cobre

Se agregaron algunos miligramos de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a la solución de electrólito, a fin de evitar la posible formación de resistencias de transfusión.-

Luego se calentó la referida solución hasta su decoloramiento; y a continuación se procedió según la técnica ya descripta para los ensayos análogos anteriores. Al cabo de 90 minutos,

la deposición de plata sobre el cátodo quedó finalizada.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo más plata: 16,8644 gr

" de la plata depositada: 0,0094 gr

Valor teórico: 0,010 gr

% de plata depositada: 94 %

5.- Determinación de pequeñas cantidades de cadmio en presencia de grandes cantidades de cinc.-

E.M. Collin encontró que para separar indicios de cadmio de mucho cinc, mediante la electrólisis interna, el pH de la solución debe hallarse entre 4,5 y 5,5. Esto puede ser logrado con facilidad agregando solución de acetato de sodio y unas gotas de ácido sulfúrico. Dicho valor de pH puede ser verificado con anaranjado de metilo, que vira entre 4,5 y 5. Es conveniente trabajar a una temperatura de 70°C aproximadamente.-

Otros investigadores que posteriormente trataron de repetir los experimentos de miss Collin, encontraron ciertas dificultades dado que dicha autora no indicaba exactamente la composición del anólito que utilizaba.-

Se suponía que las dificultades obedecían a la aparición de resistencias de transferencia en los ánodos de cinc, a causa probablemente, de la formación de sales básicas.-

J.G.Fife obtuvo resultados satisfactorios utilizando soluciones de cloruros que contenían una considerable cantidad de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en la que no se originan resistencias de transfusión. Sin embargo se ha encontrado que la concentración del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no debe exceder de un determinado límite.-

De acuerdo con ello, una solución al 20 %, sólo permite obtener resultados bajos, pues el depósito de cadmio debe estar impedido, evidentemente, por la formación de complejos. La presencia de sulfatos en el católito no parece tener efecto alguno, pues se han logrado buenos resultados con 10 gr. de sal de Glauber por 300 cc.-

a.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Católito:

$ZnCl_2$  correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

$CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  " " 2 mg " Cd: 0,004 gr

$NH_4Cl$ : 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml.

HCl al 2 %: dos gotas

Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml.

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anódlito:

$ZnCl_2$  correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

$NH_4Cl$ : 10 gr

Volumen de la solución: 100 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Se utilizó la técnica indicada para los ensayos análogos precedentemente descritos, efectuándose la electrólisis durante 30 minutos.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo más cadmio: 16,8569 gr

" " cadmio depositado: 0,0019 gr

Valor teórico: 0,002 gr

% de cadmio depositado: 95 %

a<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana. Luego de un período de 60 minutos, no se observó ningún depósito de cadmio sobre el cátodo.-

a<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

$ZnCl_2$  correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

$CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  " " 2 mg " Cd: 0,004 gr

$NH_4Cl$ : 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml  
HCl al 2 %: dos gotas  
Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml  
Volumen de la solución: 300 mililitros  
Cátodo : Tela de platino  
Anodo: Lámina de cinc.

Se aplicó la misma técnica utilizada en los ensayos análogos, electrolizando por un período de 45 minutos hasta que no se observó más deposición de Cd sobre el cátodo.-

Peso del cátodo: 16,855 gramos  
Temperatura: 90°C  
Peso del cátodo más cadmio: 16,8569 gr  
" " cadmio depositado: 0,0019 gr  
Valor teórico: 0,002 gr  
% de cadmio depositado: 95 %

b.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Católito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr  
CdCl<sub>2</sub>·2½H<sub>2</sub>O " " 5 mg " Cd: 0,010 gr  
NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml  
HCl al 2 %: dos gotas  
Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anódlito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr  
NH<sub>4</sub>Cl: 10 gr

Volumen de la solución: 100 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Tiempo de electrólisis: 35 minutos

Temperatura: 70°C  
Peso del cátodo: 16,855 gramos  
" " " más cadmio: 16,8599 gr  
" " cadmio depositado: 0,0049 gr  
Valor teórico: 0,005 gr  
% de cadmio depositado: 98 %

b<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana. No se obtuvo ningún depósito sobre el cátodo, luego de un período de 70 minutos.-

b<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr  
CdCl<sub>2</sub>·2½H<sub>2</sub>O " " 5 mg " Cd: 0,010 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml

