

BIBLIOTECA DEL ELECTRICISTA PRÁCTICO

ELECTROQUÍMICA



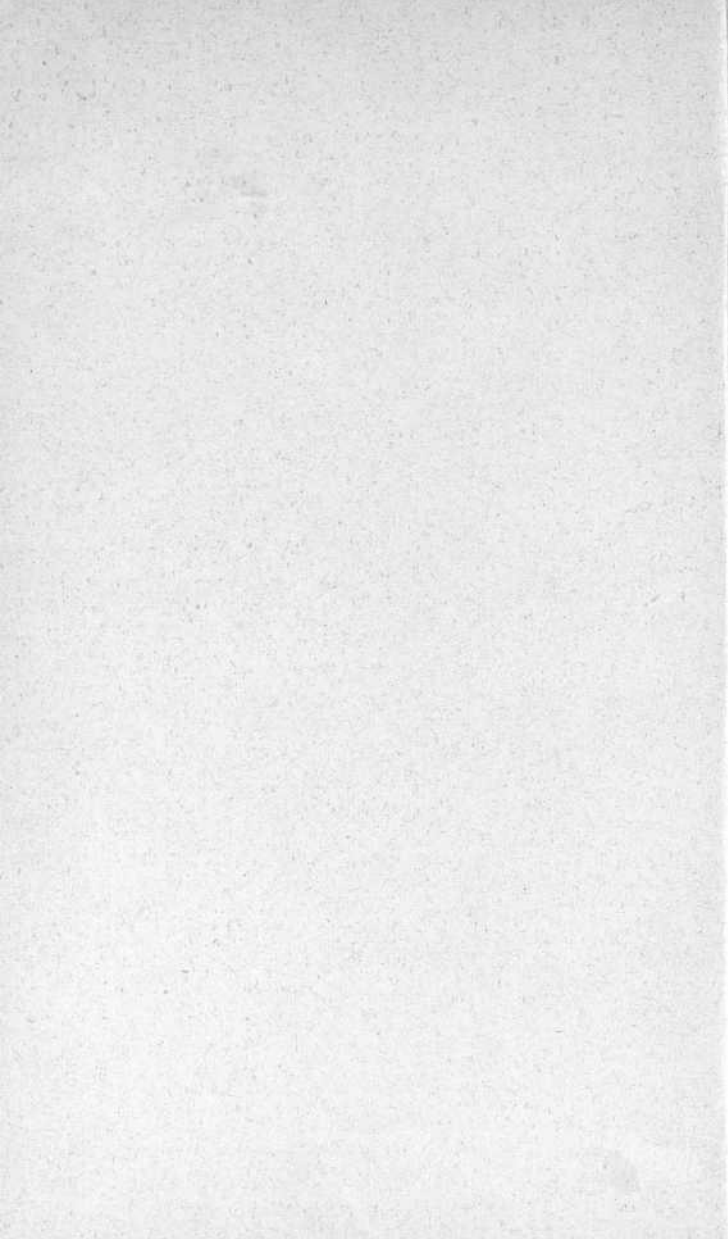
EDITOR 21 BARCELONA

S.G-11
7-56

B.P. de Soria



61112099
D-2 1039



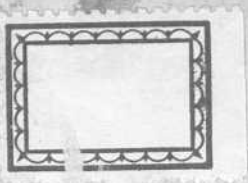


Li

ELECTROQUÍMICA



D-2
1039
112099



R. 9141

$\frac{16}{18}$

BIBLIOTECA DEL ELECTRICISTA PRÁCTICO

SERIE PRIMERA (Volúmenes 1 a 20)

PUBLICADA BAJO LA DIRECCIÓN

DE

D. RICARDO CARO Y ANCHÍA

LICENCIADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS, OFICIAL DE TELÉGRAFOS
Y PROFESOR DE ELECTROTECNIA Y TELEGRAFÍA EN LA
ESCUELA INDUSTRIAL DE TARRASA

TOMO XXI

ELECTROQUÍMICA

— POR —

D. Eugenio Ferrer Dalmau

Ingeniero químico.—Profesor de Química inorgánica, orgánica
y Metalurgia en la Escuela Industrial de Tarrasa

SEGUNDA EDICIÓN

«CALPE»

Compañía Anónima de Librería, Publicaciones y Ediciones

MADRID-BARCELONA



ES PROPIEDAD
Derechos de traducción
reservados



AL LECTOR

En el campo de la técnica industrial, tanto si lo examinamos desde el punto de mira de la Química, como del de la Electricidad, han adquirido en estos últimos tiempos grandísima importancia una serie de procedimientos para la preparación de cuerpos químicos de valor industrial o simplemente científico, en los que, como energía productora de la reacción química, se emplea la Electricidad.

La Electroquímica, nacida poco tiempo ha, que estudia estos procedimientos e investiga las condiciones de su mejor aplicación, ha adquirido ya tanta importancia, que puede considerarse como ciencia tecnológica independiente, de tanto valor como sus dos progenitoras, la Electricidad y la Química, no obstante que a ellas deberá dirigirse muy amenudo, para continuar la serie de inventos que cambian rápidamente la faz de la Técnica química.

Dedicada esta Biblioteca a los jóvenes electricistas que aprovechan sus horas de descanso para

perfeccionar su inteligencia en las Escuelas de Artes y Oficios, he creído conveniente, por la razón de filiación de la Electroquímica, dedicar el primer capítulo a una recopilación de los fundamentos de química, necesarios para comprender con fruto la nueva ciencia, que de otro modo se ofrecería a su razón como arbitrario juego de cubiletes en las reacciones, o como extraños jergológicos análogos a los egipcios, en sus fórmulas químicas.

Estas nociones, así recopiladas, contienen sólo lo indispensable para el estudio del resto de la obra, así como las de Galvanoplastia y Galvanostegia y la de Electrometalurgia en preparación. El estudioso que quiera ampliar sus conocimientos, puede dirigirse a obras especiales de química, que no faltan en la Bibliografía española (1).

EL AUTOR

Tarrasa, 1917.

(1) Entre las obras a que el autor alude, son especialmente recomendables los dos Manuales de la Colección GALLACH: *Química General*, por el Doctor Luanco, y *Química Orgánica*, por el Doctor R. Carracido.—N. del E.

CAPÍTULO PRIMERO

NOCIONES FUNDAMENTALES DE QUÍMICA

Átomos. — Según la concibe la ciencia, la materia está constituida por elementos sumamente pequeños e indivisibles, que reciben el nombre de átomos, los cuales sólo pueden ser puestos en libertad mediante procedimientos especiales que reciben el nombre de *químicos*, por constituir junto con las leyes que los rigen y regulan su modo de obrar, la *Ciencia Química*.

Moléculas. — Los átomos se agrupan entre sí formando complejos perfectamente definidos que se llaman moléculas, las cuales unidas entre sí a su vez constituyen los cuerpos. Estas moléculas pueden ser puestas, más o menos, en libertad, por otra clase de procedimientos, distintos de los químicos, cuyo estudio pertenece a la ciencia *Física*.

Si tenemos, por ejemplo, 1 cm.³ de agua y la vaporizamos, podremos hacer que ocupe un volumen mucho mayor, por ejemplo, 1 m.³ o más. Esta agua, en forma de vapor, está constituida por la misma que ocupaba un centímetro cúbico, ha-

biéndose distanciado sus moléculas en virtud del calor que se les ha comunicado; pero sigue formando el mismo cuerpo, como se demostraría por simple enfriamiento, por lo que el fenómeno producido es *físico*. No obstante, sujetando agua a ciertos procedimientos químicos, se llega a desenvolver en dos elementos más sencillos que se denominan *oxígeno e hidrógeno*, en la relación de *uno a dos* en sus volúmenes, o sea, que la molécula agua se ha descompuesto en sus *átomos*.

Cuerpos simples y compuestos. — Mezclas. — Si todas las moléculas de un compuesto son idénticas, se tendrá un compuesto químico definido, por ejemplo, la sal de cocina. Si las moléculas son de diferente clase, es decir, heterogéneas, se tendrá una mezcla. En la mayoría de los cuerpos industriales se hallan moléculas de diferente naturaleza por las impurezas que los acompañan.

Si un cuerpo definido tiene sus moléculas formadas por una sola clase de átomos, se tendrá un *cuerpo simple*, al paso que se denominará *compuesto*, al que las tenga constituidas por átomos de diferentes clases.

El agua destilada, por ejemplo, está formada por átomos de hidrógeno y oxígeno, siendo, por lo tanto, un *compuesto* químico definido.

Los cuerpos *simples* que admite hoy la Química, son en número bastante considerable, aunque no pueda asegurarse que todos ellos lo sean verdaderamente, puesto que se denominan simples a todos los que *hasta hoy no ha sido posible* descom-

poner en elementos más sencillos, sin prejuzgarse la cuestión de que lo sean más adelante.

TABLA I. *Los principales cuerpos simples o elementos son:*

Elemento	Sím-bolo	Peso atómico	Elemento	Sím-bolo	Peso atómico
Aluminio	<i>Al</i>	27.5	Magnesio	<i>Mg</i>	24
Antimonio	<i>Sb</i>	122	Manganeso	<i>Mn</i>	55
Arsénico	<i>As</i>	75	Mercurio	<i>Hg</i>	200
Azufre	<i>S</i>	32	Molibdeno	<i>Mo</i>	96
Bario	<i>Ba</i>	208	Níquel	<i>Ni</i>	95
Bismuto	<i>Bi</i>	11	Nitrógeno	<i>N</i>	14
Bromo	<i>Br</i>	80	Oro	<i>Au</i>	197
Cadmio	<i>Cd</i>	112	Oxígeno	<i>O</i>	16
Calcio	<i>Ca</i>	40	Paladio	<i>Pd</i>	106
Carbono	<i>C</i>	12	Plata	<i>Ag</i>	108
Cerio	<i>Ce</i>	137	Platino	<i>Pt</i>	194
Cesio	<i>Cs</i>	133	Plomo	<i>Pb</i>	207
Cinc	<i>Zn</i>	65	Potasio	<i>K</i>	39
Cloro	<i>Cl</i>	35.5	Selenio	<i>Se</i>	79
Cobalto	<i>Co</i>	59	Silicio	<i>Si</i>	28
Cobre	<i>Cu</i>	63.5	Sodio	<i>Na</i>	23
Cromo	<i>Cr</i>	52.5	Talio	<i>Tl</i>	182
Estaño	<i>Sn</i>	118	Tántalo	<i>Ta</i>	125
Estroncio	<i>Sr</i>	87.5	Teluro	<i>Te</i>	204.5
Fluor	<i>F</i>	19	Titano	<i>Ti</i>	231
Fósforo	<i>P</i>	31	Torio	<i>Ti</i>	48
Hidrógeno	<i>H</i>	1	Tungsteno	<i>W</i>	184
Hierro	<i>Fe</i>	56	Uranio	<i>U</i>	240
Iridio	<i>Ir</i>	193	Vanadio	<i>V</i>	51
Iodo	<i>I</i>	127	Zirconio	<i>Zr</i>	90
Litio	<i>Li</i>	7			

Símbolos y fórmulas. — En química se representan abreviadamente los cuerpos simples por las iniciales de su nombre latino; *Cu* para el cobre (cuprum), *Hg* para el mercurio (Hydrargirum), etc., excepto para el tungsteno cuya inicial *W* (Wolfram), viene del alemán. Estas representaciones abreviadas reciben el nombre de *símbolos*.

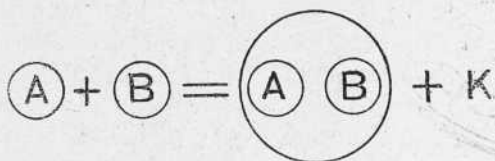
Los cuerpos compuestos se representan por los átomos que constituyen su molécula, así el agua formada como hemos dicho por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, vendrá representada por H_2O o H^2O que recibe el nombre de *fórmula*. El ácido sulfúrico o aceite de vitriolo, tiene por fórmula SO_4H_2 indicándonos que su molécula está formada por un átomo de azufre, cuatro de oxígeno y dos de hidrógeno.

Constitución de los cuerpos. — Valencias. — Los cuerpos químicos no están constituídos por número de átomos arbitrarios, sino que éstos se unen entre sí en cantidades ponderables constantes. Así *un* átomo de oxígeno se unirá siempre a *dos* de hidrógeno para formar agua, como si el primero tuviera capacidad *doble* que el segundo. A estas capacidades, tomando la del hidrógeno como tipo, se les llama *valencias*, indicándose en el símbolo con apóstrofes o pequeñas cifras romanas. Por ejemplo, el *cloro* es *monovalente* (Cl'), el *azufre* es *divalente* (S''), el *nitrógeno* es *trivalente* (N'''), el *carbono* es *tetravalente* (C^{IV}), etc., porque su capacidad de combinación es una, dos, tres, cua-

tro, etc., la del hidrógeno, dándonos los compuestos correspondientes.

Los compuestos sólo podrán tener existencia real cuando todas las valencias queden saturadas o satisfechas. Cuando alguna quede libre, el compuesto recibe el nombre de radical, de existencia hipotética, que será monovalente, divalente, trivalente, etc., según el número de valencias no satisfechas.

Reacciones químicas. — Cuando dos átomos se colocan, libres, uno en contacto de otro se desarrolla entre ellos una fuerza de combinación (afinidad), que les obliga a unirse, produciendo una molécula:



Los dos átomos A y B se atraen, produciendo un trabajo mecánico que se anula, al quedar fijos, formando la molécula, transformándose en calor K que completa la ecuación. Si se quiere descomponer la molécula AB en sus elementos, será necesario proporcionarle aquella cantidad de calor.

En la práctica, las cosas no suceden con tanta sencillez, sino que los átomos A y B forman siempre parte de otra molécula que es necesario rom-

per, para que una vez en libertad se forme la AB . El calor K , puesto en evidencia, es la diferencia entre el desarrollado por la acción de A y B y el absorbido para dejar a estos en libertad. Esta diferencia puede ser positiva o negativa, es decir, que al reaccionar los dos compuestos que contienen A y B para que se nos forme el AB , puede haber desprendimiento de calor o absorción del mismo, llamándose las reacciones *exotérmicas* y *endotérmicas* respectivamente. En este último caso es necesario proporcionar el calor necesario y el cuerpo nos resulta inestable y a veces explosivo.

Estabilidad de los cuerpos químicos. — Hemos dicho ya, que para que un cuerpo exotérmico pueda descomponerse es necesario que se le proporcione una cantidad K de calor, mientras que los endotérmicos ceden calor al descomponerse, de donde podemos deducir que los primeros son más estables a bajas temperaturas, pues les faltará el calor que exige su descomposición, al paso que los endotérmicos, que absorben calor al formarse, tienen mayor estabilidad a elevada temperatura.

Pesos atómicos y equivalentes. — *Molécula gramo.* Desconociendo el número de átomos existentes en un volumen determinado, resulta imposible conocer su peso propio. No obstante, admitiendo la hipótesis de Avogadro de que «en volúmenes iguales de cuerpos reducidos a vapor o gas, siendo constantes la temperatura y presión, hay el mismo número de moléculas», se puede conocer, si no el peso

absoluto del átomo, su peso con relación a otro, el hidrógeno, que se admite como unidad por ser el más ligero.

Si decimos (véase tabla I), que el oxígeno pesa 16 ó que su *peso atómico* es 16, indicaremos que su átomo pesa 16 veces lo que pesa el de hidrógeno.

Los cuerpos compuestos presentan su *peso molecular* constituido por la suma de los pesos de sus átomos. El ácido sulfúrico, cuya fórmula se ha dicho era SO_4H_2 , tendrá por peso molecular (véase tabla I).

S	32
$O_4 = 4 \times 16$	64
$H_2 = 2 \times 1$	2
Peso molecular	98

El peso molecular de un compuesto tomado en gramos, recibe el nombre de *molécula gramo* o *mol.*

Equivalentes químicos. — Si estudiamos diferentes compuestos, notaremos que los elementos se pueden substituir en ciertas circunstancias en las combinaciones; tal sucede si examinamos el ácido sulfúrico, sulfato sódico y sulfato de hierro, cuyas fórmulas de composición, son:



que resultan idénticas en lo que se refiere al azufre y oxígeno, diferenciándose en que el hidrógeno de la primera ha sido substituído en la segunda por

el sodio y en la tercera por el hierro. Es decir, que dos átomos de hidrógeno han sido substituídos por dos átomos de sodio o por un átomo de hierro. Aplicando los pesos atómicos (tabla I), se tendrá que: dos pesos de hidrógeno han sido reemplazados por $2 \times 23 = 46$ de sodio ó 56 de hierro, lo que reducido a *uno* de hidrógeno:

1 de hidrógeno se substituye por 23 de sodio o por 28 de hierro en las combinaciones.

Estos números 23, 28 se llaman *equivalentes químicos*.

Metaloides y metales. — Los cuerpos simples se clasifican en metaloides y metales, siendo los primeros los que son malos conductores del calor y de la electricidad, carecen del brillo llamado metálico.

El siguiente cuadro indica los principales metaloides con sus valencias y equivalentes químicos.

TABLA II

Metaloides	Valencias	Equivalentes	Metaloides	Valencias	Equivalentes
Arsénico	III-V	75	Fluor	I	19
Azufre	II	16	Fósforo	III-V	103.5
Boro	III	11	Iodo	I	127
Bromo	I	80	Nitrógeno	III-V	14
Carbono	IV	6	Oxígeno	II	8
Cloro	I	35.5	Selenio	II	39.5
			Silicio	IV	14

Examinando el cuadro anterior, se notará a primera vista que ciertos elementos presentan su cuantivalencia variable, lo que origina más de una serie de compuestos, siendo los más comunes los pertenecientes a la primera de las indicadas.

Los metales, junto con su brillo especial, son buenos conductores del calor y de la electricidad. Los principales son:

TABLA III

Metales	Valencias	Equivalentes	Metales	Valencias	Equivalentes
Aluminio	IV	13'75	Litio	I	7
Antimon.	III-V	122	Magnesio	II	12
Bario	II	68'5	Mangane.	II-VII	27'5
Bismuto	III-IV	208	Mercurio	II	100
Calcio	II	20	Níquel	II	29'5
Cinc	II	32'5	Oro	III	197
Cobalto	II-VI	29'5	Plata	I	108
Cobre	II	31'75	Platino	II-IV-VI	97'27
Cromo	II-IV-VI	26'25	Plomo	II-VI	103'50
Estaño	IV	35'5	Potasio	I	39
Hierro	II-IV-VI	28	Sodio	I	23
Iridio	IV-VI	96'5			

En los cuales debemos hacer la misma observación que en el caso anterior, y además la de que algunos de ellos pueden entrar en combinación en átomo simple y en átomo doble. Así el hierro entra formando sales como Fe^{II} y como $(Fe_2)^{VI}$ o sea $Fe^{IV} - Fe^{IV}$. En este caso los compuestos cambian de nombre tomando la terminación *oso* (fe-

roso, cuproso, manganeso) las de *menor* número de valencias libres, y en *ico* (férrico, cúprico, mangánico) las de mayor número.

Cuerpos ácidos, básicos y neutros. — Si examinamos los cuerpos químicos tratándolos por la tintura de tornasol, veremos que ésta toma un color rojo, azul, o no cambia su color (azul o rojo). Los primeros, o sea, los que viran el color de azul a rojo, se dice que tienen reacción *ácida*; los que viran del rojo al azul, la tienen *básica*; los que no lo varían, se dice la tienen neutra.

Cuerpos binarios no oxigenados. — Entre los compuestos binarios, no oxigenados, merecen especial mención los formados por un metaloide y el hidrógeno, y entre los mismos los constituídos por los monovalentes cloro, bromo, iodo y fluor, cuyas fórmulas son, por consiguiente:



que por su reacción netamente ácida, reciben el nombre de hidrácidos y son el comunísimo *ácido clorhídrico* o sal fumante, *el bromhídrico*, *iodhídrico* y *fluorhídrico*. Los compuestos binarios hidrogenados de los metaloides divalentes más importantes, son el agua OH_2 de reacción neutra y el pestilente ácido sulfhídrico SH_2 que se desprende de las mal llamadas aguas sulfurosas.

Como cuerpo importante binario de los metaloides trivalentes, citaremos el amoníaco NH_3 de

reacción básica. Los metaloides tetravalentes dan también esta clase de compuestos, entre los que citaremos el del carbono CH_4 (formeno), raíz de la innumerable serie de compuestos de carbono que constituyen la rama de la química denominada *Química Orgánica*.

Además de estos compuestos hidrogenados, hay otros que no lo son; así podemos citar los formados por *cloro* y otro cuerpo simple constituyendo la serie de los *cloruros*, entre los que debemos mencionar la sal común (cloruro de sodio), $Cl'Na'$; los sulfuros, de azufre y otro elemento; los carburos, de carbón y otro cuerpo simple, como el carburo de hierro fundamento del hierro colado, Fe_3C , y el carburo de calcio CaC_2 empleado en la preparación del acetileno.