HCl al 2 %: dos gotas

Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Cátodo : Tela de platino

Anodo: Lámina de cinc

Tiempo de la electrólisis: 45 minutos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más cadmio: 16,8599 gr

" " cadmio depositado: 0,0049 gr

Valor teórico: 0,005 gr

% de cadmio depositado: 98 %

c.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catódito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

CdCl<sub>2</sub>·2½H<sub>2</sub>O " " 10 mg " Cd: 0,020 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml

HCl al 2 %: dos gotas



Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml  
Volumen de la solución: 300 ml

Anódlito:

$ZnCl_2$  correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

$NH_4Cl$ : 10gr

Volumen de la solución: 100 ml

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Tiempo de la electrólisis:

40 minutos

Temperatura:

70°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más cadmio: 16,8649 gr

" " cadmio depositado: 0,0099 gr

Valor teórico: 0,010 gr

% de cadmio depositado: 99 %

c<sub>1</sub>.- Al repetir el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana, no se observó depósito alguno de cadmio sobre el cátodo, después de un período de 80 minutos, a una temperatura de 80°C.

c<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

$ZnCl_2$  correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

$CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  " "10 mg " Cd: 0,020 gr

$NH_4Cl$ : 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml

HCl al 2 %: dos gotas

Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cinc.

Tiempo de la electrólisis: 55 minutos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más cadmio: 16,8647 gr

" " cadmio depositado: 0,0097 gr

Valor teórico: 0,010 gr

% de cadmio depositado: 97 %

d. - Método de Clarke, Wooten y Luke:

Católito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

CdCl<sub>2</sub>·2½H<sub>2</sub>O " "20 mg " Cd: 0,0406 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml

HCl al 2 %: dos gotas

Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anódlito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 10 gr

Volumen de la solución: 100 mililitros

Diafragma:

Tiempo de la electrólisis: 45 minutos

Anodo:

Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Tiempo de la electrólisis:

45 minutos

Temperatura:

70°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más cadmio: 16,8748 gr

" " cadmio depositado: 0,0198 gr

Valor teórico: 0,020 gr

% de cadmio depositado: 99 %

d<sub>1</sub>.- Se repitió el ensayo anterior sustituyendo el diafragma de papel pergamino por uno de porcelana. Luego de un período de 90 minutos, y haber calentado las soluciones de católito y anólito durante los 45 minutos finales de la experiencia a 85°C no se observó depósito de cadmio sobre el cátodo.-

d<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr  
CdCl<sub>2</sub>·2½H<sub>2</sub>O " " "20 mg " Cd: 0,0406 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml

HCl al 2 %: dos gotas

Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cinc

Tiempo de la electrólisis: 70 minutos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

Peso del cátodo más cadmio: 16,8742 gr

" " cadmio depositado: 0,0192 gr

Valor teórico: 0,020 gr

% de cadmio depositado: 96 %

e.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Católito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

CdCl<sub>2</sub>·2½H<sub>2</sub>O " " "30 mg " Cd: 0,061 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml

HCl al 2 %: dos gotas

Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 10 gr

Volumen de la solución: 100 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Tiempo de la electrólisis: 55 minutos

Temperatura: 70°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más cadmio: 16,8848 gr

" " cadmio depositado: 0,0298 gr

Valor teórico: 0,030 gr

% de cadmio depositado: 99,33 %

e<sub>1</sub>.- Repitiendo el mismo ensayo anterior con un diafragma de porcelana, no se obtuvo ningún depósito de cadmio, luego de un período de 110 minutos.-

e<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

CaCl<sub>2</sub>·2½H<sub>2</sub>O " "30 mg " Cd: 0,061 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Solución de acetato de sodio al 5 %: 5 ml

HCl al 2 %: dos gotas

Solución de hidrato de hidrazina al 50 %: 0,5 ml

Volumen de la solución : 300 ml

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cinc

Tiempo de la electrólisis: 90 minutos

Temperatura: 90°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más cadmio: 16,884 gr