Análogamente citaríamos los bromuros, ioduros, nitruros, etc., debiéndose notar que en la nomenclatura, el metaloide recibe la terminación *uro*.

Compuestos binarios oxigenados. — Estos compuestos reciben el nombre genérico de óxidos, seguido del nombre del metal o metaloide, terminado en *ico* (el más oxigenado), o en *oso* (el menos oxigenado), según ya hemos dicho.

Estos compuestos oxigenados podemos clasificarlos en dos grupos:

1.º Los de los metaloides, que al unirse con el agua dan compuestos ternarios oxihidrogenados, de reacción ácida, que se llaman *ácidos*. Estos óxidos reciben la denominación de *anhídridos*, es

decir, *sin agua*, por poderseles suponer derivados de un ácido, por pérdida de agua. Entre ellos citaremos como ejemplo el anhídrido sulfúrico (SO_3), el anhídrido sulfuroso (SO_2), anhídrido carbónico (CO_2), etc.

Debemos notar en este grupo la existencia de ciertos óxidos, que sólo forman *ácidos*, previa admisión de otros átomos de oxígeno. Se llaman simplemente óxidos.

2.º Los óxidos metálicos, los cuales al unirse con el agua dan origen a los *hidratos*, compuestos ternarios de constitución análoga a la de los ácidos, pero de reacción *básica*. Podemos citar la cal viva CaO , el litargirio PbO , el bióxido de manganeso MnO_2 , etc.

Compuestos ternarios. — Ácidos. — Hemos dicho ya que son compuestos ternarios formados de un metaloide, oxígeno e hidrógeno, que enrojecen la tintura de tornasol. Entre los mismos citaremos el ácido sulfúrico (SO_4H_2), derivado del anhídrido sulfúrico ($SO_3 + H_2O$), y el ácido sulfuroso SO_3H_2 que lo es del anhídrido sulfuroso ($SO_2 + H_2O$), el ácido nítrico NO_3H , el nitroso NO_2H , el ácido carbónico (hipotético), CO_3H_2 , etc.

Junto a estos compuestos debemos colocar los hidrácidos que hemos dicho al tratar de los compuestos binarios hidrogenados, para formar el grupo vulgar de los ácidos.

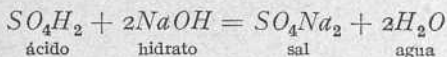
El hidrógeno (total o parcialmente), de un ácido puede ser substituído por los metales originándose las *sales*.

Hidratos. — Son, como se ha indicado, compuestos ternarios de un metal, oxígeno e hidrógeno. Tienen reacción básica debiendo citar como ejemplos la sosa cáustica o hidrato sódico ($Na'OH$), potasa cáustica ($K'OH$), cal apagada o hidrato cálcico $Ca''(OH)_2$, etc., derivados de sus óxidos correspondientes.

Debemos notar en las anteriores fórmulas que éstas aparecen como si estuvieran formadas por átomos metálicos, cuyas valencias fueran satisfechas por grupos radicales $(OH)'$.

Sales. — Son compuestos ternarios producidos por la substitución total del hidrógeno metálico (substituible), de un ácido por un metal. Son, pues, cuerpos ternarios formados por un metaloide, oxígeno y un metal. Las sales tienen en general reacción neutra.

Pueden también suponerse productos de la reacción entre un ácido y un hidrato con separación de agua



Las sales reciben el nombre del ácido y de la base correspondiente, cambiando la terminación *ico* del primero en *ato* o la *oso* en *ito*.

Así tenemos el sulfato cúprico o de cobre SO_4Cu el nitrato sódico o de sodio NO_3Na , el nítrito potásico NO_2K , etc.

Otra clase de sales debemos citar, las producidas por los *hidrácidos* clorhídrico, bromhídrico, etc.

llamadas sales haloideas, que son binarias y reciben el nombre del hidrácido cambiando la terminación *hídrico* en *uro*. Así tenemos el ya citado *cloruro sódico*, $ClNa$, etc.

Sales ácidas. — Son las producidas por la sustitución parcial del hidrógeno por un metal, siendo por lo tanto compuestos cuaternarios de un metaloide, oxígeno, hidrógeno y un metal. Tienen reacción ácida.

Sales dobles. — Si el hidrógeno de un ácido se sustituye parte por un metal y otra parte por otro, se tendrá una sal doble, como, por ejemplo, la SO_4KNa , o sulfato sódico potásico.

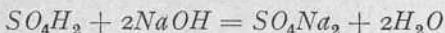
Otros compuestos. — A los compuestos antes estudiados debemos añadir otros más complejos, formados por mayor número de átomos o por la combinación de dos moléculas ya formadas; por ejemplo, citaremos las sales amónicas productos de adición del amoníaco (NH_3) con un ácido, como el sulfato amónico, SO_4NH_4 , el cloruro amónico o sal amoníaco, $ClNH_4$.

Compuestos orgánicos. — Son los compuestos de carbono (fuera de los carbonatos), que constituyen una rama aparte de la Química, imposible de condensar en este corto resumen, y que además carece de gran importancia para nuestro objeto.

Reacciones químicas. — Son las acciones que experimentan los cuerpos químicos al obrar unos

sobre otros. Se representan por ecuaciones, en cuyo primer miembro están los cuerpos que reaccionan, y en el segundo los productos resultantes.

Así la ecuación ya escrita de



representa una reacción química.

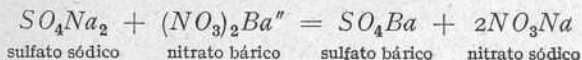
Para que una reacción química tenga lugar, son necesarias ciertas condiciones de tiempo, presión y temperatura. Cuerpos que a la temperatura ordinaria se muestran pasivos en el modo de obrar, a elevadas temperaturas reaccionan y viceversa.

A la temperatura ordinaria se puede predecir que una reacción tendrá lugar, si el cuerpo resultante es más insoluble o volátil que los que reaccionan.

La reacción tendrá lugar cuando sea *exotérmica*, necesitándose el concurso del calor exterior cuando son *endotérmicas*.

Cálculo de una reacción. — Conocida una reacción realizada en un sentido, es fácil calcular las proporciones en que deben entrar los cuerpos reaccionantes o las cantidades necesarias para producir una cantidad dada de producto.

Si tenemos, por ejemplo, la reacción



los pesos moleculares de estos cuerpos son:

Para el sulfato sódico	S		32
	O_4	$= 16 \times 4 =$	64
	Na_2	$= 23 \times 2 =$	46
			<hr/>
			142

Para el nitrato bórico	$2N$	$= 2 \times 14 =$	28
	$2O_3$	$= 6 \times 16 =$	96
	Ba	$= 208 =$	208
			<hr/>
			332

Para el sulfato bórico	S		32
	O_4	$= 4 \times 16 =$	64
	Ba		208
			<hr/>
			304

Para el nitrato sódico	N		14
	O_3	$= 3 \times 16 =$	48
	Na		23
			<hr/>
			85

Produciéndose dos moléculas 170

Resulta, pues, que empleando 142 partes (en peso), de sulfato sódico y 332 partes de nitrato bórico, se producen 304 partes de sulfato bórico y 170 de nitrato sódico. Con estos datos es fácil calcular las cantidades que deben reaccionar para que se nos produzca un resultado determinado.

Termoquímica. — Es la ciencia que estudia las cantidades de calor absorbidas o producidas por

las reacciones. Los resultados vienen condensados en tablas especiales.

La unidad de calor es la *caloría*, que es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un kilogramo de agua de 0° a 1°. Esta unidad se llama *caloría kilogramo* o *grande*, para distinguirla de la *caloría gramo* o *pequeña*, que es la cantidad de calor que se necesita para que un gramo de agua pase de cero a 1° de temperatura.

Capacidad calorífica de un cuerpo es la cantidad de calor necesaria para elevar 1 kilogramo ó 1 gramo del mismo, un grado de temperatura, según se use la caloría grande o la pequeña.

Acción de la energía sobre los cuerpos químicos.—

El calor, la luz y la electricidad, son causas determinantes de acciones químicas, así el carbón y la cal no se combinan dando el carburo de cal, sino a temperaturas muy elevadas; la fotografía se funda en la descomposición de las sales de plata por la luz, y la *Electroquímica*, se ha constituido como ciencia tecnológica con las aplicaciones de la electricidad a la producción de cuerpos químicos, que estudiaremos en los capítulos siguientes minuciosamente.

La acción de estas tres formas de la energía, calor, luz y electricidad, se manifiesta en combinaciones y descomposiciones, siendo en algunos casos productoras de las mismas y en otros simples causas determinantes, continuando luego sin su concurso la reacción.

Procedimientos electroquímicos.—Supongamos (figura 1), un vaso *A* lleno de agua acidulada en el cual penetran dos alambres de platino en comunicación con los polos de un generador de corriente

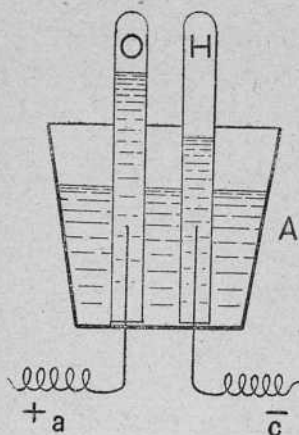


Fig. 1

eléctrica continua, por ejemplo *a* en comunicación con el positivo del generador, y *c* con el negativo. Sobre los dos extremos de los alambres coloquemos invertidas dos campanitas *O*, *H* llenas de agua acidulada.

Al pasar la corriente, notaremos que en la parte sumergida de los alambres aparecen multitud de burbujitas, que aumentan de volumen y se desprenden llenando las campanas. Los gases producidos son el de la campana *H* de doble volumen que el de la campana *O*, sus propiedades son diferentes, uno es *combustible*, el de *H*, el otro no lo es; pero es *comburente*, es decir, que activa y produce la combustión de los otros cuerpos. Si lo estudiáramos químicamente, reconoceríamos que el de *O* es el gas llamado *oxígeno*, al paso que el de *H* es el *hidrógeno*, ambos componentes del agua.

Tomemos otro ejemplo, sea (fig. 2), un depósito *A* lleno de una solución de sulfato de cobre o capa-

rosa azul. Introduzcamos en el baño dos placas una *a* de cobre enlazada con el polo positivo del generador, y otra de platino *b* con el polo negativo; estando ambas en contacto con el líquido, pero aisladas entre sí. Al pasar la corriente, veremos depositarse, sobre la lámina de platino, cobre metálico, procedente del sulfato, cuya fórmula es $CuSO_4$. La placa de cobre del polo positivo se verá, al mismo tiempo, corroerse y disolverse en el líquido.

¿Qué ha sucedido en estos dos ejemplos? Que la corriente eléctrica ha motivado la descomposición del agua en el primero y del sulfato de cobre en el segundo. Esta acción descomponente de la corriente que actúa sobre cuerpos disueltos o fundidos, se llama *electrolisis*.

No es esta la única manera de obrar de la electricidad en química. Tomemos una vasija (fig. 3), o campana vacía enteramente e invertida sobre un vaso lleno de mercurio. Introduzcamos en esta campana gases oxígeno e hidrógeno en relación de volúmenes de 1:2. La mezcla será perfecta, pero seguirá en igual forma.

Hagamos ahora saltar entre los extremos de los dos alambres *a* y *b* una chispa eléctrica, y veremos el mercurio ascender llenando la campana, y por encima del líquido metal notaremos unas gotitas de agua. La chispa eléctrica ha motivado la *com-*

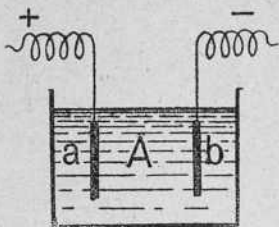
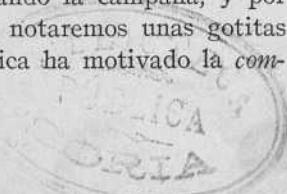


Fig. 2



binación de los dos gases que por electrolisis habíamos puesto en libertad.

Para este efecto de la energía eléctrica no es necesaria en muchos casos la descarga disruptiva en forma de chispa, sino que son suficientes los

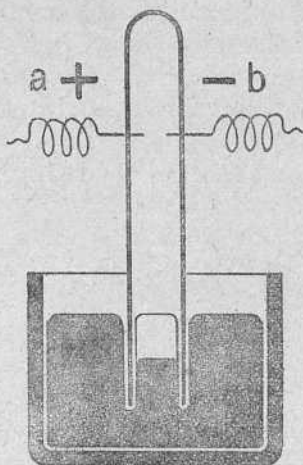


Fig. 3

efluvios emanados de conductores cargados de electricidad. Sometiendo el aire a la acción de estos efluvios silenciosos y fríos, se nota la aparición de un olor especial, debido al *ozono*, cuerpo constituido por tres átomos de oxígeno condensados en una molécula, en vez de la ordinaria, que lo es de dos.

A estas tres acciones directas de la energía eléctrica sobre los compuestos químicos, debemos añadir otra indirecta.

Sabemos que según la ley de Joule (1), la corriente eléctrica se transforma en energía calorífica, y, por otra parte, que ésta es necesaria para multitud de reacciones químicas, en particular las que se refieren a *vía seca*, de lo que podremos deducir fácilmente, que la electricidad podrá aplicarse al calentamiento de hornos a fin de obtener elevadísimas temperaturas, ya sea por el efecto Joule, como indicamos, ya por la temperatura elevadísima del arco voltaico.

Estos cuatro modos de obrar de la energía eléctrica, que serán estudiados en los capítulos siguientes, constituyen la Electroquímica.

(1) Tomo I, página 103.

CAPÍTULO II

DE LA ELECTROLISIS

Cuerpos buenos y malos conductores. — Si hacemos pasar una corriente eléctrica a través de un cuerpo, se notará que mientras en unos halla poca resistencia para establecer el circuito, en otros esta resistencia es grande, necesitándose potenciales elevadísimos para lograr el paso. Atendiendo a estas circunstancias se han dividido los cuerpos en las dos categorías de *buenos conductores* y *malos conductores*.

Si nos referimos a los cuerpos buenos conductores, notaremos también con mucha facilidad que mientras unos cuerpos, como el hierro, cobre, plata y demás metales, permiten el paso de la corriente sin sufrir cambio alguno en su composición, otros, por ejemplo, una disolución de sal común en agua, al permitir el paso de la corriente, sufren una descomposición, de donde deducimos fácilmente que los cuerpos conductores se clasificarán a su vez en conductores de 1.^a clase, los que no sufren descomposición y de 2.^a clase los que la experimentan.

Hemos dicho ya que el fenómeno de ser descompuesta una substancia por acción de la corriente eléctrica, se llama *Electrolisis*. Los conductores de 2.^a clase que sufren esta electrolisis se llaman *electrólitos*, los dos conductores o reóforos que sirven

para introducir la corriente eléctrica en el *electrólito* se llaman *electrodos* y especialmente *ánodo* y *cátodo*, según comuniquen con el polo positivo o negativo del generador.

Electrolisis de los compuestos binarios. — Si un compuesto binario es *electrólito* y se le somete a la acción de una corriente eléctrica, se notará fácilmente su división y que, mientras unos átomos aparecen en el polo positivo, los otros lo hacen en el negativo.

Sea, por ejemplo, la sal común o de cocina, (cloruro sódico) $NaCl$. Por *electrolisis* se nos descompondrá, apareciendo Cl en el polo positivo o *ánodo* y Na en el negativo o *cátodo*.

Si recordamos que cargas eléctricas de distinto signo se atraen, podremos suponer que el *cloro* poseía carga negativa, toda vez que es atraído por el polo positivo y que el sodio la tenía positiva por serlo por el negativo. De ahí se deduce el que ciertos elementos, como el cloro, se denominen *electronegativos*, y otros, como el sodio, se llamen *electropositivos*, por ser respectivamente atraídos por los polos positivo y negativo.

Esta propiedad electroquímica no es absoluta, sino relativa, pues depende de los elementos que están combinados. Puede suponerse que en el acto de la *electrolisis*, los dos elementos reciben cargas iguales y contrarias, cuya suma ha de dar por resultado cero. Según sean los dichos elementos, uno tomará la positiva y otro la negativa.

Según esta propiedad los elementos se pueden

ordenar en una forma principiando por el elemento más electropositivo, que es el hidrógeno y acabando por el más electronegativo que es el fluor, constituyendo la Tabla Electroquímica indicada en la tabla IV.

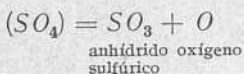
TABLA IV. *Escala Electroquímica*

	Positivos		Negativos
+	Hidrógeno	—	Berilio
	Oro		Itrio
	Osmio		Didimio
	Iridio		Aluminio
	Platino		Zirconio
	Paladio		Torio
	Mercurio		Silicio
	Plata		Titano
	Cobre		Tántalo
	Bismuto		Teluro
	Estaño		Antimonio
	Plomo		Carbono
	Cadmio		Boro
	Cobalto		Tungsteno
	Níquel		Molibdeno
	Hierro		Vanadio
	Cinc		Cromo
	Manganeso		Arsénico
	Uranio		Fósforo
	Cerio		Nitrógeno
	Magnesio		Selenio
	Calcio		Azufre
	Estroncio		Iodo
	Bario		Bromo
	Litio		Cloro
	Sodio		Oxígeno
	Potasio		Fluor

Electrolisis de los compuestos ternarios. — Si en vez de un compuesto binario, tomáramos otro terciario, la electrolisis sería más compleja, puesto que la molécula se dividiría en grupos de átomos o bien en átomos. Si suponemos, por ejemplo, el sulfato de cobre $CuSO_4$, mientras el Cu va al polo negativo o cátodo, el grupo (SO_4) va al polo positivo.

Debemos hacer presente que estos grupos atómicos son radicales químicos que tienen existencia real merced a la carga eléctrica que poseen. Si los electrodos son inatacables (insolubles) el grupo separado por electrolisis, pierde al contacto con el electrodo, su carga, transformándose en cuerpos químicos.

Así en el ejemplo anterior



A estos átomos o agrupaciones atómicas con sus cargas eléctricas que les dan existencia real se les denomina *iones*, y respectivamente *aniones* y *cationes*, según se dirijan al polo positivo o *anión* o al negativo o *catión*.

Electrólitos. — No todos los compuestos químicos son electrólitos, gozando sólo el carácter de tales los ácidos, los hidratos y las sales, en disolución o fundidas. La mayor parte de los compuestos orgánicos, como el azúcar, no gozan de este carácter.

Leyes de la electrolisis. — Faraday formuló un conjunto de leyes de la electrolisis, fundadas en la experiencia, que todavía hoy son aceptables, y son:

I *La cantidad de electrólito descompuesto es proporcional a la cantidad de electricidad que circula, o sea, en un tiempo determinado, es proporcional a la intensidad de la corriente.*

II *Cuando una misma corriente atraviesa una serie de electrólitos, los pesos de materia separados son proporcionales a sus equivalentes químicos.*

III *Cuando una misma corriente atraviesa varios electrólitos, el número de valencias rotas en cada uno de ellos es constante.*

IV *La acción electrolítica es independiente de la posición relativa del electrólito y del generador.*

Hipótesis de Arrhenius. — Si examinamos las anteriores leyes, notaremos una anomalía que contradice las leyes químicas formuladas en el capítulo 1.º

Hemos dicho que en una reacción química entre átomos A y B se realiza según la ecuación



siendo K una cantidad de calor representativa del trabajo anulado al estabilizarse los átomos A y B en la molécula, siendo evidente, por lo tanto, que para descomponer AB en sus elementos debiera ser indispensable la introducción de energía, de cualquier clase y en nuestro caso eléctrica, equivalente a K .

Si esto fuera cierto, la energía eléctrica gastada, dependería del calor de formación del cuerpo, y no de su equivalente. No es así según la ley, sino que cuerpos de calores de formación muy diferentes, como cloruro potásico (KCl), nitrato potásico (KNO_3), sulfato potásico (K_2SO_4), nos dejan, para una misma cantidad de electricidad la misma cantidad de potasio libre (0,405 mgrs. por culombio).

Swan Arrhenius formuló su hipótesis, hoy día admitida universalmente, para explicar esta anomalía, diciendo que: *los electrólitos se hallan descompuestos antes del paso de la corriente, cuya acción es sólo directiva.*

Según esta hipótesis, en el acto de disolver una sal, por ejemplo, en agua, un número determinado de moléculas se descompone en átomos, o grupos de átomos, con cargas eléctricas que disimulan sus propiedades químicas, es decir, iones, los cuales son atraídos por los electrodos de nombre contrario perdiendo al chocar contra los mismos su carga y recobrando sus propiedades químicas ordinarias, mientras nuevas moléculas se *ionizan* en el seno del electrólito.

Equivalente electroquímico. — Ostwald dice que:

Todo movimiento de electricidad en un electrólito, no tiene lugar sino con el movimiento simultáneo de iones, de tal manera que con cantidades iguales de electricidad se mueven equivalentes químicos de iones.

Resulta, pues, que cada culombio separará un

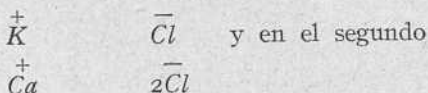
peso determinado de cada substancia, peso que recibe el nombre de *equivalente electroquímico*.

Este equivalente electroquímico es proporcional no sólo al peso atómico del elemento separado o al peso molecular del grupo *ion*, puesto en libertad, sino que depende de las valencias de los mismos.

En efecto, si tenemos dos sales, cloruro potásico y cloruro cálcico



por electrolisis, separaremos en el primero



Es evidente, por otra parte, como hemos dicho, que en cada electrolisis las cargas $+$ y $-$ de los iones han de dar por suma algebraica cero, de lo que deducimos que el ion *Ca* tiene doble carga que el ion *K*, puesto que la de éste se satura o equilibra por *una* sola de *Cl* y la del segundo necesita *dos*.

Estas cargas corresponden a las valencias de los cuerpos, pudiéndose sentar la tercera ley de Faraday ya formulada. Las valencias de los iones se indican con $+$ ó $-$ tantas veces repetidos como cargas eléctricas reciban. Así $\overset{+}{K}$ $\overset{++}{Ca}$ $\overset{+++}{Fe}$ $\overset{++++}{Zn}$ indican cationes, monovalentes, divalentes, trivalentes y tetravalentes; \bar{Cl} \bar{S} aniones monovalentes y divalentes, etc.

TABLA V. *Equivalentes electroquímicos*

Elemento	Por culombio	Por amp. hora
	Mgr.	Gr.
Aluminio	0,0935	0,337
Antimonio	0,414	1,492
Azufre	6,166	0,598
Calcio	0,207	0,746
Carbono	0,0311	0,112
Cinc	0,338	1,217
Cloro	0,367	1,322
Fósforo	0,107	0,385
Hidrógeno	0,0104	0,037
Magnesio	0,126	0,454
Manganeso	0,284	1,022
Oro	0,681	2,452
Oxígeno	0,0829	0,298
Plata	1,118	4,025
Potasio	0,405	1,459

En esta tabla hemos escrito sólo los cuerpos que tienen cuantivalencia constante, pues atendiendo a la ley de las valencias, sería el equivalente diferente según la cuantivalencia con que el elemento entrara en el compuesto.

Así el hierro da dos series de sales llamadas ferrosas y férricas, cuyo sulfato por ejemplo sería:



El *Fe* del ferroso es divalente, el (*Fe*₂) es exavalente, o sea, *Fe* es trivalente; en el primer caso un átomo de hidrógeno equivale a $\frac{1}{2}$ *Fe* y en el se-

gundo a $\frac{1}{3} Fe$, luego sus equivalentes electroquímicos que se hallarán multiplicando el del H por el peso atómico del hierro y dividiendo por el número de valencias, será diferente.

El equivalente electroquímico será, pues, fácil de hallar, teniendo en cuenta esta regla sencilla y conociendo los pesos atómicos de los elementos (tabla I), y su cuantivalencia (tablas II y III).

Si nos refiriésemos a moléculas gramo, sería muy fácil determinar cuántos culombios son necesarios para dejar en libertad una de ellas.

Así, tomando por tipo el hidrógeno, cuyo equivalente electroquímico aproximado es 0,010359 mgr., se tendría

$$0'000010359 : 1 c = 1 \text{ gr.} : x$$

$$x = \frac{1}{0'000010359} = 96540$$

Entre los equivalentes químicos y los electroquímicos hay una relación muy sencilla, puesto que siempre

$$\frac{\text{Equivalente químico}}{\text{Equivalente electroquímico}} = 96540$$

de donde es fácil determinar el electroquímico conociendo los químicos (tablas II y III).

Acciones secundarias. — Hemos estudiado hasta ahora la electrolisis como si por ella se pusieran en libertad iones, sin acción alguna sobre el líquido

en cuyo seno se produce la separación sobre los electrodos o sobre sí mismos. En la mayoría de los casos, los iones, perdida su carga eléctrica y, por ende, recobrado su carácter químico, tienen acción sobre el líquido, sobre los electrodos y a veces los cuerpos producidos tienen acción sobre sí mismos.

Estas acciones, de las que se aprovecha en la

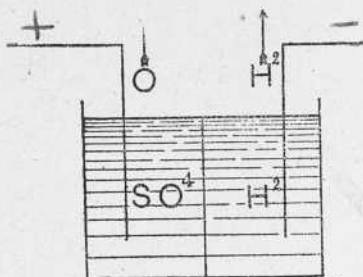
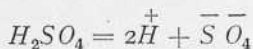


Fig. 4

mayoría de los casos la Electroquímica, reciben el nombre de acciones secundarias.

Algunos ejemplos nos harán comprender estas acciones.

Supongamos (fig. 4), que se tiene como electrolito agua acidulada con ácido sulfúrico, H_2SO_4 , que por ionización nos dará

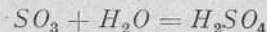


el $2H$, en el catión, se desprenderá en forma de gas, mientras el SO_4 , en el anión, al perder su

carga eléctrica, por ser un radical inestable, se descompondrá en



el SO_3 con el agua nos regenerará el ácido sulfúrico primitivo



y únicamente se desprenderá el oxígeno.

Resulta, pues, que en la electrolisis del ácido sulfúrico diluido, hemos producido H_2 y O quedando permanente el ácido sulfúrico. En realidad

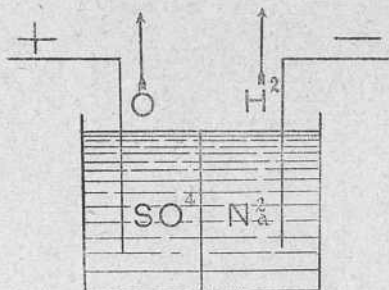
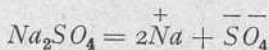


Fig 5

el ácido sulfúrico ha servido sólo para que se descompusiera el agua, haciéndola conductora.

Supongamos (fig. 5), que el electrólito es sulfato sódico Na_2SO_4 , la ionización nos dará



el $2Na$, al abandonar su carga eléctrica en el catión, reacciona sobre el agua, dándose sosa cáustica:



con desprendimiento de hidrógeno, el anión SO_4 en el ánodo, de un modo igual nos dará



el oxígeno que se desprende

De modo que en la electrolisis, en vez de los aniones correspondientes, hemos obtenido también oxígeno e hidrógeno. Si el baño ha sido teñido con tintura de tornasol, se le verá en el ánodo

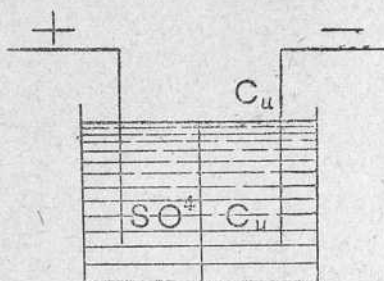
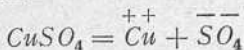


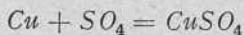
Fig. 6

tomar un color *rojo*, debido al ácido, mientras en el *cátodo*, la coloración es azul a causa de la base.

Supongamos ahora que electrolizamos (fig. 6), una solución de sulfato de cobre con electrodos del mismo metal.



El Cu se deposita sobre el cátodo que aumenta de tamaño, mientras el SO_4 en el ánodo nos corroe el cobre regenerando el sulfato primitivo



Este ánodo va disminuyendo, mientras el cátodo aumenta. A primera vista hemos tenido un

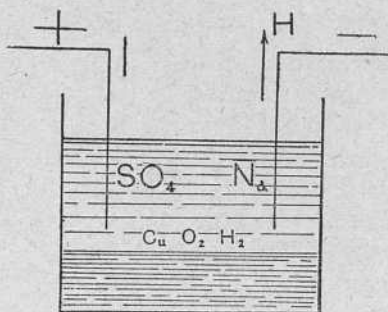


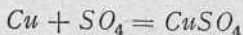
Fig. 7

simple transporte de cobre del ánodo al cátodo. En este caso se dice que el ánodo es *soluble*.

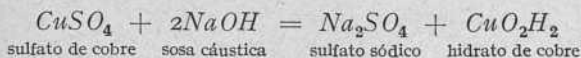
Supongamos, por fin (fig. 7), otra vez una electrolisis del sulfato de sosa, con electrodos de cobre. El $2Na$ en el cátodo nos dará, al reaccionar sobre el agua, sosa cáustica como se ha dicho:



y desprendimiento de hidrógeno; mientras el SO_4 disuelve el cobre del ánodo dándonos



Este sulfato de cobre, disuelto se encuentra con la sosa cáustica, con la cual reacciona, dando



en el que se ve regenerado el sulfato sódico primitivo y aparecer un precipitado azul celeste de hidrato de cobre, en vez de los elementos de la sal electrolizada.

Con estos ejemplos, que podríamos multiplicar, podemos comprender fácilmente la importancia capital que las acciones secundarias tienen en Electroquímica, siendo fundamento de muchas industrias más importantes en muchos casos, que no sería la electrolisis simple de los cuerpos.

Movimiento de los iones. — Su velocidad. — La velocidad con que se mueven estos *iones* no es igual para todos ellos, produciéndose concentraciones o diluciones de electrolito, quedando, según reconoció Hittorf, una porción media que no sufre **variación**. Este fenómeno recibe el nombre de su descubridor.

Según Hittorf, las pérdidas anódica y catódica son proporcionales a las velocidades de los iones.

Si representamos por p_a p_c dichas pérdidas, y por u y v las velocidades del anión y catión, se tendrá

$$\frac{p_a}{u} = \frac{p_c}{v}$$

de donde deducimos

$$\frac{\phi_a + \phi_c}{u + v} = \frac{\phi_a}{u} = \frac{\phi_c}{v};$$

pero es evidente que si llamamos f a la pérdida total de electrólito, será igual a la suma de las pérdidas parciales

$$\phi_a + \phi_c = f,$$

luego

$$\frac{f}{u + v} = \frac{\phi_a}{u} = \frac{\phi_c}{v}$$

o sea

$$\frac{\phi_a}{f} = \frac{u}{u + v} \text{ y } \frac{\phi_c}{f} = \frac{v}{u + v}$$

las expresiones

$$\frac{u}{u + v} \text{ y } \frac{v}{u + v}$$

reciben el nombre de *números de transporte*.

La velocidad de los iones es independiente de la intensidad de la corriente; pero depende de la concentración del electrólito, por aumentar el rozamiento con las moléculas del disolvente y del cuerpo disuelto, y de la temperatura que tiende a igualar todas las velocidades de los iones hacia un valor 0,5.

Fuerza electromotriz necesaria para una electrolisis. — El paso de una corriente por un electrólito no se obtiene si no es venciendo la resisten-

cia óhmica del mismo. Esto por lo menos sucedería si se tratara de un conductor de primera especie. En los electrólitos entre los dos iones, positivo y negativo, existentes en el líquido, se producirán recíprocamente acciones que sólo serán vencidas por cargas superiores en los electrodos, de donde se deduce la necesidad de una diferencia de potencial mínima en los electrodos para que la electrolisis pueda realizarse con regularidad.

Si llamamos E a la diferencia de potencial de la corriente, e , la *f. e. m.* de polarización producida por la molécula electrolítica, i la intensidad de corriente y r la resistencia del electrólito, es evidente que

$$E = e + ir$$

prescindiendo del rozamiento de los iones en su movimiento al dirigirse a los electrodos.

Esta fuerza electromotriz mínima podría deducirse en cada caso investigando el valor de e , y hallando la resistencia r por el método de Kohlrausch o el de Fuchs y Lippmann; pero su estudio se apartaría del carácter elemental de nuestra obra. Más fácil es emplear la *regla de Thomson*, aunque no sea tan exacta.

Sea C la cantidad de calor desprendida en las reacciones electrolíticas.

Esta cantidad de calor viene dada por el efecto Joule, por QE , que en kilográmetros se nos transforma en

$$\frac{QE}{9'81}$$

Cada caloría gramo equivale a 0,425 kgms., por lo que

$$\frac{QE}{9'81 \times 0'425} = \frac{QE}{4'17} = \text{caloría-gramo-grado}$$

o sea, que se podrá escribir la igualdad

$$C = \frac{QE}{4'17} \quad \text{o} \quad E = \frac{C \times 4'17}{Q}$$

La cantidad de electricidad por gramo-molécula es de 96540 [por cada valencia y para n valencias $96540 n = Q$, de donde deduciremos que

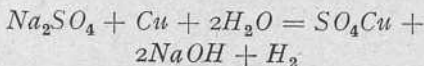
$$E = \frac{C \times 4'17}{96540 n} = \frac{C}{n} \times \frac{4'17}{96540} = \frac{C}{n} 0'0000433$$

que se traduce en la siguiente regla:

La fuerza electromotriz necesaria para una electrolisis se halla multiplicando por 0'0000433 la cantidad de calor producida en las reacciones, partida por la valencia.

EJEMPLO. Consideremos la electrolisis del sulfato sódico Na_2SO_4 , con ánodo de cobre y cátodo de hierro.

En el ánodo se produce sulfato de cobre, en el cátodo sosa cáustica, con desprendimiento de hidrógeno, según la reacción total



Las tablas de termoquímica dan los siguientes datos:

Una mol.-gramo de $SO_4 Na_2$ disuelto..	328,5 Cal.
Dos mol.-gramos $H_2O = 69 \times 2$	138 »
Calor de formación del electrólito ..	<u>466,5 Cal.</u>
Una mol.-gramo $SO_4 Cu$ disuelto....	197,5 »*
Dos mol.-gramos $NaOH = 112,5 \times 2$.	<u>225 »</u>
Calor absorbido por la reacción.....	422,5 Cal.
Diferencia.....	<u>44 Cal.</u>

Resulta que desprendiéndose $2H$, es decir, dos valencias, se producen 44 calorías grandes o bien 44000 calorías-gramo, por lo que

$$E = \frac{44000}{2} \times 0'0000433 = 0'95 \text{ voltios,}$$

f. e. m., mínima necesaria para dicha electrolisis.



CAPÍTULO III

MATERIAL ELECTROLÍTICO

Generadores eléctricos. — En toda instalación electroquímica es evidente que debemos preocuparnos especialmente de los generadores de electricidad, entre los cuales, es natural que tengan la primacía las máquinas.

Sabemos que las máquinas de corriente continua y los alternadores, que empiezan últimamente a emplearse en los laboratorios de electroquímica, pueden ser de excitación independiente, hoy abandonadas, excitación en serie, derivación y compuesta (tomos IV y VI).

Por la facilidad con que una fuerza contraelectromotriz podría producir una inversión de polos, las máquinas de excitación en serie han sido abandonadas, empleándose hoy casi exclusivamente las máquinas shunt o en derivación. En algunos casos se han empleado máquinas alternadoras de corriente rectificadas; pero el favor está, como hemos dicho, por las máquinas shunt. Las máquinas deben producir corrientes de pequeño voltaje y mucha intensidad, por lo que, se ha de pensar en dispo-

siciones que eviten el calentamiento del aparato como también débese evitar que las emanaciones de las cubas electrolíticas, muchas veces dispuestas en locales próximos, no nos produzcan corrosiones sumamente perjudiciales para los metales o para las materias aislantes.

En algunos casos se podrá completar la instalación con acumuladores, en particular cuando la energía producida no sea consumida de un modo constante.

Las pilas eléctricas sólo servirán para trabajos pequeños de laboratorio, o para instalaciones de galvanoplastia.

Cubas de electrolisis.— Para pequeños ensayos de laboratorio sirven perfectamente cubas de vidrio o de porcelana, que para la gran industria serían imposibles de producir.

Para una instalación electroquímica industrial de pequeña importancia, pueden construirse de gres cerámico. También se ha pensado en construir las de lava de Volvic, pero la dificultad en labrar placas de esta piedra las encarece sobremanera.

Más usualmente se construyen de madera, revestidas interiormente de caucho, o pintadas de modo que resulten impermeables. Uno de los mejores procedimientos consiste en parafinar la madera, calentándola a 150° en un baño de parafina.

Modernamente se construyen las cubas electrolíticas de cemento armado, procurando hacerlo impermeable para evitar cortos circuitos. El ce-

mento armado se impermeabiliza embadurnándolo interiormente con silicato potásico o sódico, seguido de buenos lavados. El silicato con la cal del cemento forma silicato cálcico insoluble que tapa los poros.

Cada constructor da a las cubas una forma diferente, según el empleo, semicilíndrica, prismática, etc. La más común es la prismática rectangular.

En las grandes instalaciones, se colocan las cubas aisladas del suelo, como también las planchas por las que circulan los obreros, para evitar cortos circuitos, que podrían ser fatales para los mismos.

Electrodos. — Los electrodos pueden clasificarse de modos muy distintos:

Según su estado físico: en electrodos sólidos y líquidos.

Por su modo de obrar: en electrodos fijos, que no intervienen en las reacciones secundarias, y electrodos variables, solubles unos, acrecentes otros, cuyo tamaño aumenta por el depósito de metales sobre su superficie.

Por la materia: en electrodos de carbón y metálicos.

Electrodos de carbón. — El carbón que se emplea generalmente en la fabricación de electrodos, no difiere como composición del empleado para carbones de lámparas de arco. Su sección es mayor, pues, en general; está en forma de cilindros de

un metro de longitud por 15 a 20 cms. de diámetro, no siendo recomendable el empleo de carbones de diámetro superior. En el caso de necesitarse mayor sección es preterible reunir varios carbones. M. Minet, para la obtención del alumnio, empleaba haces de 8 carbones de 100 cm.² cada uno de sección, siendo la corriente que por ellos pasaba de 4,000 amperios.

Los primeros carbones artificiales fueron preparados por Bunsen para su pila, con hulla seca, que reducía a polvo y aglomeraba con cola; la masa se carbonizaba en un horno a la temperatura más alta posible y preservada del aire. El carbón así preparado, lo mojaba en jarabe de azúcar y repetía la carbonización tantas veces como era necesario, para hacerlo enteramente compacto.

El método moderno de preparación de carbones es debido a M. Carré, que emplea pastas comprimidas.

El método Carré consiste en formar una masa con cok pulverizado finamente, negro de humo calcinado y jarabe de azúcar, en las proporciones

Coke	15	partes
Negro de humo	5	»
Jarabe	7 a 8	»

Este jarabe está formado por 30 partes de azúcar por 12 de goma.

La masa se comprime en prensas hidráulicas, y sale por hileras cuyos calibres dan el espesor de los carbones.

Hoy día el carbón artificial empleado es a base del carbón de retorta, cuidadosamente escogido y limpio de escorias. Este carbón, perfectamente molido y limpio, se mezcla con brea y comprime a presiones de 250 kgr. por centímetro cuadrado, saliendo por hileras del tamaño que se quiere obtener. Moldeados en esta forma se calcinan a 1600° en hornos sin el contacto del aire en crisoles durante veinte a veinticinco horas.

El carbón de retorta por la acción de la corriente eléctrica, suelta un polvo negruzco que, según Debray y Péchard, no es debido a un fenómeno de desgaste mecánico, sino a la acción química con el electrolito en ciertas circunstancias, pues comprobaron que el citado polvo contenía oxígeno, agua y nitrógeno, cuando servía para la electrolisis del ácido nítrico. Los gases evacuados en la electrolisis del ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico, iban acompañados de ácido carbónico.

Carbones electrográficos. — Modernamente se fabrican carbones llamados *electrográficos* por estar constituidos de grafito elaborado en el arco voltaico, que se distinguen de los ordinarios por su mayor densidad, homogeneidad y resistencia a la acción química de los electrolitos. Su resistividad es dos veces y media a tres veces menor que la de los carbones ordinarios. El gasto de los electrodos queda también muy reducido.

Los señores Girard y Street fabrican carbones electrográficos sometiendo a la acción del arco voltaico una varilla de carbón amorfo aglomerado

por fuerte presión que le obliga a salir por una hilera.

Este cilindro de carbón se introduce en un aparato especial (fig. 8), consistente en una cámara refractaria, cruzada por dos canales que dejan en su centro un espacio hueco algo mayor. Por el

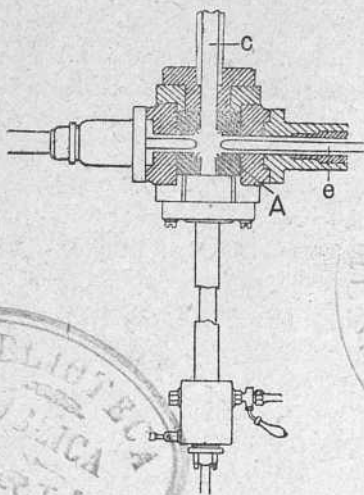


Fig. 8

conducto *c* pasa la varilla de carbón que se ha de transformar, guiada por unos rodillos conductores, que le dan un movimiento uniforme muy lento.

En el otro canal *e* perpendicular al primero, están colocados los electrodos que establecen el arco.