" " cadmio depositado: 0,029 gr

Valor teórico: 0,030 gr

% de cadmio depositado: 96,6 %

6.- Determinación de pequeñas cantidades de níquel en presencia de grandes cantidades de cinc.-

a.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Catódito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O " " 3 mg " Ni: 0,012 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O: 2 gr

NH<sub>4</sub>OH (d: 0,88): 50 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anódito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 10 gr

NH<sub>4</sub>OH (d: 0,88): 17 ml

Volumen de la solución: 100 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Tiempo de la electrólisis: 30 minutos

Temperatura: 65°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más níquel: 16,8579 gr

" " níquel depositado: 0,0029 gr

Valor teórico: 0,003 gr

% de níquel depositado: 96,66 %

a<sub>1</sub>. Se repitió el ensayo anterior utilizando un diafragma de porcelana. No se observó ningún depósito de níquel luego de un período de 60 minutos.-

a<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O " " 3 mg " Ni: 0,012 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O: 2 gr

NH<sub>4</sub>OH (d: 0,88): 60 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

En este método se ha agregado una mayor cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  que la indicada para Clarke, Wooten y Luke, a fin de compensar las pérdidas por evaporación debido a la mayor temperatura utilizada.-

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cinc

Tiempo de la electrólisis: 45 minutos

Temperatura:  $80^\circ\text{C}$

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más níquel: 16,8578 gr

" " níquel depositado: 0,0028 gr

Valor teórico: 0,003 gr

% de níquel depositado: 93,33 %

b.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Católito:

$\text{ZnCl}_2$  correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  " "10 mg " Ni: 0,0405 gr

$\text{NH}_4\text{Cl}$ : 30 gr

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 2 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 50 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anólito:

$\text{ZnCl}_2$  correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

$\text{NH}_4\text{Cl}$ : 10 gr

$\text{NH}_4\text{OH}$  (d: 0,88): 17 ml

Volumen de la solución: 100 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo:

Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Tiempo de la electrólisis:

40 minutos

Temperatura:

$65^\circ\text{C}$

Peso del cátodo: 16,855 gramos  
" " " más níquel: 16,8648 gr  
" " níquel depositado: 0,0098 gr  
Valor teórico: 0,010 gr  
% de níquel depositado: 98 %

b<sub>1</sub>.- Al repetir el ensayo anterior con un diafragma de porcelana, no se obtuvo depósito alguno de níquel sobre el cátodo.-

b<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr  
NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O " "10 mg " Ni: 0,0405 gr  
NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr  
Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O : 2 gr  
NH<sub>4</sub>OH (d: 0,88): 60 ml

Volumen de la solución: 300 ml

Cátodo: Tela de platino

Anodo: Lámina de cinc

Tiempo de la electrólisis: 60 minutos

Temperatura: 80°C

Peso del cátodo: 16,855 gr

" " " más níquel: 16,8645 gr

" " níquel depositado: 0,0095 gr

Valor teórico: 0,010 gr

% de níquel depositado: 95 %

c.- Método de Clarke, Wooten y Luke:

Católito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr  
NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O " "20 mg " Ni: 0,081 gr  
NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr  
Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O: 2 gr  
NH<sub>4</sub>OH (d: 0,88): 50 ml

Volumen de la solución: 300 mililitros

Anólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr  
NH<sub>4</sub>Cl: 10 gr  
NH<sub>4</sub>OH (d: 0,88): 17 ml

Volumen de la solución: 100 mililitros

Diafragma:

Papel pergamino

Anodo: Lámina de cinc

Cátodo:

Tela de platino

Tiempo de la electrólisis:

55 minutos

Temperatura:

65°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más níquel: 16,8745 gr

" " níquel depositado: 0,0195 gr

Valor teórico: 0,020 gr

% de níquel depositado: 97,5 %

c<sub>1</sub>.- Al repetir el ensayo anterior, utilizando un diafragma de porcelana; no se obtuvo ningún depósito catódico de níquel, luego de un período de 110 minutos.-

c<sub>2</sub>.- Método de Lurie y Ginsburg:

Electrólito:

ZnCl<sub>2</sub> correspondiente a 5 gr de Zn: 10,423 gr

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O " "20 mg " Ni: 0,081 gr

NH<sub>4</sub>Cl: 30 gr

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O: 2 gr

NH<sub>4</sub>OH (d: 0,88): 60 ml.