El aparato está completamente consolidado por placas metálicas, además los conductos o canales

por los que pasa el carbón y están contenidos los electrodos, están herméticamente cerrados por prensaestopas, habiendo además espitas para la introducción de gases, si se desea que la operación se realice en tal o cual atmósfera gaseosa.

M. Acheson prepara sus carbones en el mismo horno con que fabrica el carborundo (siliciuro de carbono).

El aparato (fig. 9), está constituido por un recipiente de tierra refractaria, cuyas paredes están atravesadas por los dos electrodos *E. E.*

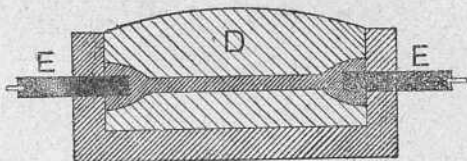


Fig. 9

Si queremos producir carborundo, llenaremos el espacio con la mezcla de cok pulverizado, arena, sal y aserrín, resultando en el espacio central *D* una capa de grafito.

Si se desea emplear el horno Acheson para preparar electrodos, se empieza formando una mezcla de antracita y cenizas, amasando y cociendo en un horno. La masa preparada se introduce en el horno eléctrico que transforma el carbón en grafito, sin que queden las cenizas introducidas que han servido de vehículo para la transformación. Los electrodos así fabricados son notables por su dureza y resistencia a los agentes químicos.

Electrodos metálicos. — Es muy fácil hallar cátodos metálicos inatacables por los baños electro-líticos; pero no sucede lo mismo con los ánodos para los cuales no hay ningún metal resistente, salvo el *platino*, que, aun en ciertos casos, resulta atacado. Se le substituye de ordinario por el *platino iridiado*, con 5 al 10 % de iridio, algo más caro, pero mucho más duro e inatacable por los electrólitos.

La figura 10 presenta algunas formas de elec-

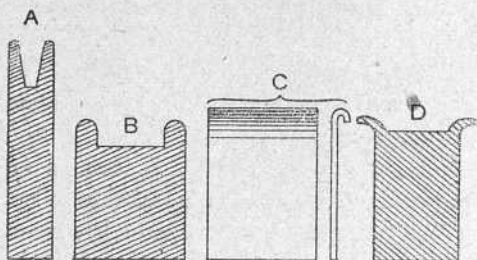


Fig. 10

trodos metálicos, empleados por importantes sociedades electroquímicas.

A es un ánodo de la Nichols Chemical C.^o — *B* un ánodo de la Cooper Queen Consolidad Mining C.^o — *C* un ánodo de níquel de la Orford Copper C.^o, y *D* un cátodo de níquel, de la misma sociedad.

Electrodos líquidos. — Como electrodos líquidos en electrolisis a la temperatura ordinaria sólo puede citarse el mercurio empleado en la electrolisis del cloruro sódico, por su propiedad de ama-

gamarse con el sodio metálico substrayéndolo así de la acción del agua.

Para el mismo objeto se emplean también electrodos líquidos de plomo, formados por este metal fundido, se usa en la electrolisis de las sales fundidas que tiene lugar a alta temperatura. En vez de plomo puede emplearse también el cinc, estaño cadmio y en general metales de bajo punto de fusión.

Electrodos bipolares. — Se llaman electrodos bipolares los que se intercalan en las cubas electrolíticas, sin estar en unión directa con los conductores metálicos, que llevan la corriente eléctrica al electrólito.

Estos conductores actúan a la vez de ánodo y cátodo por sus dos caras, como cátodo la que mira al ánodo que conduce la corriente y viceversa.

El establecimiento de uno o más electrodos bipolares simplifica muchísimo en ciertas circunstancias las instalaciones electroquímicas.

Diafragmas. — En electrolisis se da este nombre a las disposiciones que se adoptan para evitar las acciones secundarias entre los iones.

Aunque a primera vista parece fácil establecer diafragmas, no resultan así en la práctica, puesto que han de dar paso a la corriente, deteniendo los iones en su marcha hacia la cuba contraria, y resultar inatacables por los electrolitos, por los iones y por los productos secundarios que se forman.

Al principio se empleaban diafragmas de tierra

de pipa, que resultaban inatacables por los ácidos pero no por los álcalis. Recibían la forma de vaso o saco en el que se introducía uno de los electrodos, estando el otro en la parte exterior. La cuba resultaba así perfectamente dividida en dos celdas anódica y catódica, en las cuales difícilmente se mantenían separados los cuerpos resultantes de la electrolisis.

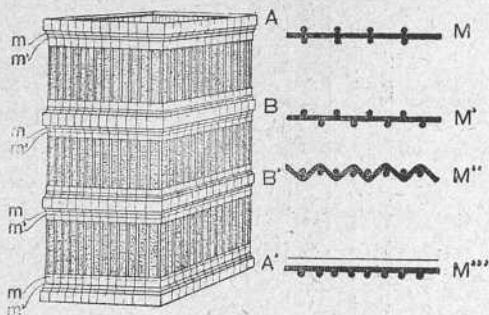


Fig. 11

Esta forma de vaso no era aplicable a grandes instalaciones, conviniendo sólo cuando no hay circulación de líquidos.

El *amianto* da muy buenos resultados en forma de cartón o tela, pero aun en forma de la mal llamada «porcelana de amianto» resulta excesivamente porosa; para corregir este defecto se le añade cierta cantidad de caolín que lo hace más plástico y regular.

La fábrica Bitterfeld emplea diafragmas de amianto (fig. 11) sostenidos por varillas inatacables (de vidrio o porcelana).

Un diafragma está formado por dos cuadros extremos AA' (fig. 11) que contienen una serie de varillas sobre las que se coloca el cartón de amianto. Sobre éste se coloca otra serie exterior de varillas que se aguantan en su sitio por bandas de caucho, mm' ... y a veces, cuando las dimensiones son algo grandes, por cuadros intermedios BB' .

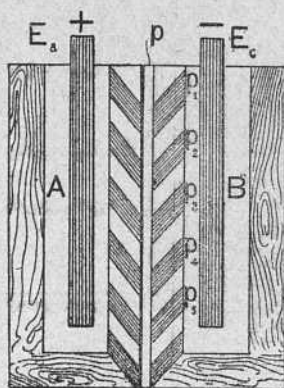


Fig. 12

Las varillas pueden adoptar varias disposiciones indicadas en los detalles M , M' , M'' , M''' de la figura 11, en las que se ve las dos series de varillas opuestas, alternas, en un solo plano o perpendiculares entre sí.

Para impedir el ataque por los productos gaseosos desprendidos en la electrolisis, se ha imaginado adaptar a los diafragmas en una o en las dos caras, celosías formadas por láminas ascendentes.

La figura 12 indica una disposición de este gé-

nero. *A* es la cámara anódica. *B* la catódica, siendo E_a y E_c el ánodo y cátodo respectivamente. Ambas cámaras están separadas por el diafragma central p al que van adaptadas las láminas de celosía $p_1 p_2 p_3 \dots$. Las burbujas de gases desprendidos en ambas células electrolíticas sólo difícilmente pueden ponerse en contacto con el diafragma, debido a la inclinación de las láminas.

Se emplean diafragmas de cemento al que se le da resistencia introduciendo en la masa, amianto o lana. Para darle porosidad se amasa con sal común o azufre. Un lavado con agua o con sulfuro de carbono, en el segundo caso, quita la sal o el azufre, dando porosidad a la masa.

El papel pergamino puede emplearse como diafragma dándosele solidez mediante la precipitación en su superficie de oxiclорuros alcalinotérreos, para lo cual se introduce en la cámara anódica un 2 % de cloruro cálcico o de magnesio; el *papel o cartón* se impregna de albúmina coagulada, luego colodión, y de gelatina insolubilizada por el benzoato o el formaldehído.

Se han ideado diafragmas metálicos, puesto que una lámina de platino, agujereada convenientemente, serviría para el caso, mientras el número y diámetro de los agujeros sea el conveniente. M. Brochet ha estudiado esta clase de diafragmas, cuyo efecto depende del espesor de la lámina que ha de ser sumamente delgada.

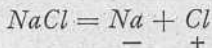
CAPÍTULO IV

ELECTROLISIS DE DISOLUCIONES SALINAS

Presentada en los capítulos anteriores la teoría de la electrolisis, tócanos ahora estudiar la práctica de la misma, siendo evidente que en una obra de las dimensiones de la nuestra, no es posible estudiar todas las aplicaciones que hoy ha recibido en la práctica.

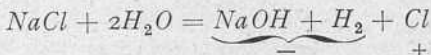
Entre estas electrolisis ocupa lugar preferente la de los cloruros alcalinos y en especial la del cloruro sódico, por los distintos productos que es susceptible de dar según el modo de operar.

En efecto, la electrolisis simple de una solución de cloruro sódico, viene dada por la ecuación



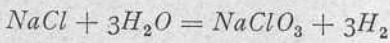
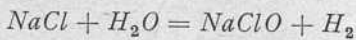
produciéndose, cuando es posible evitar toda acción secundaria, *cloro* en el polo positivo, y *sodio* en el negativo.

El sodio reacciona muy fácilmente con el agua, dándonos sosa cáustica; en este caso la reacción podrá escribirse:



en el polo positivo habrá desprendimiento de cloro, en el negativo desprendimiento de hidrógeno y formación de sosa cáustica.

Hay todavía más; la acción secundaria puede ser más completa, reaccionando el cloro sobre la sosa con producción de hipoclorito o de clorato, según la temperatura sea baja o alta y siguiendo las reacciones secundarias totales:



con desprendimiento de hidrógeno en el catión y transformación lenta del electrólito cloruro sódico en hipoclorito o licor descolorante en el primer caso y de clorato sódico en el segundo.

No se crea que el orden expuesto sea el que se presenta en la industria de los diferentes productos, al contrario. Si electrolizamos una solución de cloruro sódico, en un cubo simple con dos electrodos resistentes al electrólito, se producirá primeramente hipoclorito y muy luego clorato, por cuanto las reacciones secundarias se presentarán en todo su apogeo.

Si continuáramos la operación en esta forma, el hidrógeno nos reduciría el hipoclorito y clorato a cloruro otra vez.

Si se quiere obtener cloro y sosa cáustica, es indispensable evitar la mezcla de los líquidos anódico y catódico, lo que se logra, aunque con mucha dificultad, mediante el empleo de diafragmas.

En el caso de quererse obtener sodio metálico,

no queda otro recurso que el empleo de cátodos líquidos (mercurio), que amalgamándose al sodio lo sustrae a la acción del agua, y mejor todavía por electrolisis de sales fundidas.

Las diversas operaciones electrolíticas con la sal común las sintetiza M. Brochet en el siguiente cuadro:

Electrolisis de los ClNa y ClK

		Cátodo sólido..	} en frío= HIPOCLORITOS en caliente= CLORATO
	Sin diafragma.	Cátodo líquido= ÁLCALI y CLORO	
Electrolisis de disolución acuosa.	} Con diafragma.	Utilización directa de productos. . .	ÁLCALIS y CLORO
		Utilización indirecta de productos. . .	HIPOCLORITO
Electrolisis de sales fundidas	} Con cátodo sólido. . . .		METAL SODIO-CLORO
		Con cátodo líquido. . . .	AMALGAMA-ÁLCALI-CLORO

Electrolisis por vía húmeda. — *Sin diafragma y cátodo sólido.* — Hemos dicho ya que en esta electrolisis se produce hipoclorito, pudiéndose citar como método que ha dado importantísimos resultados, el debido a Hermite, que electroliza una disolución de 50 kg. de cloruro sódico, y 5 kg. de cloruro de magnesio en 1000 de agua, o bien, agua del mar.

El aparato (fig. 13), consiste en una cuba de hierro galvanizado *G* con un tubo *T* inferior, tala-drado por infinidad de orificios pequeños, por los

que entra la solución de cloruro sódico y cloruro magnésico, de que hemos hablado. El líquido asciende hasta el reborde superior *R*, en forma de canal que sirve para la evacuación del líquido electrolizado.

Los ánodos están constituidos formando dos series por unos bastidores resistentes de ebonita

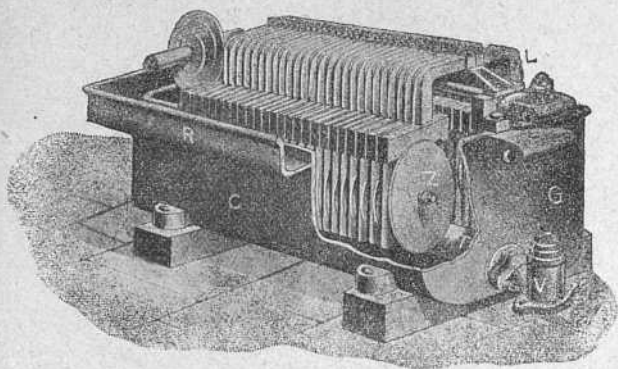


Fig. 13

que aguantan el tejido de platino que está soldado superiormente al conductor de plomo *L*, que los enlaza con el conductor de cobre central.

Los cátodos son discos de cinc *Z*, calados sobre dos ejes e intercalado cada disco entre dos ánodos consecutivos. Los ejes sobre que están montados los cátodos, tienen un movimiento de rotación muy lento. La fig. 14 indica un ánodo del aparato Hermite.

Si se emplean muchos electrolizadores, se montan

en serie. La corriente es de 1000 a 1200 amperios, con una fuerza electromotriz de 5 voltios.

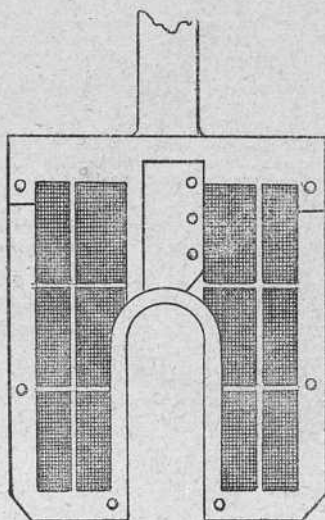


Fig. 14

En algunos casos se emplean electrodos bipolares en los electroizadores sin diafragma.

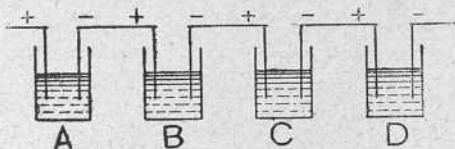


Fig. 15

Supongamos (fig. 15), una serie de cubas *A*, *B*, *C*, *D*, montadas en tensión, exigiendo cada cuba

una densidad de corriente fija y una temperatura y concentración de electrolito determinada, junto con una diferencia de potencial en los bornes, exigiéndose cuando la máquina generadora de la corriente es de tensión elevada que se monten gran número de cubas: unas 20.

La mano de obra y manutención es elevada, las secciones de cobre o latón son atacadas por las proyecciones de hipoclorito que los oxida, y si este óxido de cobre cae en el líquido, la descomposición del hipoclorito es rapidísima. En fin, la mitad



Fig. 16

de la superficie queda inútil por estar en actividad sólo las caras que se miran, de los electrodos. Si se montan las cubas en cantidad, la superficie inutilizada disminuye, como ocurre en el aparato Hermite, antes descrito; pero aumenta la intensidad necesaria para la operación lo que no deja de ser incómodo.

Estas dificultades se solventan del modo siguiente. Tenemos una caba *AB* (fig. 16), alargada que dividimos por medio de láminas, de platino, por ejemplo. Si unimos las láminas extremas con los polos de una máquina generadora, cada electrodo funcionará por una de sus caras como ánodo y por

la otra como cátodo, presentando tal disposición las siguientes ventajas:

1.^a Ausencia de conexiones intermedias excepto las finales.

2.^a Utilización de voltaje elevado, si se cuenta por ejemplo 5 voltios por compartimiento con 22 cubas, se tendrán 110 voltios, que es el ordinario de alumbrado.

3.^a Pequeña intensidad a causa del número de baños puestos en serie.

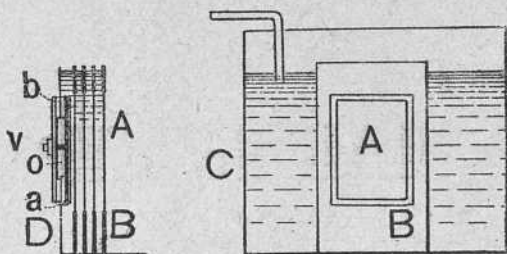


Fig. 17

4.^a Densidad de corriente bien distribuída en la superficie del electrodo, lo que no ocurre en las otras disposiciones.

5.^a Circulación del líquido fácil de establecer.

Como ejemplo de aparatos con electrodos bipolares, citaremos el *Corbin*, empleado para la preparación de líquidos de blanqueo de pastas de papel. Cada electrodo bipolar (fig. 17), se compone de una lámina delgada de platino *A* sostenida por un cuadro aislante de ebonita o de otra materia análoga. En cada extremo de la caja o depósito

en donde se efectúa la electrolisis, hay una abertura cuadrada en forma de ventana, que se cierra a modo de autoclave, con una placa *o* sujeta por el tornillo central *v*, formando junta estanque por medio de un anillo elástico. Estas placas *o*, dobladas de platino, obran como electrodos recibiendo la corriente por el tornillo *v*.

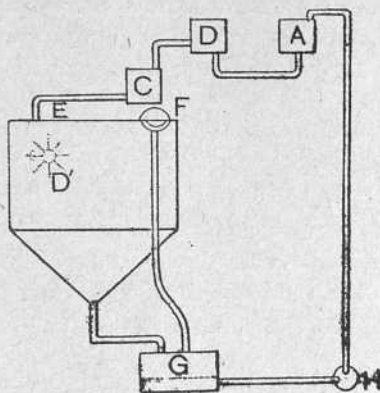


Fig. 18

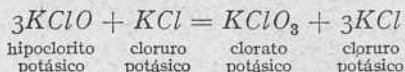
La fig. 18 nos indica un esquema de instalación de un aparato Corbin en una blanquería de pasta de papel.

A es el depósito de agua salada que pasa al electrolizador *D* y de él al enfriador *C*, entrando luego a la pila de blanqueo *D'*, en la que la masa que se blanquea se pone en movimiento por el agitador *E*. El líquido blanqueante se separa en *G* volviendo por *F* a la cuba de blanqueo, hasta que agotado

se toma por la bomba *H* para ser elevado al depósito *A* y electrolizador *D*.

Electrolisis de los cloruros alcalinos en caliente. — En el cuadro sinóptico de M. Brochet se ha establecido que cuando se electroliza un cloruro alcalino en cubas sin diafragma, cátodo sólido y en caliente, se produce el clorato respectivo.

La reacción parece realizarse entre el ácido hipocloroso, sumamente oxidante, producido siempre en el ánodo, sobre el cloruro que se electroliza. Es decir que



De un modo más sencillo puede considerarse esta electrolisis como debida a la descomposición del agua que oxida el cloruro en clorato



dejándonos en libertad hidrógeno y quedando en el baño el clorato.

Aplicando las leyes de Faraday se nota que con la libertad de 6 *H* han debido romperse seis valencias, o sea, que en la reacción para 64,5 gramos de cloruro potásico que nos produzcan 122,5 gramos de clorato y 6 de hidrógeno (aplicando pesos moleculares), serán necesarios 6 veces 96540 coulombios ó 6 veces 26,8 amperios-hora.

Por amperio hora se producirá, pues,

$$\frac{122,5}{6 \times 26,8} = 0,762 \text{ gr. de clorato potásico,}$$

si el rendimiento fuera integral; pero atendiendo a las experiencias de M. Brochet con la pérdida de energía por electrolisis del agua que siempre se produce, se puede valorar en 0,5 gr. por amperio-hora, o sea, unos 2 kg. por caballo día y unos 700 por caballo año.

Esta electrolisis del cloruro alcalino ha sido estudiada por M. Oettel, quien ha definido que la producción del clorato depende de tres factores; *temperatura, densidad de corriente y alcalinidad del electrolito*. Estos tres factores se modifican para un rendimiento constante. Si se opera en frío y con densidad de corriente elevada, deberáse hacer el líquido alcalino. Si se trabaja en caliente y solución débilmente alcalina, se deberá reducir la densidad de corriente.

En la electrolisis del clorato se produce enorme desprendimiento de hidrógeno, mucho más del que indican muchas obras (100 m. cúb. por tonelada de clorato).

Si tenemos en cuenta la reacción fundamental, vemos que cada 122,5 gramos de clorato nos dejan en libertad 6 gramos de hidrógeno, o sea, por tonelada 49 kg. equivalentes a 545 m.³

Esta cantidad de hidrógeno ha sido puesta en libertad por los $\frac{2}{3}$ de la energía eléctrica empleada; el otro tercio se emplea en descomponer el agua, dándonos 270 m. cúb. de hidrógeno y 135 de oxígeno.

En total se desprenderán 815 metros cúbicos de hidrógeno y 135 de oxígeno, que pueden producir accidentes muy graves, si no se dispone de una

enérgica ventilación del edificio en donde se realiza la electrolisis.