Volumen de la solución: 300 mililitros

Cátodo : Tela de platino

Anodo: Lámina de cinc

Tiempo de la electrólisis: 90 minutos

Temperatura: 80°C

Peso del cátodo: 16,855 gramos

" " " más níquel : 16,8735 gr

" " níquel depositado: 0,0185 gr

Valor teórico: 0,020 gr

% de níquel depositado: 92,5 %

Se observó cementación anódica de níquel.-



V).- CONCLUSIONES:

Se efectuó un estudio comparativo de los métodos de electrólisis interna de Clarke, Wooten y Luke, con agitación y diafragma, y Lurie y Ginsburg, sin agitación y sin diafragma, utilizando las muestras indicadas por Sand, haciendo uso de los aparatos diseñados por dichos autores, y habiéndose simplificado el correspondiente a Clarke, Wooten y Luke.-

Se estudió además la posibilidad de utilizar diafragmas de porcelana y de papel pergamino preparado con papel de filtro tratado con ácido sulfúrico; los primeros en sustitución de los de alundum utilizados por Clarke, Wooten y Luke.-

De las experiencias efectuadas puede manifestarse que:

1) El método de Clarke, Wooten y Luke tiene una mejor adaptabilidad para la separación de trazas de elementos en presencia de grandes cantidades de otros, una mayor exactitud, y mayor rapidez para efectuar la electrólisis, que el método de Lurie y Ginsburg.-

Este último, si bien tiene a su favor la mayor simplicidad del aparato a utilizar, sólo permite obtener valores comparables con los correspondientes al método de Clarke, Wooten y Luke, para cantidades de hasta 10 mg aproximadamente del metal que se desea separar, ya que para cantidades mayores, los valores obtenidos son inferiores debido a fenómenos de cementación anódica. Además, el tiempo necesario para efectuar la electrólisis, es aproximadamente el doble o mayor aún, del necesario en el método de Clarke, Wooten y Luke.-

2) Los diafragmas de papel pergamino preparado con papel de filtro tratado con ácido sulfúrico, dieron excelente resultado, demostrando poseer una porosidad conveniente para tal tipo de trabajos.-

3) Los diafragmas de porcelana fracasaron completamente en todas las experiencias efectuadas, no permitiendo obtener en ningún caso depósito catódico alguno, lo cual indica que tal material es excesivamente compacto, por lo que no puede ser utilizado en sustitución del alundum para este tipo de ensayos.-

VI).- BIBLIOGRAFIA :

- 1.- ULLGREN C., Z. anal. Chem., 7 , 442 (1868)
- 2.- HOLLARD A., Bull. Soc. Chim. de Paris, /3/ 29, 116 (1903)
- 3.- FRANÇOIS M., Ann. Chim., /9/ 12, 178 (1919); 31, 102 (1904)
- 4.- TUTUNDZIC, Z. anorg. allgem. Chem., 190, 59 (1930)
- 5.- SAND H.J.S., Analyst, 55, 309 (1930)
- 6.- COLLIN E.M., Analyst, 55, 312 (1930)
- 7.- " " " " 55, 495 (1930)
- 8.- " " " " 55, 680 (1930)
- 9.- " " " " 56, 90 (1931)
- 10.- CLARKE B.L., WOOTEN L.A. y LUKE C.L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 411 (1936)
- 11.- LURIE J.J. y GINSBURG L.B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 424 (1937)
- 12.- SAND H.J.S., "Electroquímica y Análisis Electroquímicos"- Traducción española (1951)
- 13.- HOLLARD y BERTIAUX, "Analyse des Metaux par Electrolyse"
- 14.- LINGANE J.J., "Electroanalytical Chemistry" (1953)
- 15.- I.R.A.M., Norma No.: 2117 "Métodos de análisis de plomo y óxidos de plomo".-
- 16.- WILLARD H.H., LYNNE L.M. y DEAN J.A., "Instrumental Methods of Analysis" - 2<sup>nd</sup> Edition (1953)

-----o-----  