Como ejemplo de esta clase de electrolisis citaremos el aparato de Gibbs y Franchot, o sea, de la «The National Electrolytic C.^o».

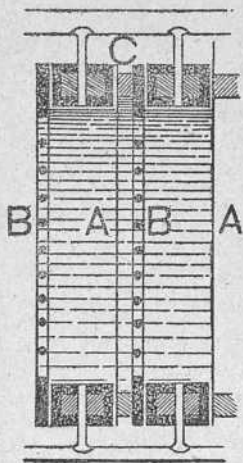


Fig. 19

Consta de una serie de cuadros *B* de madera (fig. 19), forrados de plomo contra una de cuyas caras se aplica el ánodo *A*, constituido por una hoja de platino, y contra la otra el cátodo *C* de barras de cobre con refuerzo diagonal. Entre dos cuadros consecutivos y para mantener una distancia de unos 5 mm., se interpone un cuadro de caucho.

Estos cuadros constituyen verdaderos electrodos bipolares, y cada uno de ellos una célula electrolítica distinta, por la cual circula el electrolito con 30 % de cloruro potásico, que entra por un conducto inferior pasando por otro superior a los aparatos de cristalización, en donde se deposita.

Si en vez del cloruro potásico, el electrolito fuera el cloruro sódico, se nos produciría el clorato sódico, mucho más soluble, por lo que se necesita una concentración posterior del líquido electrolizado, durante la cual se deposita cloruro sódico en exceso y luego cristaliza el clorato.

Electrolisis sin diafragma. — Cátodo líquido. — Si se quiere evitar que la sosa reaccione con el cloro dándonos, como en los casos anteriores, hipoclorito o clorato, se puede proceder a la separación del metal sodio, a medida de su formación, por el método ideado por Davy, que consiste en la producción de la amalgama con mercurio del cátodo, puesto que esta amalgama no se descompone por el agua, sino en circunstancias determinadas.

La descomposición puede efectuarse en el mismo aparato, como en el procedimiento Castner o en otro aparato como en el método Solvay.

Método Castner-Kellner. — La célula (fig. 20), está dividida en tres compartimientos por dos ta-

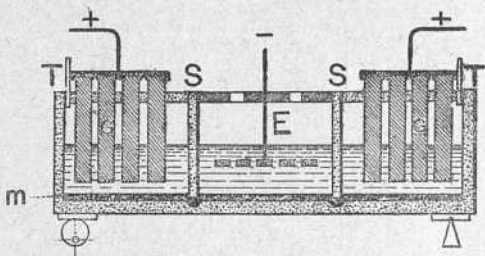
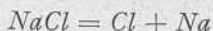


Fig. 20

biques incompletos S, S. Las dos cámaras extremas GG son anódicas por terminar en ellas los ánodos en forma de barras de grafito, la central E es la catódica siendo el cátodo una rejilla de barras de hierro. En la parte inferior está la capa m de mer-

curio que en las células anódicas sirve de cátodo, mientras en la central ejerce función de ánodo. Un excéntrico comunica a toda la cuba un movimiento de vaivén con lo cual el mercurio recorre los tres compartimientos, cargándose de Na en los GG y produciendo $NaOH$ en la E . En G y G hay una solución concentrada de sal marina y en el central agua sola.

He aquí el modo de operar. Colocada en el fondo una capa de mercurio de unos 2 — 3 mm. de espesor, que cierra los tres compartimientos, se llenan los GG de agua saturada de cloruro sódico y el central de agua pura. Al pasar la corriente entre los ánodos y el mercurio, que actúa como cátodo (electrodo bipolar), se produce la reacción



el cloro se desprende por los tubos T , mientras el sodio forma una amalgama que por el vaivén del aparato pasa al espacio central, en donde actúa de ánodo, y con el cátodo, que es de hierro, oriéntase en estas circunstancias la reacción



o sea, produciéndose sosa cáustica e hidrógeno que se desprende. Al llegar la lejía de sosa a 31° Baumé se separa y concentra.

Cada aparato de 1,40 por 0,15 de altura contiene 45 kg. de mercurio, y 100 litros de solución salada, absorbiendo 530 amperios 4,3 voltios con densidades de corriente de 9 y 12 amperios res-

pectivamente en el cátodo y ánodo. El rendimiento es de 90 %.

Método de la fábrica Elektron. — El método de la fábrica Elektron (fig. 21), permite preparar fácilmente la lejía sódica, en aparato fuera del electroizador.

A es la cámara electrolítica, siendo *b, b, b, b*, los ánodos de carbón y *c* el cátodo líquido, el cual

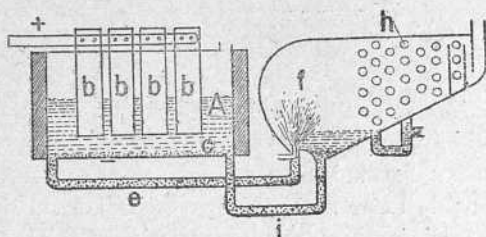


Fig. 21

por el tubo *e* es llevado al recinto *f*, en donde, por un chorro de agua o vapor, es pulverizado, reaccionando con el agua enfriada por los tubos *h*, constituyendo la sosa cáustica, mientras el mercurio vuelve por *i* a la célula electrolítica. Si el pulverizador funciona con aire seco, se produce óxido sódico, que se retira del aparato periódicamente.

Aparato Solvay. — Consiste también en una célula electrolítica (fig. 22), con los ánodos de carbón colocados a tresbolillo y el cátodo de mercurio inferior.

Por *F* entra la solución salina, que sale por *G*, mientras el mercurio entra por *C* mediante un montalíquidos *E*, saliendo por *D* y *F* al aparato de descomposición de la amalgama.

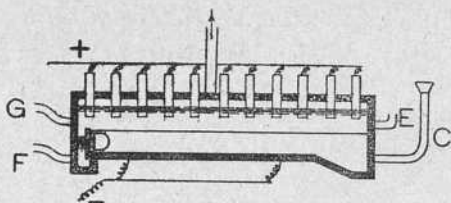


Fig. 22

Electrolisis con diafragma. — El diafragma tiene por objeto, como hemos dicho, impedir que los productos formados se pongan en contacto, reaccionando entre sí. Esta separación por medio de simples diafragmas resulta ilusoria, pues la sosa cáustica formada sufre a su vez la electrolisis, tomando parte en el transporte de corriente, con lo que los iones OH y sosa cáustica entran en el compartimiento anódico, formando ácido hipocloroso, clorato, oxígeno y anhídrido carbónico.

Los inventores se han dedicado a buscar diafragmas que retuvieran integralmente la sosa en el compartimiento catódico; pero los resultados no han sido suficientemente satisfactorios.

Para comprender esta dificultad, supongamos (fig. 23), dos conductores *A* y *B* enlazados por dos hilos diferentes *m*, *n*, de metales distintos.

Si entre *A* y *B* hay una diferencia de potencial, por *mn* circulará corriente, cuya intensidad, a igual-

dad de circunstancias, será inversamente proporcional a la resistividad.

Si A y B son los electrodos introducidos en una disolución de cloruro sódico, uno de los hilos será los iones Cl y Na que transportarán la corriente dirigiéndose, por ejemplo, el Cl hacia A (anión). Al poco rato de efectuarse la electrolisis, se habrá formado $NaOH$, que se habrá descompuesto, según la hipótesis de Arrhenius en iones Na y OH ,

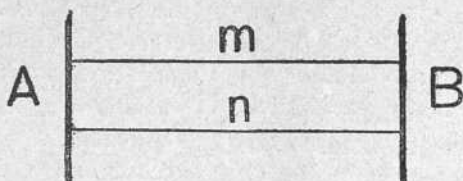


Fig. 23

constituyendo el segundo hilo n del ejemplo anterior. Esta OH transportada a la vez que el Cl , ha de darnos forzosamente acciones secundarias.

Podemos evitar esta acción de dos modos:

1.º Acidulando la célula anódica para neutralizar la sosa allí transportada, y

2.º Estableciendo una corriente de electrólito, desde el ánodo al cátodo con una velocidad igual o superior a la marcha de los iones.

Vamos a reseñar rápidamente algunos aparatos con diafragma.

Aparato Outhenin-Chalandre. — Empleado por la «Sociedad Anónima Eléctrica de Vizcaya».

En él los diafragmas tienen forma tubular estando colocados (figura 24) inclinados como las calderas tubulares, con la base superior cerrada.

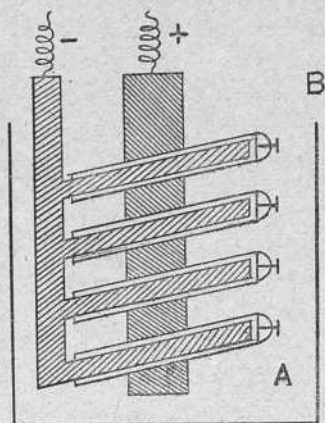


Fig. 24

Entre los tubos, y verticalmente en la célula anódica, *A*, están dispuestos los ánodos, mientras los cátodos en forma de peine, se dividen en hojas que penetran en cada tubo en la célula *B*.

Aparato Griesheim-Elektron. — Los diafragmas (fig. 25) tienen forma de cubas porosas *D* con los

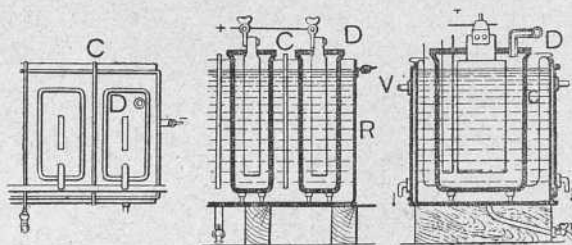


Fig. 25

ánodos dispuestos en cantidad. La misma cuba *R* de metal constituye el cátodo. Cada cuba está di-

vidida mediante tabiques incompletos *C* en una serie de cubas montadas en cantidad.

La composición de los diafragmas está mantenida secreta, pero debemos mencionar una patente de Brener (1884) que dice estar formadas de cemento mezclado con sal. Cuando se introducen en agua se disuelve la sal dejando la masa porosa. En América se usa asbesto silicatado.

El cátodo es de hierro, como se ha dicho, constituyendo la cuba exterior y como ánodos se emplea el carbón usualmente en forma de grafito Acheson, también se emplean electrodos de óxido magnético fundido.

Las células están rodeadas de camisas de vapor, que entra por *V*; la salmuera entra por las cámaras catódicas.

La temperatura se mantiene a 80-90°, la densidad de corriente es de 100-200 amp. por metro cuadrado y el voltaje de 3'5-4 v.

Aparato Hargreaves-Bird. — Empleado por la Sociedad «Abonos químicos de Gijón».

Está constituido por cátodos porosos que actúan como diafragmas. La cuba electrolítica (fig. 26) está dividida por dos tabiques en tres células de las cuales, la central es la anódica, en donde están sumergidos los electrodos *A*. Los tabiques diafragmas son a la vez cátodos, estando formados de un modo especial por una tela de cobre, recubierta del diafragma. El electrólito está en circulación desde la cámara central anódica, a las laterales catódicas.

Los ánodos están formados de una armazón de plomo que sostiene trozos de cok, recubriéndose el plomo en las partes expuestas al electrólito, con cemento.

El diafragma está formado con asbesto silicatado de 6 mm. de espesor y en contacto con éste están los

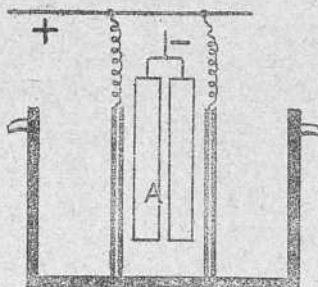


Fig. 26

cátodos de tejido de cobre o placa de cobre perforado.

El sodio puede atravesar el diafragma que es impermeable para la sal común, y en la cámara catódica reacciona con el agua para darnos sosa cáustica.

Mediante un chorro de vapor y gas carbónico esta sosa cáustica se transforma en carbonato sódico



mientras el cloro escapa por tubos dispuestos en la cubierta de la célula.

Cada célula tiene 10 metros cuadrados y des-

compone 106 kg. de NaCl en 24 horas con una corriente de 2300 amp. y 3,9 volt. El rendimiento de la corriente es del 97 %.

Aparatos de campanas. — En algunos casos puede suplirse el diafragma con el movimiento del electrolito, aprovechando además la diferencia de densidad producida en el líquido electrolítico por la pérdida de iones.

En esquema consiste un aparato de esta naturaleza, que por su disposición se llama de *campanas*

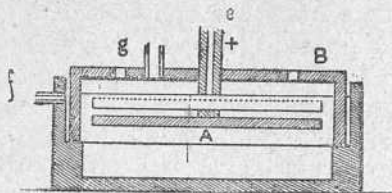


Fig. 27

(fig. 27). Consta de una cuba electrolítica en cuyo centro hay invertida una campana cuya boca penetra cierta cantidad en el electrolito. El interior de esta cuba representa la célula anódica, a cuyo fin lleva el ánodo A de carbón. Exteriormente están los cátodos c de hierro; por e penetra electrolito que va saliendo por f mientras el gas cloro sale por g .

Electrolisis de sales fundidas. — La electrolisis de los cloruros potásico o sódico fundidos, da, como indica el cuadro de Borchers, sodio en estado metálico, por lo que será estudiada en el tomo de *Electrometalurgia*, de esta Biblioteca.



CAPÍTULO V

OTRAS ELECTROLISIS

Hemos estudiado en el capítulo anterior los productos que pueden ofrecerse en la electrolisis del cloruro sódico o sal común, que proporciona a la industria una serie notable de productos importantes; pero dejaríamos nuestra obrita con una laguna grande, si supusiéramos que todos los fenómenos de electrolisis no han de aplicarse más que a la descomposición de la sal común.

Otras muchas son las electrolisis que se han realizado y que poseen caracteres de importancia industrial, y si bien algunas de ellas pertenecen aún al trabajo de laboratorio, otras en cambio, han salvado ya la valla que separa la investigación científica para entrar en los dominios de la industria. Unas y otras han de ser conocidas del electricista técnico, por sus aplicaciones actuales o futuras en el vasto campo de la industria.

Fabricación del albayalde. — La cerusa o albayalde es un hidrocarbonato de plomo, de fórmula variable, que al parecer, responde a la de un car-

bonato básico de plomo de fórmula aproximadamente $(CO_3Pb + Pb(OH)_2)$.

El uso del albayalde en pintura le ha dado importancia grande, y se fabrica en proporciones considerables, siendo el compuesto de plomo más importante, aunque la facilidad con que se ennegrece bajo la acción del sulfhídrico, que forma sulfuro de plomo negro, hace que no pueda aplicarse en los lugares donde el pestilente compuesto de azufre se produce; por otra parte, el inconveniente de ser tóxico, hace que los higienistas lo proscriban como color. No obstante ambos inconvenientes, graves los dos, el albayalde se consume en grandes cantidades.

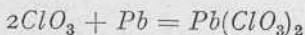
A los métodos químicos de fabricación que no corresponden ser estudiados en esta obra, se han presentado en el campo de la técnica industrial otros electrolíticos que reseñaremos sucintamente.

Método Luckow. — Consiste este procedimiento en la electrolisis de una mezcla de carbonato y clorato sódicos en disolución, con electrodos de plomo en láminas delgadas, siendo la cuba electrolítica de gres.

Por electrolisis, el clorato sódico $(NaClO_3)$ nos da

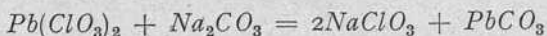


del cual, el anión ClO_3 disuelve el plomo del ánodo, dando



o sea, clorato de plomo, que se disuelve en el agua;

pero hallando en ella el carbonato de sodio Na_2CO_3 reacciona dando



o sea, precipitando el carbonato de plomo $PbCO_3$ y regenerando el clorato sódico $NaClO_3$.

Al mismo tiempo que el ion ClO_3 da origen a las anteriores reacciones, el ion Na , al perder su carga eléctrica en el cátodo, reacciona con el agua y nos da



es decir, nos produce sosa cáustica e hidrógeno que se desprende.

La sosa cáustica se transforma fácilmente en carbonato, haciendo pasar una corriente de CO_2 por el electrólito.

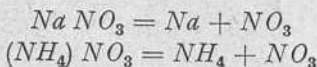
El método Luckow consiste, pues, en electrolizar una disolución de carbonato y clorato sódicos, mientras atraviesa el electrólito una corriente de anhídrido carbónico. El carbonato de plomo se recoge en el fondo de la cuba electrolítica, haciéndolo desprender mediante varillas de vidrio, mientras en el cátodo se produce hidrógeno.

En Wengerohr (Alemania), en donde se instaló este método, hay 10 cubas, cada una con 12 ánodos y 13 cátodos con una superficie de 6 metros cuadrados por cuba. En total se consumen 140 amperios a 14 voltios.

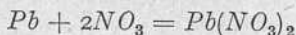
El electrólito está a 1,5 % de concentración, y la relación entre las sales disueltas es de 90 % de clorato y 10 % de carbonato sódico.

Método Tupfner Brattome. — En este procedimiento se emplea como electrólito una disolución de nitratos sódico y amónico, en agua saturada de ácido carbónico, con electrodos de plomo.

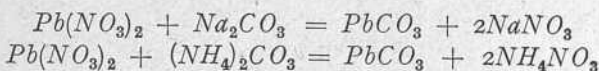
Por acción de la corriente eléctrica, la electrolisis del nitrato, sódico o amónico, se produce en la siguiente forma:



el ion NO_3 , con los ánodos de plomo, nos da



es decir, nitrato de plomo, mientras el sodio Na y el amonio NH_4 , con el agua y el ácido carbónico en ella existente, se transforman en los carbonatos respectivos Na_2CO_3 y $(NH_4)_2CO_3$, los cuales reaccionan sobre el nitrato de plomo formado y que nos ha quedado disuelto en el líquido:

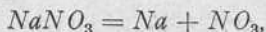


dándonos el carbonato de plomo y los nitratos sódico y amónico primitivos.

Método Brown. — Este método es semejante al anterior; pero las reacciones no se realizan todas en la cuba electrolítica.

Como en el caso anterior, el electrolito es una disolución de nitrato sódico y los electrodos de plomo.

La electrolisis nos da:



que por su acción con el agua, se convierten en $Na + OH_2 = NaOH + H$ en el ánodo y $2NO_3 + Pb = Pb(NO_3)_2$ en el cátodo.

Las disoluciones de sosa cáustica (en el ánodo) y nitrato de plomo del cátodo, se extraen separadamente, reuniéndose en un depósito, en donde reaccionan dando:



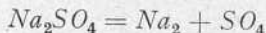
La disolución de nitrato sódico vuelve a la cuba mientras el hidrato de plomo $Pb(OH)_2$ con bicarbonato sódico se transforma en el carbonato deseado.

Hemos de notar que la cerusa o albayalde, preparado por estos procedimientos, difiere en composición del albayalde cuya composición hemos indicado, siendo su fórmula igual a la del albayalde de Clichy, que no cubre tan bien como el obtenido por el método holandés o alemán.

Fabricación del carbonato de cobre y del cupriol.—

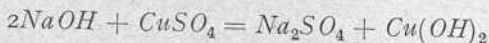
Como en el caso anterior del albayalde, la fabricación de sales de cobre se funda en la electrolisis de sales alcalinas con electrodos de cobre.

Si electrolizamos sulfato de sodio Na_2SO_4 , tendremos:



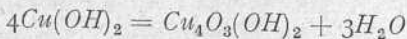
El sodio metálico en el cátodo se une al agua dando sosa cáustica ($NaOH$), según la reacción otras veces indicada, mientras el SO_4 , con el ánodo de cobre, forma el $CuSO_4$, o sea, el sulfato de cobre, que se disuelve.

Poniéndose las dos soluciones, de sosa cáustica y sulfato de cobre, en contacto, se efectúa una acción secundaria:



o sea, se regenera el sulfato de sodio (Na_2SO_4) disolviéndose en el agua, mientras se deposita el hidrato de cobre ($Cu(OH)_2$) de color azul claro muy hermoso, que es inestable y no puede aplicarse directamente.

Este hidrato de cobre azul, al cabo de poco tiempo empardece, convirtiéndose en hidrato tetracúprico, producto de deshidratación



M. Campagne aplica este hidrato azul o pardo tetracúprico, transformándolo en sal correspondiente por nueva disolución, en un ácido como el sulfúrico, clorhídrico, acético, nítrico, según se quiera preparar el sulfato, cloruro, acetato o nitrato de cobre. Patrocina el mismo autor la transformación en carbonato, haciendo pasar por la cuba electro-lítica una corriente de gas carbónico, con lo cual, en vez de precipitarse el hidrato, lo hace el carbonato.

D. José Baltá de Cela, Profesor en la Escuela Industrial de Tarrasa, teniendo en cuenta que el principio activo del *caldo bordelés*, para combatir

las enfermedades criptogámicas de la vid, era un sulfato tetracúprico, se dedicó a preparar este producto, partiendo de la electrolisis antes citada lo que se efectúa con bastante sencillez, tratando, el hidrato pardo o el azul, recién preparado, por una disolución de sulfato de cobre ordinario. Este sulfato tetracúprico se vende con el nombre registrado de *cupriol*.

Preparación del carbonato de cinc. — El hidroc carbonato de cinc, de color blanco, es uno de los substitutos del albayalde, como materia colorante blanca, por la propiedad de no ennegrecer con los gases sulfhídricos, lo que le hace apropiado para la pintura de retretes, etc.

Este hidroc carbonato de cinc se prepara electro- líticamente por el método Barbier, en el que se emplea como electrólito agua cargada de carbonato de cal, siendo el ánodo de carbón y el cátodo de cinc.

La electrolisis del agua produce con el cinc hi- drato de cinc ($Zn(OH)_2$) que con el ácido carbónico del bicarbonato de cal, nos da el carbonato deseado. La operación se hace a 40° de temperatura.

Fabricación del agua oxigenada. — Los químicos norteamericanos M. M. F. W. Skerrow y E. R. Stein en comunicación dirigida a la «American Electrochemical Society» (2 oct. 1920) dan cuenta de la preparación del agua oxigenada por electro- lisis, por el siguiente procedimiento:

Una solución de sulfato ácido de potasio se elec- troliza con cátodo de platino y ánodo de bióxido

de manganeso, de preferencia, obteniéndose así persulfato potásico y ácido persulfúrico.

Destilando el persulfato potásico con ácido sulfúrico se logran fuertes proporciones de agua oxigenada.

El persulfato potásico destilado debe ser previamente purificado de elementos que producirían la rápida descomposición del agua oxigenada preparada.

Preparación del vermellón.— Uno de los pigmentos colorados minerales de tono más brillante y hermoso, es el cinabrio o vermellón, que es el sulfuro de mercurio HgS .

Puede prepararse electrolíticamente, colocando mercurio en el fondo de una cuba de madera de un metro de diámetro y dos de altura. Los ánodos, en forma de plato, están en la parte alta, mientras el cátodo de cobre, recubierto electrolíticamente de hierro, está hundido en el mercurio metálico.

El electrólito es una solución de nitrato amónico (8 %) y nitrato sódico (8 %).

Mientras se efectúa la electrolisis, por un tubo taladrado pasa una corriente de gas sulfhídrico, y un agitador mantiene toda la masa en estado uniforme.

La composición del electrólito puede modificarse, formándolo de la siguiente manera:

Agua	100 partes
Nitrato amónico.....	8 »
Nitrato sódico	8 »
Azufre	8 »
Sulfuro sódico.....	8 »



Preparación del verde Scheele.— Este hermoso color, algo abandonado, no obstante, hoy por su toxicidad, puede prepararse electrolíticamente en la forma siguiente:

El electrólito es el sulfato sódico con electrodos de cobre de un modo semejante al indicado en el método Campagne y Baltá de Cela; pero en el electrólito se suspende un saquito con anhídrido arsenioso.

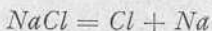
Sabemos que la electrolisis nos da con sus acciones secundarias, sosa cáustica y sulfato de cobre. La primera disuelve el anhídrido arsenioso, dando arsenito sódico, que al actuar sobre el sulfato de cobre lo precipita en forma de arsenito de cobre o verde Scheele.

Preparación del verde metís.— Este producto se prepara de un modo análogo, substituyendo el anhídrido arsenioso por el ácido arsénico soluble en el agua, en las cercanías del cátodo.

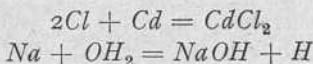
Preparación del amarillo de cadmio.— Este color, que no ennegrece por acción del sulfhídrico, es el sulfuro de cadmio (SCd) de un amarillo vivo resistente a la luz.

Se prepara electrolíticamente por descomposición de la sal común con electrodos de Cadmio, mientras el baño está atravesado por una corriente de gas sulfhídrico.

La electrolisis del cloruro sódico o sal se efectúa del modo siguiente:



el *Cl*, en el ánodo disuelve el cadmio, mientras el *Na*, en el cátodo, produce sosa cáustica



La sosa cáustica con el sulfhídrico SH_2 nos da sulfuro sódico



Este sulfuro sódico reacciona con el cloruro de cadmio, regenerando el cloruro sódico primitivo.



Haciendo variar las condiciones de la operación, se obtienen sulfuros de color más o menos vivo que tiran más o menos al anaranjado.

Preparación del verde de Berlín. — Para preparar este color por electrolisis se empieza precipitando una solución de sulfato de hierro (caparrosa verde) por otra de ferrocianuro potásico (prusiato amarillo).

Este precipitado se pone en suspensión en agua acidulada al 5 % haciendo pasar la corriente hasta que el tono azul primitivo ha pasado al verde deseado.

Preparación del rojo japonés. — Este hermoso color rojo de brillante tonalidad, no es más que óxido de plomo entonado por la *eosina*.

Su preparación electrolítica consiste simplemente en la descomposición del acetato de plomo, con electrodos de este metal, que se disuelve regenerando el electrólito, mientras se va añadiendo la *eosina* (materia colorante orgánica artificial o anilina). El rojo japonés se separa a medida que se va formando.

Fabricación de los resinatos. — Se da el nombre de resinatos a las combinaciones de las resinas con óxidos metálicos que constituyen cuerpos análogos a los jabones.

Los resinatos de sodio y potasio se mezclan muchas veces con los jabones para abaratar su precio, los de plomo y manganeso, constituyen *secantes* para la fabricación de barnices grasos; los de cinc y aluminio forman lacas y los de plomo, hierro, cromo, cobalto y cadmio constituyen la primera materia de ciertos colores o *lustres* muy empleados en el decorado de la porcelana.

Se preparan electrolíticamente por electrolisis de una sal sódica cualquiera, por ejemplo, el nitrato, con ánodos del metal cuyo resinato se quiere producir, y el cátodo inatacable por la sosa cáustica que se produce. Este cátodo va metido en un saco con trozos de *colofonia*.

La electrolisis, por ejemplo, del nitrato sódico $NaNO_3$ da en el ánodo NO_3 que disuelve el metal, por ejemplo el cadmio, mientras la sosa se produce en el cátodo que con la colofonia se transforma en resinato de sodio soluble y, por doble descomposición, se nos regeneran el nitrato sódico

y el resinato, que por ser insoluble, se precipita.

Preparación del cloroformo. — Entre os cuerpos orgánicos que se preparan por electrolisis debemos citar el cloroformo, $HC\text{Cl}_3$, que, como sabemos, se emplea en medicina como anestésico general.

El cloroformo se prepara por la electrolisis de una disolución al 20 % de sal común, en calderas cerradas y esmaltadas, para que no sean atacadas, con electrodos de plomo.

En la caldera, calentada por vapor mediante un doble fondo, se lleva el electrólito a la ebullición, mientras por un orificio adecuado se introduce *acetona*. Otro orificio, que presenta la caldera, está unido a un refrigerante, en el que se ven condensar líquidos que se separan en dos partes: la superior, de cloroformo puro, y la otra inferior, de agua con acetona, que separadas convenientemente se emplean para preparar el electrólito de la operación siguiente.

Preparación del «aristol». — El *aristol* nombre registrado del ditimoliodado de la casa Báyer y C.^o de Elberfeld (Alemania), es un antiséptico sucedáneo del iodoformo, sin que posea su olor repulsivo.

Para su preparación electrolítica se emplea un aparato con diafragma, siendo electrolito una disolución de 3 kg. de timol, 0,8 kg. de sosa cáustica y 7 kg. de ioduro potásico, en 200 kg. de agua.

En el ánodo se ve producirse fácilmente el aristol,

siendo un método general para la preparación de todos los derivados iodados de los fenoles.

Preparación del cloral. — Este producto hipnótico, cuya fórmula química corresponde a CCl_3CHO , se prepara también electrolíticamente por la electrolisis de una disolución concentrada de cloruro potásico en caliente y alcohol vínico.

El electrólito se coloca en un alambique, estando los electrodos separados por un diafragma poroso. El ánodo está constituido por láminas de carbón montadas sobre un eje, que a la vez sirve de agitador, y el cátodo lo forma una lámina de cobre.

Para poner en marcha la operación, se llena el aparato de la disolución saturada de cloruro potásico, se calienta a 100° y por la célula catódica se introduce alcohol.

El cloro puesto en libertad por la electrolisis, reacciona con el alcohol, produciendo ácido clorhídrico que satura la potasa formada en el polo negativo, regenerándonos, en parte, el electrólito. Otra parte del cloro clorura el alcohol.

Cuando esta cloruración ha terminado se destila el producto obtenido, separándose el cloral en forma de capa aceitosa, que se rectifica sobre ácido sulfúrico para obtenerlo anhidro.

Otras electrolisis podríamos citar además de las antedichas; pero como ejemplo, por ser las más principales, bastan ya las citadas.



CAPÍTULO VI

APLICACIONES DE LA ELECTROLISIS

La electrolisis, tal como se ha estudiado en los capítulos anteriores, permite la obtención de ciertos cuerpos químicos, siendo en la mayor parte de los casos los procedimientos empleados, notables por su sencillez que los ha hecho substituir a los métodos químicos ordinarios.

Además de esta aplicación directa de la corriente eléctrica, la electrolisis halla aplicación inmediata en ciertas industrias, coadyuvando a las mismas, ya por la abreviación del tiempo empleado en las operaciones, ya dando productos más puros. En este capítulo estudiaremos alguna de estas aplicaciones de la electrolisis.

En la industria alcoholera. — El alcohol producido por la fermentación del azúcar de líquidos procedentes de frutos prensados, como el zumo de uva, o producido por dilución de las melazas de la fabricación del azúcar, va siempre acompañado de ciertos productos (aldehidos) de mal gusto, que exigen una rectificación esmerada.

Si tenemos en cuenta que los aldehidos son alcoholes deshidrogenados, podremos comprender que por hidrogenación se ha de pasar de aldehido a alcohol.

A M. Naudin se le ocurrió en 1880 aplicar la corriente eléctrica a la purificación de los alcoholes, siendo el modo de operar el siguiente:

Reune las primeras porciones destiladas de los alcoholes (flegmas) y en una cuba de madera, las

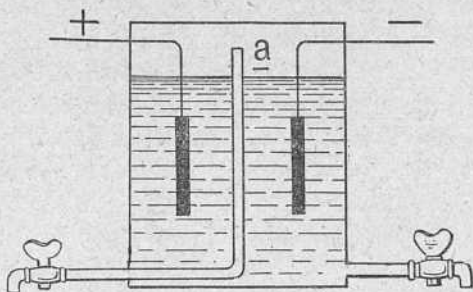


Fig. 28

sujeta a la acción de pares cinc-cobre, que obrando como pares eléctricos, nos producen la hidrogenación del alcohol.

Al producto así obtenido se le añade ácido sulfúrico (1 ‰) sometiéndolo a la electrolisis en un vaso de vidrio herméticamente cerrado por su parte superior y provisto inferiormente de dos tubuladuras, por una de ellas (fig. 28) entra un tubo *a* cerrado por un extremo y con numerosos agujeros por los que entra el alcohol, por la otra

sale el alcohol electrolizado. Los dos electrodos son de platino.

El alcohol así sometido a la acción de la corriente eléctrica se pasa luego a una cuba, conteniendo cinc y hierro, que saturan el ácido sulfúrico, pudiéndose luego someter a una destilación por haber desaparecido las flegmas que lo impurificaban, con notable economía de tiempo, de mano de obra y de combustible.

En la fabricación del almidón. — Sabemos que la materia amilácea (almidón o fécula) se encuentra en el interior de las células de gran número de vegetales y en particular en los granos de los cereales, en los tubérculos, como las patatas, en los frutos como bellotas, castañas, y en las raíces, como las dalias, etc., designándose con el nombre de *almidón* el procedente de los cereales y de *fécula* el extraído de la patata.

Los métodos empleados en la industria obran o por fermentación del azúcar y materias nitrogenadas (gluten) que lo acompañan, o bien, por molienda y lavado de la harina producida. En el primer caso se pierde el gluten, dando gases de olor desagradable, que convierten la industria en insalubre.

M. Laconte ha empleado la electrolisis para la separación del almidón del arroz, que podría aplicarse a otros cereales.

Empieza primero con una serie de lavados del arroz con disoluciones de sosa cáustica, de modo que cada vez sean más diluídas y el tiempo de immer-

sión más corto, procurando que entre cada dos lavados con sosa se efectúe otro con agua pura.

Al fin se escurre y muele finamente el grano, añadiéndosele agua para formar una lechada que marque de 4 a 5° Beaumé. Se tamiza y añade sosa cáustica de modo que quede aproximadamente 1 gramo de sosa por litro de leche de almidón.

Se lleva el líquido así preparado a las cubas electrolíticas en forma de pirámide, con el vértice hacia abajo y con electrodos de zinc o de aluminio; en general se toman 6 placas en cada uno reuniéndose en paralelo tres cubas.

Por acción de la corriente eléctrica, las impurezas que acompañaban al almidón se precipitan reuniéndose en la parte estrecha de la cuba, mientras la lechada del almidón puro y blanco se pasa a las cubas de reposo, en donde se deposita, terminándose por la desecación ordinaria en la industria almidonera.

En la fabricación del azúcar. — Los jugos azucarados procedentes del prensado de la caña de azúcar y más todavía de la difusión de las raspaduras de remolacha, contienen, en cantidad más o menos notable, materias pécticas y albuminoides, que constituyen seria dificultad para la cristalización, y cierto número de ácidos orgánicos.

Estas materias exigen una depuración previa del guarapo o zumo, antes de la concentración, la que se hace por un tratamiento a la cal y una carbonatación o por medio del ácido sulfuroso.

Los inventores se fijaron en esta industria y ya

en 1824, Elías intentó la purificación electrolítica de los jugos azucarados.

Podemos dividir los procedimientos hoy patrocinados en tres grupos: 1.º, por simple electrolisis; 2.º, por electrodiálisis, y 3.º, por electrohidrosulfatación.

Entre los procedimientos por simple electrolisis, citaremos el de Elías, y el más moderno de Lavollay (1900), en el cual se utiliza la electrolisis, añadiendo al jugo azucarado manganato de cal, constituyendo así el electrólito.

La electrolisis del agua nos da oxígeno e hidrógeno, el primero se une al manganato de cal transformándolo en permanganato, el cual, por un poder oxidante, destruye muchas materias orgánicas más oxidables que el azúcar, mientras el hidrógeno precipita otras que se separan por simple filtración.

En la azucarería de Souppes se emplean una serie de baños electrolíticos en cascada con electrodos de cinc, habiéndose logrado aumentar el coeficiente de pureza del jugo de 81,80 a 93,41; estimando M. Lavollay que podría lograrse una economía del 10 % en los gastos actuales de fabricación.

En los métodos por electrodiálisis se somete el jugo azucarado a la electrolisis en cubas provistas de diafragmas porosos.

En el procedimiento Despeissis, el recipiente está dividido en tres compartimientos, de los cuales el central está lleno de la disolución azucarada, mientras los otros dos lo están sólo de agua que

para que sea conductora, se acidula uno de ellos y se alcaliniza el otro, recibiendo éstos los electrodos.

El ánodo está formado por un cuerpo no atacable (metal o carbón), por los álcalis, y el cátodo por un metal, como el hierro, cinc o aluminio.

Al pasar la corriente se produce el ataque del ánodo dando sales metálicas correspondientes, las cuales son a su vez electrolizadas, reconstituyéndose por disolución del ánodo metálico, mientras los iones metálicos atraviesan el diafragma, penetrando en la célula central, en donde se unen con las impurezas precipitándolas, y pudiéndose separar luego por simple filtración.

M. Dupont ha modificado la disposición anterior, empleando también cubas con tres cámaras separadas por diafragmas de pergamino; pero estableciendo el ánodo en la célula central, en el líquido azucarado, mientras las dos células extremas reciben cada una un cátodo.

El ánodo es de plomo o aluminio y los cátodos de hierro, la densidad de corriente debe ser de 25 a 50 amperios por metro cuadrado, y la tensión de 14 a 15 voltios.

Bajo la acción de la corriente eléctrica las materias albuminoides se precipitan coaguladas. Las sales de ácidos orgánicos existentes en el zumo azucarado, sufren la electrolisis, dirigiéndose los cationes (iones metálicos), a las células extremas al través de los diafragmas, mientras los ácidos se unen al anión precipitándose en forma de sales insolubles.

Es sabido que el ácido hidrosulfuroso (SO_2H_2),

es un poderoso coagulante de las materias albuminoides; por lo que se ha pensado producirlo en el mismo seno del líquido que se trata de depurar, empleando simultáneamente el ácido sulfuroso (SO_3H_2) y la corriente eléctrica, constituyendo el tercer grupo de procedimientos antes indicados.

El procedimiento Urbain, consiste en inyectar en el líquido que se quiere azucarar, una corriente de ácido sulfuroso, que con el hidrógeno producido por la electrolisis, se nos transforma en ácido hidrosulfuroso.

Se emplean ánodos de plomo que se combinan con los ácidos de azufre, dando sales insolubles que se precipitan. Después de una hora de tratamiento se filtra el jugo que queda perfectamente purificado, sometién dose luego a la concentración y cochura ordinarias.

En tenería. — Se sabe que las pieles de los animales están constituidas por tres capas distintas: la externa o *epidermis*, constituida por células desecadas y aplanadas en su parte exterior y de otras vivientes en su porción interna. La segunda capa la forman la llamada *dermis*, constituida por un entrelazamiento y enfieltrado de haces de fibrillas de tejido conjuntivo; la tercera capa, llamada *profunda*, lo está por tejido celular muy blando.

La tenería tiene por objeto transformar la *piel* en *cuero*, de modo que una vez seca quede perfectamente elástica e imputrescible en presencia de los agentes de descomposición, siendo las dife-

rentes operaciones que se realizan unas de limpieza, como son el desgrasado y eliminación de la capa profunda y el depilado de la epidermis con sus apéndices (pelos). Otras se refieren a la preparación de la piel para hacerla apta a recibir la acción de los agentes químicos, consistente en su hinchamiento para aumentar la porosidad, y la otra serie de operaciones tienen por objeto someter los haces de fibras de la dermis de la piel preparada a la acción de agentes de conservación, que al par que los hacen imputrescibles, les conservan su elasticidad y resistencia.

Hace ya más de cincuenta años que se indicó la ventaja de los métodos electroquímicos, para activar la serie de operaciones de curtiduría propiamente dicha; pero hasta hace poco tiempo no pudo decirse que el problema había sido resuelto.

Como materia curtiente se emplea el tanino del zumaque, extracto de castaño, etc., que en el caso de corriente continua sufre la acción del oxígeno producido por la electrolisis del agua, cuya acción motiva su descomposición y, por consiguiente, la producción de un tannato de inferior calidad.

Uno de los métodos que da buen resultado es el llamado *procedimiento sueco*, en el cual se emplea corriente alternativa.

Los electrodos son dos láminas delgadas y largas de cobre, puestas sobre dos cuadros que se colocan en las paredes opuestas de las cubas, o bien, una en el fondo y la otra cerca de la superficie. Entre los electrodos se colocan las pieles perfectamente preparadas, colgadas de perchas en el primer caso o

simplemente apiladas en el segundo. La corriente alternativa comunica un movimiento a las moléculas de los líquidos, por lo que, penetran hasta el mismo centro de la piel, produciendo un excelente cuero. En el método sueco debido a los señores Landin y Abom, el rendimiento es superior de 7 % sobre los métodos antiguos.

Otro método muy reciente es el de los señores Worms y Balé, del cual la compañía inglesa «British Tanning C.º» posee una buena instalación, y con el que se han establecido en Francia y Brasil interesantes fábricas.

Consiste en someter las pieles, perfectamente preparadas, a la acción de la corriente eléctrica, estando en baño de extracto de zumaque o castaño y mantenida en movimiento constantemente.

La cuba electrolítica tiene la forma de un tonel, pudiendo girar alrededor de su eje, en virtud de una serie de engranajes cuyo movimiento de rotación produce el de las pieles en ella colocadas.

Los electrodos están formados por 16 hilos gruesos de cobre, que parten 8 de cada base recibiendo por medio de escobillas, la energía necesaria en forma de corriente eléctrica de 10 voltios y 100 amperios aproximadamente.

De los ensayos realizados resulta que, en tiempos variables de 48 a 108 horas, se han curtido pieles que por los métodos antiguos hubiesen exigido un mínimo de tres meses, constituyendo, pues, un progreso considerable por ahorro de tiempo.

En la fabricación de las pastas de papel. — No se ignora que las llamadas *pastas químicas* de madera se producen por la disgregación de los troncos de árboles por acción de agentes químicos, como son, sosa cáustica, sulfito de cal, ácidos, etc., que luego han de ser sometidos a la acción blanqueante de otros productos como el cloruro de cal.

M. Kellner ha propuesto, habiendo hallado mu-

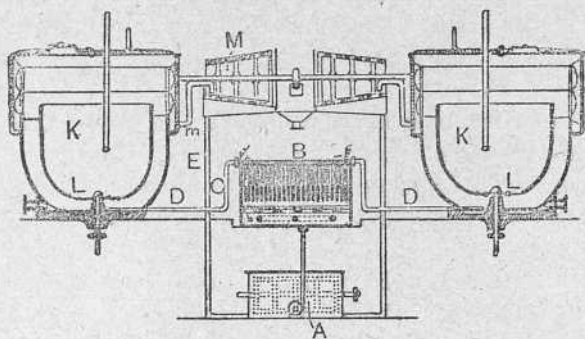


Fig. 29

chas ventajas en la práctica, el efectuar ambas operaciones de descomposición y blanqueo, por disolución de la materia incrustante, y blanqueo de la celulosa por los hipocloritos en una sola vez por métodos electrolíticos.

Consiste el aparato Kellner en tres partes esenciales: 1.º La cuba electrolítica. 2.º Calderas de ataque y blanqueo. Y 3.º Bombas de circulación de líquido (fig. 29).

A representa la bomba que pone en circulación

los líquidos, inyectándolos en *B*, donde sufren la acción electrolítica de la corriente eléctrica.

El líquido consiste en una solución de sal común, que nos dará, como hemos dicho anteriormente, *Cl* y *NaOH* respectivamente en las células anódica y catódica.

El líquido resultante en el cátodo se dirige a una cuba *K* por el tubo *D*, y el cloro (anódico), pasa a la otra.

El cloro blanquea la pasta mientras la disolución de sosa cáustica disuelve la lignina incrustante, dejando la fibra en libertad.

Como se ve en la figura, el líquido entra en las cubas por la parte inferior, asciende en virtud de las paletas *L* y sale luego por *m* a un tambor *M* que retiene las fibras puestas en libertad.

Por *E* pasa el líquido de ambas cubas a *A*, en donde se unen reconstituyendo el electrólito, que vuelve a ser electrolizado en *B*.

A fin de que la pasta sufra la acción de la sosa y del cloro, se invierte de tanto en tanto el sentido de la corriente. La reacción se verifica en caliente a 126-128°. La pasta de madera obtenida por este procedimiento es muy blanca y de buena calidad.

En la conservación de la madera. — Se sabe que para lograr que las traviesas de madera de los ferrocarriles, los postes, etc., puedan ser conservados largo tiempo en buen estado, se puede recurrir a impregnar sus poros de materiales que los vuelvan imputrescibles, como son las breas y alquitranes, sulfato de cobre, silicato sódico, etc.

En esta impregnación se ha notado que la acción de la corriente eléctrica favorecía el resultado, facilitando la penetración del líquido y matando a la vez los gérmenes capaces de descomponer la madera. En particularidad el método Beaumartin, merece ser descrito, por sus resultados prácticos, alcanzados no obstante ser reciente su implantación.

El tratamiento de la madera comprende dos operaciones sucesivas que se completan la una a la

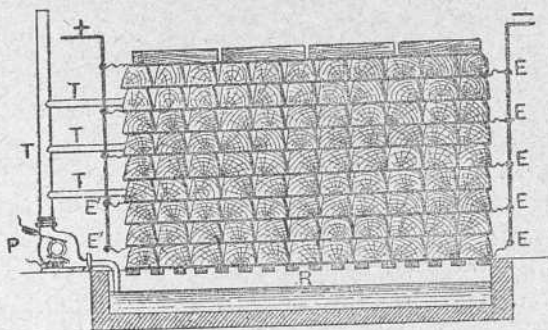


Fig. 30

otra; en la primera, las traviesas o la madera que se quiere impregnar, se inyectan en vaso cerrado a presión en cilindros análogos a los empleados habitualmente en esta industria, y en la segunda, se someten a la acción de una corriente alternativa que acaba la mineralización de la madera.

Para esta segunda operación se emplea el aparato indicado en la fig. 30, que se compone de un

depósito poco profundo *R* de cemento, establecido en el suelo al nivel del taller y tapado por un cierre de listones sobre el que se coloca un primer electrodo *E*. Las traviesas se disponen en series separadas por los electrodos, formando un montón de 1,50 metros de altura, terminando superiormente por maderos pesados, para que haya buen contacto entre las traviesas y los electrodos.

Estos electrodos están formados por un tejido de cobre o latón flexible, recubierto de un tejido de algodón esponjoso y luego por otros de yute.

La masa de madera debe estar continuamente húmeda con una disolución de sulfato o silicato sódico, lo que se logra mediante una bomba *P* que toma el líquido del depósito *R* y lo eleva a la pila por los tubos *T* intercalados en las traviesas.

La corriente empleada es alternativa, con una fuerza electromotriz eficaz de 110 voltios y una intensidad variable, según la clase de madera entre 3 y 15 amperios por metro cuadrado.

El efecto de la corriente alternativa es el de ionizar enérgicamente la materia que halla a su paso, modificando profundamente la naturaleza de los tejidos fibrosos, lo mismo que la savia y las sales inyectadas primeramente en la madera. Las sales solubles previamente inyectadas, se combinan con la savia y las materias incrustantes quedando fijadas sobre las fibras a las que vuelven imputrescibles.

En la conservación de la leche. — La leche empleada tan abundantemente en la alimentación

humana, se compone de diversas substancias nutritivas indispensables para la alimentación, como son la caseína, manteca, lactosa o azúcar de leche, sales diversas, albúmina y unos 87 % de agua, que lo hacen un alimento de primer orden; pero presenta el inconveniente de sufrir diversas fermentaciones que la transforman en líquidos de sabor desagradable y no nutritiva, debido a la acción de los fermentos que se hallan en la misma o en el aire y que se desarrollan con suma rapidez.

Si la leche se guarda del contacto del aire habiéndola previamente esterilizado, es decir, destruido los fermentos en ella existentes, se mantiene perfectamente durante más largo tiempo, por lo que se efectúa de ordinario la denominada *pasteurización* que consiste en someterla a la acción del calor por espacio de tiempo más o menos largo.

Si se desea destruir los gérmenes que al desarrollarse podrían agriar o, en general, producir la fermentación de la leche, por medio del calor, debiera someterse el lácteo jugo durante 20 minutos, a la temperatura de 120°; pero entonces se produce la destrucción de la *lecitina* que proporciona al organismo el fósforo necesario para su desarrollo.

Los Sres. Guarini y Samarini, indican como de resultados incomparables, la electrolización por medio de corrientes alternativas de fuerza electromotriz suficientemente alta para vencer la resistencia de la leche, debiéndose mantener la corriente durante un espacio de tiempo largo.

El aparato que emplean es una caja aislante con electrodos de carbón platinado.

Si no se dispusiera de corriente alternativa, debiera hacerse la leche conductora por ácido o sal, fácilmente eliminable una vez lograda la esterilización.

Según los trabajos realizados por los profesores de la Universidad de Liverpool Sres. Beattie y Lewis, publicados en el *Commerce Reports* por el «British Medical Research», la leche no sufre una verdadera esterilización, sino una gran reducción de bacterias (99,93 %) desapareciendo las patógenas.

El sabor y demás cualidades del nutritivo líquido no se han modificado por lo que puede llamarse a la leche así preparada, leche cocida libre de microbios patógenos.



CAPÍTULO VII

DE LOS HORNOS ELÉCTRICOS

El desarrollo de la industria química en los últimos tiempos ha exigido la obtención de temperaturas altas y constantes durante cierto espacio de tiempo que dura la operación.

Los hornos en donde se realizan estas operaciones se han ido modificando en su forma a fin de alcanzar los resultados deseados, los combustibles se han ido a su vez modificando tomándose los de mayor potencia calorífica. Así hemos visto la leña ser substituída por la hulla, ésta por el cok, éste por los combustibles líquidos y por fin, los gaseosos. Los gases de la combustión, que primitivamente se lanzaban a la atmósfera, pasaron luego por recuperadores de calor, que después es devuelto al hogar, produciéndose notable economía y mayor efecto térmico.

De todos modos raras veces se alcanza el efecto pirométrico teórico, en la hulla, por ejemplo, el efecto pirométrico teórico es de 2600 a 2700°, de los cuales hay que deducir el 10 % por el exceso de aire necesario para que la combustión sea per-

fecta y completa. También hay que rebajar el 30 % de calor perdido por las cenizas, escorias, calor de los gases que se escapan por la chimenea. Este 40 % (10 + 30), es difícilísimo de ser reducido, puesto que depende de valores que no pueden ser eliminados. Si reducimos el 10 % evitando el exceso de aire, queda combustible sin arder, escapándose por la chimenea en forma de humos negros, con lo cual la pérdida crece. Si queremos disminuir la temperatura de los gases, las chimeneas pierden tiro y la combustión se realiza en malas condiciones. En resumen, no es posible reducir mucho esta pérdida, por lo que la temperatura del horno no pasará de 1400 a 1450° como máximo.

Calentando el aire necesario para la combustión por medio de recuperadores, se logra aumentar la temperatura en 100° a 150°, con lo cual la temperatura del horno llegará de 1550° a 1600° que se puede considerar como máxima.

Modernamente se ha recurrido a la energía eléctrica para el calentamiento de hornos, atendiendo a que queda suprimida la pérdida de calor por la chimenea que no existe.

Si examinamos por medio de un pirómetro la temperatura de una lámpara de incandescencia, se halla que es de 1800°, y haciendo igual operación en el arco eléctrico se ve que es de 4000°, de donde se deduce la importancia de su aplicación en los casos siguientes:

1.º Para obtener temperaturas superiores a 1600° cuando la reacción no la produce.

2.º Cuando la temperatura es próxima a 1600º, pero se exige mucha regularidad en la temperatura.

3.º Para temperaturas entre 1400º y 1600º, cuando se trata de operar al abrigo del aire y del humo.

En estos casos el empleo de la corriente eléctrica es indispensable.

Clasificación de los hornos. — La producción del calor en los hornos eléctricos puede hacerse o mediante el efecto Joule por las resistencias al ser atravesadas por una corriente eléctrica o por el arco voltaico desarrollado entre dos electrodos, de donde deducimos que los hornos pueden clasificarse:

- I Hornos de resistencia.
- II Hornos de arco.
- III Hornos mixtos.

También se clasifican a veces en hornos industriales y de laboratorio, aunque es difícil hallar una línea divisoria entre las dos categorías.

Hornos de resistencia. — Sabemos que la cantidad de calor desarrollada en un conductor al ser atravesado por una corriente de intensidad I durante el tiempo t siendo R la resistencia, es según la ley de Joule, en kilográmetros

$$Q = \frac{RI^2t}{g}$$

siendo el valor de $g = 9,81$ y tomando como equi-

valente mecánico del calor 425 cal., el número de calorías-kilogramo o grandes será

$$Q' = \frac{RI^2t}{9,81 \times 425} = \frac{RI^2t}{4169,25}$$

que transformadas en calorías gramo vale

$$Q'' = \frac{1000 RI^2t}{4169,25} = 0,24 RI^2t$$

Conocida la resistividad del conductor γ , su longitud L y sección s , la fórmula anterior se transforma en

$$Q'' = 0,24 I^2 t \gamma \frac{L}{s} \quad [1]$$

El conductor se eleva de temperatura a causa de este desarrollo de calor.

Si llamamos A el crecimiento de temperatura en la unidad de tiempo, c el calor específico del conductor, el calor desarrollado valdrá

$$Q'' = cLsA \quad [2]$$

que debe ser igual al anteriormente hallado, o sea

$$0,24 I^2 t \gamma \frac{L}{s} = cLsA$$

de donde podemos deducir el aumento de temperatura por unidad de tiempo, pues

$$A = \frac{0,24 I^2 t \gamma \frac{L}{s}}{cLs} = 0,24 \frac{I^2 t \gamma}{s^2 c}$$

que nos dice que la temperatura aumenta con los

cuadrados de las intensidades y proporcionalmente a la relación existente entre la resistividad y la capacidad calorífica o sea $\frac{r}{c}$

En estas fórmulas hay que tener en cuenta que la resistencia varía con la temperatura y además las pérdidas por radiación, conductibilidad, etc.

Clases de hornos de resistencia. — Esta clase de hornos pueden clasificarse en dos grupos:

1.º Hornos que aprovechan el calor desarrollado directamente por la corriente.

2.º Hornos de corriente inducida.

En los del primer grupo, la corriente circula por lo general por un carrete de hilo desnudo resistente y poco fusible, recubriendo un vaso cerrado de tierra refractaria. El todo está recubierto de una serie de capas calorífugas para evitar pérdidas de calor.

Para temperaturas de 600º a 700º bastan devanados de hierro; para otras superiores es necesario el empleo de otros materiales, como el platino.

Entre los hornos de laboratorio citaremos los siguientes:

Horno Charpi. — De forma de tubo, con resistencias de hilo de platino, de 0,5 de diámetro, con espiras a 2 mm. de distancia. Este hilo se devana alrededor de la cámara de reacción en forma de tubo refractario de 0,60 m. de longitud. Sobre el hilo se coloca una capa aislante y sobre ésta el

calorífugo. El todo está introducido en un tubo de hierro.

Las temperaturas son regulables entre 200 y 1300°C.

Horno Berthelot. — Compuesto de un tubo de porcelana rodeado de un hilo de platino de 0,6 milímetros de diámetro, con 7 mm. de separación entre espiras. Este hilo está recubierto por hilo de amianto, cuerda de amianto y caolín y el todo encerrado en un tubo de latón. Longitud 0,85 m.

Funciona a 110 voltios, con 4 amperios se obtienen 1000 y elevando la intensidad se puede lograr hasta 1500°.

Debemos notar en estos hornos que difícilmente se pueden alcanzar temperaturas superiores a 1000°, pues el calor se transmite mal por la superficie cilíndrica de los hilos. Los hornos Heraeus están contruídos con cinta de platino para evitar este defecto.

Hornos al Kryptol. — La Sociedad del Kryptol, ha escogido como resistencia esta substancia formada de granos de carbón de tamaño y resistencia definida.

Existen diferentes tipos de Kryptol con los cuales es fácil regular la resistencia y por consiguiente las temperaturas.

Como tipo de hornos industriales citaremos el Girod empleado en siderurgia, el Gin y otros que estudiaremos en las industrias respectivas.

Como ejemplo de horno de inducción citaremos

el Kjellin empleado en metalurgia. El principio científico en que se funda este horno consiste en la creación de un campo de fuerza por medio de una corriente alternativa que circula por fuera del horno. En la masa metálica M del interior del horno que ofrece (fig. 31) la forma anular HH se desarrolla una corriente inducida por el campo magnético producido por la corriente alternativa que pasa por el circuito exterior ab . Esta corriente inducida

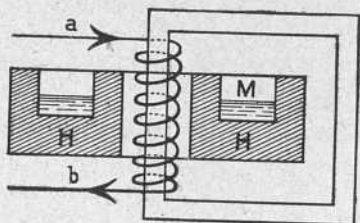


Fig. 31

es la que, según la ley de Joule, desarrolla el calor necesario para la operación química.

Este horno se aplica en Electrosiderurgia.

Hornos de arco.—Son los que aprovechan el calor irradiado por el arco voltaico que se establece fuera de los cuerpos que se tratan en el horno.

Desde 1878 son conocidos los hornos de arco de Siemens, consistentes en un crisol refractario y no conductor, atravesado por los dos carbones, o un carbón y un electrodo de metal con refrigeración mediante una corriente de agua.

Los hornos industriales varían según cada constructor y según el fin a que se destinan, por lo que los estudiaremos en las industrias respectivas o en el tomo de Electrometalurgia.

Pérdida de energía por los electrodos. — En una obra elemental no es posible establecer el cálculo de las pérdidas de energía por los electrodos, pero los resultados obtenidos por M. Hering son de fácil aplicación e ilustran suficientemente al constructor de hornos eléctricos.

Supongamos un material dado, la diferencia de potencial entre los extremos caliente y frío, viene dada por la fórmula

$$E = \sqrt{2Kr + T}$$

en la que:

K es la conductibilidad térmica medida con unidades vatios y pie cúbico.

r resistividad eléctrica, medida a su vez por ohmios pie cúbico.

T diferencia de temperaturas.

Si suponemos $T = 1^{\circ} C$, se tendrá

$$e = \sqrt{2Kr}$$

valor que M. Hering llama *voltaje electródico*.

El valor de E será, pues, $E = e\sqrt{T}$,

Si se conoce la intensidad de la corriente I , EI es la pérdida mínima en vatios que se puede obtener con aquella materia y aquella temperatura, por esta razón M. Hering llama a E , los vatios por amperio.

Entre la sección S del electrodo (pulgadas cuadradas), su longitud L (pulgadas), intensidad I en amperios y los valores ya conocidos de r , K y T , existe la relación

$$S = IL \sqrt{\frac{r}{2KT}} \quad [1]$$

Si hacemos $I = L = T = 1$, nos resulta una sección

$$s = \sqrt{\frac{r}{2K}}$$

que M. Hering llama *sección específica*, referida a $1^{\circ} C$ y para T grados se tendrá

$$S_1 = \frac{s}{\sqrt{T}} = \sqrt{\frac{r}{2KT}}$$

Si substituimos este valor en [1] tendremos

$$S = ILS_1$$

de donde

$$S_1 = \frac{S}{IL}$$

que es la sección por amperio y pulgada de longitud. Si multiplicamos esta sección por la longitud del electrodo y por la intensidad de la corriente, se tendrá una sección proporcionada del electrodo que actuará como válvula térmica.

Las fórmulas de Hering concuerdan fácilmente con los resultados prácticos en los diferentes hornos.

Pueden emplearse como resultados de los experimentos de Hering las siguientes fórmulas:

El voltaje electródico puede deducirse, aproximadamente, de la fórmula:

$$E^2 = aT + bT^2$$

en la cual a y b valen según los diferentes materiales.

	a	b
Carbono	0,00373	0,000000366
Grafito	0,00256	0,000000716
Hierro	0,0000369	0,000000116
Cobre	0,0000186	0,0000000399

Los electrodos deben medirse en pulgadas (2, centímetros 54), de longitud y pulgadas cuadradas (6, cm.² 45) de sección.

La sección en centímetros cuadrados por amperio por centímetro de longitud, o sea, el valor de S , se puede determinar aproximadamente por

$$S' = m + \frac{h}{T}$$

en la que m y h tienen los valores

	m	h
Carbono	0,000508	1,23
Grafito	0,000440	0,169
Hierro	0,000246	0,00666
Cobre	0,0000329	0,00226

Si se da la corriente y la caída de temperatura tomándose el espesor de la pared del muro como longitud esencial del electrodo, la sección en centímetros cuadrados, se obtiene multiplicando el valor dado por la fórmula anterior, por la corriente y la longitud en centímetros.

Si el valor resultante es demasiado grande o pequeño, se cambia L , pues siempre $S' = \frac{S}{L}$ por unidad de corriente.

Hornos mixtos. — Son llamados así los que aprovechan el calor irradiado por el arco voltaico junto

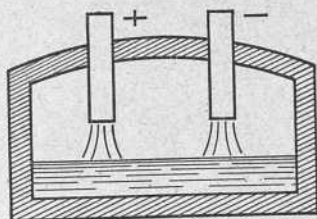


Fig 32

con el producido por la corriente al atravesar la masa que se transforma en el horno según el efecto Joule.

Estos hornos pueden agruparse en dos clases:

1.^a Hornos en que los dos electrodos son superiores a la masa reaccionante (fig. 32), estableciéndose el arco entre los mismos al través del baño o

cuerpo que se produce. A este tipo pertenece el horno de Herault muy usado en metalurgia.

2.^a Hornos con un electrodo superior y otro sumergido en el baño por lo que éste actúa en la constitución del arco (fig. 33).

A este tipo pertenecen los hornos Girod, Keller etcétera.

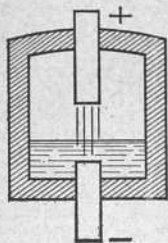


Fig. 33

Materiales refractarios.—Hasta la aparición de los hornos eléctricos, los constructores no exigían a los materiales que empleaban más que el que resistieran algo temperaturas superiores a la necesaria para la operación, a fin de evitar que un golpe de fuego no los reblandeciera; pudiendo este acto anormal elevar sólo la temperatura ordinaria en un centenar de grados y siendo por otra parte, las temperaturas relativamente bajas, era fácil de alcanzar las condiciones necesarias.

No se preocupaban los constructores citados de la conductibilidad y permeabilidad a los gases, que no solamente ocasiona pérdidas de gases, sino de temperatura por el calor arrastrado por los mismos, e influye en la duración de los materiales.

Las altas temperaturas alcanzadas en los hornos eléctricos obligan a los constructores a tener en cuenta todas estas circunstancias.

M. Baraduc Muller compara los materiales refractarios con relación a las cenizas y escorias fundidas y a los gases, a una esponja con relación al agua.

Las cenizas y escorias fundidas en contacto de los materiales refractarios y los gases en virtud de la presión interior, penetran por los poros de los materiales, cubriendo de una capa destructora todos los granos refractarios. En virtud del enfriamiento que experimenta al apartarse del interior, se produce una capa fundida que se cuaja, sirviendo de protectora del material restante; pero esta protección es sólo transitoria, pues llegando nuevas cantidades de gas o de escoria, la capa funde y penetran los agentes destructores más adelante, de lo que se deduce que cuanto menos poroso sea el material, más resistirá a estos efectos destructores, de las escorias y de los gases.

Además de la porosidad, debe tenerse en cuenta la máxima densidad del producto refractario, teniendo presente que cuanto mayor sea ésta, menos contracción experimentará el material en el horno y, por consiguiente, menos dislocaciones sufrirán los hornos con ellos construídos.

Las condiciones, pues, que debe presentar un material refractario para hornos, son:

1.^a Resultar infusible a la temperatura que ha de obrar el horno, algo aumentada.

2.^a No intervenir en las reacciones con los productos que se elaboran o con las primeras materias, cuando está en contacto con las mismas.

3.^a Poca porosidad.

4.^a Máxima densidad.

5.^a Poca conductibilidad térmica, aunque en general, esta propiedad sigue en sentido inverso a la densidad.

Los experimentos de M. Wologdine han de ser consultados, por los que se dedican a construir hornos eléctricos.

Los principales materiales empleados, son:

Productos refractarios siliciosos. — Son productos tan ricos como es posible en sílice, teniendo como mínimo 95 % y un aglomerante.

La sílice está proporcionada por el cuarzo, sílice, rocas cuarzosas, etc., que según ha demostrado M. Le Chatelier, en la mayoría de las rocas aumenta la dilatación de un modo continuo con la temperatura, por lo que, siguiendo a Cramer, no puede fijarse el volumen de dichas rocas aun después de haber estado sometidas 10 veces a 1400°.

La aglomeración debe efectuarse con la cantidad menor posible de aglomerante, no pudiendo pasar nunca del 2 % la cantidad de cal. El enfriamiento ha de ser lento.

La conductibilidad medida en calorías gramo por cm²., centímetro de espesor y segundo, vale

$$a = 0,0031$$

Una cochura a 1500° da producto cuya conductibilidad es 1,5 veces la que se obtiene con la efectuada a 1050°.

La sílice tiene una porosidad aproximada en peso, según Wologdine, de 27 %, y 42 % en volumen.

Productos a base de magnesia. — Actualmente estos productos no son suficientemente estables en sus dimensiones, y no pueden alcanzar su densidad

máxima, a causa de la falta de temperaturas suficientemente altas para la coadura.

Los mejores productos se obtienen calcinando en hornos continuos la giobertita.

Se emplea la magnesia pura para temperaturas altas, aunque experimentan contracciones elevadas, si se les calienta demasiado. Su resistencia mecánica es débil, por lo que se emplean productos menos puros que deben tener menos de 1,5 % de sílice, muy poca alúmina, no siendo el hierro en cantidad moderada perjudicial. La cal actúa, en presencia de la magnesia, como fundente; pero esta acción no empieza más que a temperaturas elevadas próximas a 1600° a 1800°; esta fusibilidad impide el uso de la dolomia en el revestimiento de los hornos eléctricos.

Según Baraduc-Muller, es posible fabricar productos magnésicos previa calcinación en el horno eléctrico, resultando productos casi fundidos, muy duros, refractarios y resistentes.

La conductibilidad, como se ha dicho anteriormente para los productos síliceos, es para la magnesia casi pura

$$a = 0,0071$$

La porosidad es 19 % en peso y 37 % en volumen.

Productos de carborundo. — Este producto es muy interesante, en particular por su conductibilidad eléctrica, cinco veces superior a la de los productos refractarios ordinarios, lo que le da valor

para construir vasos cerrados, en cuyo interior se hallan los productos reaccionantes.

El carborundo es muy oxidable, iniciándose la oxidación a 1600°; pero en atmósfera reductora resiste hasta 2200°.

Esta acción se limita naturalmente por la vitrificación de su superficie, elevándose la temperatura de fusión, lo que en ciertos casos permite su empleo en atmósfera oxidante.

La porosidad es de 17 % en peso y 35,2 % en volumen.

Productos refractarios de cromita.—Estos productos presentan a la vez la ventaja de ser simultáneamente neutros y muy refractarios. La primera materia es la cromita de hierro, que es tanto más refractaria, cuanto mayor es la cantidad de sesquióxido de cromo que contiene.

La conductibilidad varía, según la cantidad de aglomerante, entre

$$a = 0,0025 \text{ y } a = 0,0072$$

La porosidad del hierro cromado o cromita es de 12 % en peso y 26 % en volumen.

Productos refractarios de carbono.—Siendo el carbono infusible, su uso está indicado para altas temperaturas. Desgraciadamente sus aplicaciones sólo tienen lugar en atmósferas reductoras cuando los productos no pueden ser carburados.

Ladrillos refractarios ordinarios. — Deben ser pobres en hierro, siendo su conductibilidad, cuando han sido cocidos a 1050° , de

$$a = 0,0036$$

y a 1300°

$$a = 0,0048$$

en los que se ve que aumenta la conductibilidad cuando aumenta la temperatura de fabricación. La porosidad es de 17,08 % en peso y 30,8570 en volumen.

Ladrillos de bauxita. — La bauxita es óxido aluminico con mayor o menor cantidad de óxido férrico.

Su conductibilidad es de $a = 0,0033$ y la porosidad es de 22 % en peso y 41,49 % en volumen.



CAPÍTULO VIII

FABRICACIÓN DEL ÁCIDO NÍTRICO

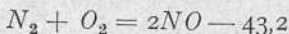
El ácido nítrico (NO_3H), es uno de los ácidos más importantes por sus aplicaciones químicas. Líquido blanco, muchas veces coloreado de amarillo o de rojo, por los mismos gases productos de su descomposición, disuelve la mayor parte de los metales, unido al ácido clorhídrico forma el *agua regia*, dotada de tanto poder disolvente que ni el mismo oro y platino, metales nobles, pueden resistir, disolviéndose en ella. Su acción oxidante debida a su fácil descomposición, hace que se aplique a la obtención de gran número de componentes químicos, la misma facilidad de descomposición hace que alguno de sus derivados orgánicos, como la trinitroglicerina y la nitrocelulosa, tengan poder explosivo, constituyendo la nitroglicerina y sus derivados las dinamitas, y el algodón pólvora. No obstante, el compuesto natural más importante del ácido nítrico es el nitrato sódico, que proporciona a los vegetales el nitrógeno combinado, indispensable para su desarrollo. La Agricultura necesita cada día crecientes cantidades de nitrato

de sales amoniacaes para el cultivo de las especies vegetales en los campos.

El ácido nítrico y los nitratos, durante muchos años fueron productos raros hasta que el descubrimiento de los yacimientos en Chile hizo que se extendiera su empleo cada día más. El ácido nítrico y los compuestos nitrogenados son proporcionados a las plantas, en la casi totalidad, por manantiales orgánicos, no obstante ser sus elementos comúnísimos en el reino inorgánico. Si examinamos la composición del ácido nítrico, NO_3H , notaremos que está formado por los elementos del aire y del agua: nitrógeno, oxígeno e hidrógeno.

No obstante esto, la apatía, más o menos real, del nitrógeno para combinarse, ha impedido durante largo tiempo que se pudiera lograr su combinación con la producción sintética del codiciado producto de un modo industrial.

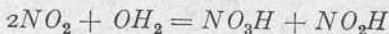
La combinación del oxígeno con el nitrógeno, mediante la acción del arco eléctrico es conocido desde Cavendish (1781), pues la chispa eléctrica en el aire produce óxido nítrico.



reacción endotérmica facilitada por consiguiente por una temperatura alta. A partir de 600° el óxido nítrico se combina con el oxígeno, dándonos el bióxido



que se disuelve en el agua, formando los ácidos nítrico y nitroso



Hasta aquí se había creído que la formación del óxido nítrico fundamental era sólo cuestión de temperatura.

Los experimentos de Nernst habían determinado que a 2000° se establecía el equilibrio de reacción con 1,2 vol. %; a 2500° con 2,6 vol. %; a 3000° con 5,3 vol. %. La rapidez con que se produce el equilibrio, también varía con la temperatura, pues mientras a 1500° necesita algunas horas, a 2500° se efectúa en fracción de segundo. De estos experimentos se deduce la necesidad de operar a temperaturas altísimas con descenso rapidísimo, luego, a menos de 1500°.

Más modernamente, Haber logró con arcos fríos (menos de 3000°), rendimientos del 10 vol. % con aire, y del 14 vol. % empleando aire rico en oxígeno. De estos experimentos se deduce que el efecto no es solamente térmico, sino producto de la energía eléctrica, siendo la electricidad la que activa las moléculas de oxígeno y nitrógeno para que se combinen.

La resolución industrial de este problema atrajo, como es consiguiente, la atención de químicos y electricistas; pero su resolución completa sólo tuvo lugar en 1903 por los sabios noruegos Birke-land y Eýde, siendo hoy el ácido nítrico del aire y sus derivados, productos comerciales.

El descubrimiento de los sabios noruegos, no es un hecho aislado, sino el último eslabón de una cadena de ensayos y pruebas que parten de principios del siglo XIX que conviene conocer.

Método L'ébvre. — Aunque sea sólo desde el punto de vista histórico, debemos citar el método patentado por Madame L'ébvre en 1839, en Inglaterra, por el cual se pretendía producir el ácido nítrico haciendo saltar la chispa entre electrodos de platino en un recipiente de vidrio por el que circulaba aire.

Como manantial eléctrico usaba un carrete de inducción.

Procedimiento Grim. — En 1882 M. Grim tomó de nuevo la tarea de resolver el problema, haciendo importantes observaciones sobre la influencia de la presión y de la humedad.

Procedimiento Berthelot. — Emplea los efluvios sobre el aire en presencia de agua o de una solución diluída de potasa.

Método Mac-Dougall y Howles. — En él se emplea el arco eléctrico, usando corriente procedente de una dínamo y un transformador o de un alternador.

El aparato empleado (fig. 34), consiste en una serie de arcos voltaicos *O* que están establecidos en unos recipientes de tierra cocida o de otra substancia análoga, a los cuales llega el aire por *E* y sale por *G*, pasando a los aparatos o torres de absorción *c, c, c, c*, entrando por la parte inferior y saliendo por la superior. El aire residual pasa a *M* en donde se mezcla con nueva cantidad de aire nuevo y mediante una bomba se inyecta otra vez en los aparatos *O*.

Una instalación industrial de una fábrica exige 500 aparatos, en donde obra el arco eléctrico. La generatriz empleada por el inventor producía corriente alternativa a 50 períodos, que por un transformador elevaba su potencial a 7500 voltios. Con 5000 voltios y una separación de 38 mm. entre

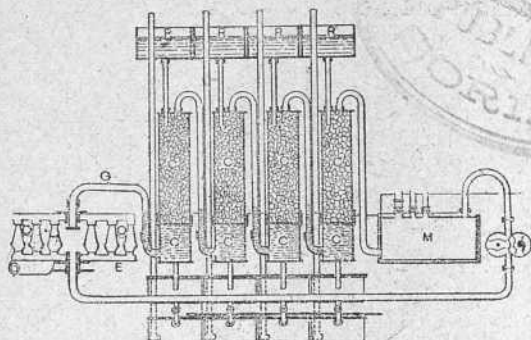


Fig. 34

los electrodos se obtenía una llama uniforme, y con 7500 v. la llama se mantenía perfectamente a 50 mm.

El rendimiento era de 25 gramos de ácido nítrico por caballo hora.

Procedimiento Bradley. — Puesto en marcha por el «Atmospheric Products C.^o» empleando energía eléctrica del Niágara, en 1902.

El método primitivo de Bradley se muestra esquemáticamente en la fig. 35, y está formado por dos tambores. Uno exterior que lleva una serie

de electrodos *A*, que terminan interiormente en puntas de platino. En el interior otro cilindro lleva los otros electrodos *B*, de modo que entre unos y otros se establecen los arcos. Si ponemos uno de los cilindros en movimiento, al estar frente unos electrodos de los otros se establece el arco, que se alarga, por el movimiento hasta extinguirse, pero es para establecerse de nuevo.

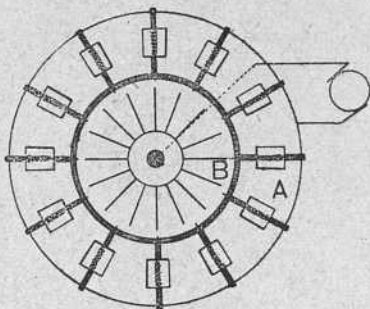


Fig. 35

Abandonado este procedimiento, Bradley ideó otro indicado en la fig. 36 que consiste en una serie de recipientes *b* en cuyo interior están situados los electrodos geniculados. Cada recipiente posee tubo de entrada de aire y otro *c* de salida que comunica por medio la conducción general *t* con la torre de absorción *h*.

Los arcos están alimentados mediante una dínamo *g*, la línea *f* y transformadores.

El arco se establece en el ángulo de los electrodos, punto más cercano, corriéndose hacia la puerta

en donde se extinguen para volverse a reproducir.

Este método, que rehuía el empleo de arcos voluminosos no atravesables por la corriente eléctrica

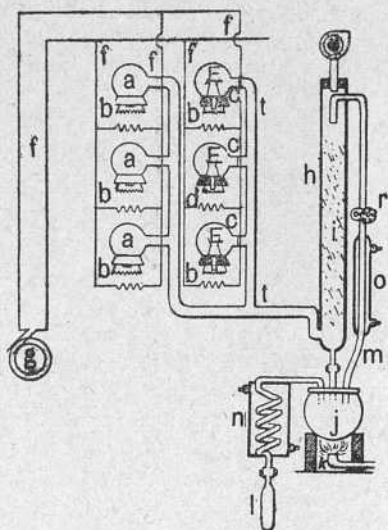


Fig. 36

por su densidad, substituyéndolos por otros menores, no ha dado resultados, cesando al poco tiempo la fabricación.

Procedimiento Birkeland y Eyde. — En este procedimiento se emplea el arco eléctrico en forma de disco.

Si establecemos un arco eléctrico en un campo magnético constituido por un potente electroimán,

estando las líneas de fuerza normales al plano del arco, se notará que éste, siendo la corriente continua, se extiende (fig. 37), tomando la forma de un semidisco. El profesor Birkeland, casualmente, empleando una corriente continua de 40 amperios y 500 voltios, vió, al establecerse el arco, la formación de un disco semicircular de 10 cms. de diámetro.

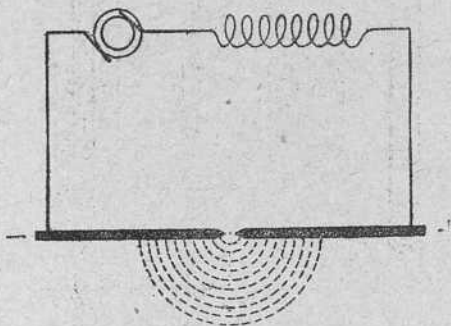


Fig. 37

metro, estando los electrodos a 2 mm. de distancia. El arco al mismo tiempo producía un silbido intolerable.

Cambiando la corriente continua por la alterna, en vez de un disco semicircular, aparece uno completo (fig. 38).

Según Birkeland la formación de este disco de fuego es debido a que en los extremos de los electrodos se establece un arco por el que pasa la corriente, constituyendo un conductor fácil de desplazar y elástico, que en virtud del campo magné-

tico potente se extiende aumentando el diámetro, con lo cual aumenta la resistencia de tal manera que puede formarse otro arco en los extremos. Este tiene menos resistencia, por lo cual el arco distendido se apaga, mientras el nuevo aumenta de diámetro. Cuando en vez de una corriente continua se emplea otra alternativa, los arcos que tienen un valor positivo, se extienden en un sentido

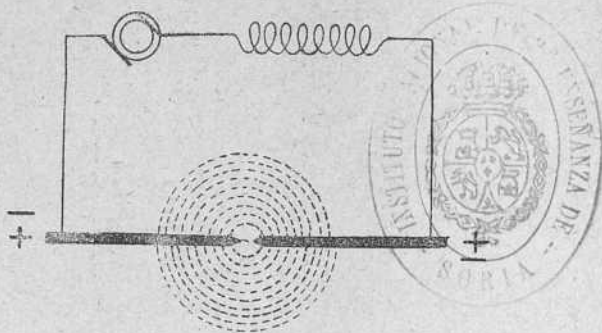


Fig. 38

mientras los negativos lo efectúan en otro, constituyendo un disco completo. La causa del ruido es la variación de tensiones en la corriente, como podríamos comprobar por medio de un oscilógrafo.

El elemento fundamental del método Birkeland y Eyde es el horno dispuesto especialmente a este efecto.

La fig. 39 representa esquemáticamente este horno, compuesto de dos discos de material refractario colocados en un plano perpendicular a

la línea de polos del electroimán, y dejando en el centro una cavidad *m*, en donde se extiende el arco discal. En dirección diametral se hallan los electrodos del arco, de cobre con refrigeración mediante agua.

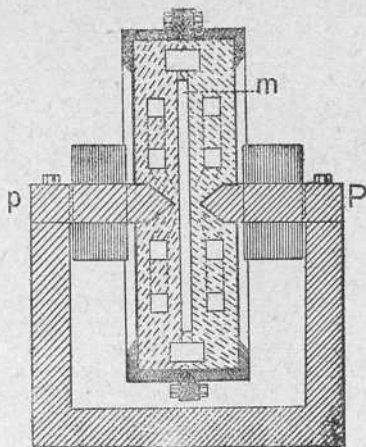


Fig. 39

La fig. 40 representa una sección del horno Birkeland y Eyde, indicándose por medio de flechas la marcha del aire a su entrada y salida del mismo.

Los hornos establecidos en Notodden (Noruega), emplean cada uno 500 kv. El aire por medio de ventiladores llega al horno con una velocidad de 2500 litros por minuto y sale a la temperatura de 600°, que es demasiado elevada para las operaciones siguientes, por lo que se le hace primero pasar por una caldera tubular que lo rebaja a 200°,

recuperándose el calor; luego por tubos refrigerantes, que lo reducen a 50° c. entrando en las llamadas torres de oxidación, y luego a las de absorción.

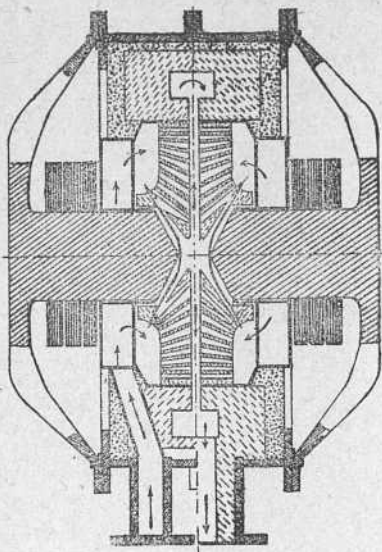


Fig. 40

En las torres de oxidación el óxido nítrico pasa a bióxido, según hemos dicho



por simple acción del oxígeno del aire.

Constituyen estas torres unos cilindros de palastro revestidos interiormente de materiales capaces de resistir la acción de los ácidos, de ellos pasa el aire

cargado de bióxido de nitrógeno a las torres de *absorción*, que tienen la forma de prismas, de cuatro metros cuadrados de base por 10 de altura, están llenas en sus $\frac{2}{3}$ de fragmentos de cuarzo, circulando el agua en sentido inverso de la marcha de los gases que penetran por la parte inferior, mientras aquélla cae en forma de lluvia.

El agua disuelve el ácido nítrico, mientras los gases son reoxidados en las torres, y al fin son enviados a una torre final con cal, con la cual forman una mezcla de nitrato y nitrito cálcico.

Esta mezcla tratada por el ácido nítrico de las torres, deja en libertad de nuevo el ácido nitroso, quedando una masa de nitrato cálcico, útil, ya como abono nitrogenado, por lo que se vende en esta forma en el comercio.

El ácido nitroso sirve, saturando bases, para formar los nitritos, de los cuales el sódico es empleado corrientemente en tintorería para la preparación de los colores azóicos.

Método de la Badische Anilin und Sodafabrik. — Esta potentísima sociedad alemana, ha establecido también la industria del ácido nítrico del aire substituyendo los hornos de arco discal de Birkeland y Eyde por hornos de arco prolongado en torbellino de Schönherr.

El arco (fig. 41), eléctrico alternativo de alto voltaje, estalla entre el electrodo *E* y el *G*₁. En el sentido de las flechas entra el aire que asciende enfriando el tubo central para volver a descender y subir por el centro, todo como indican las flechas.

Esta corriente de aire que penetra en este tubo cent al tangencialmente, arrastra el arco que se alarga en forma de torbellino. Según la fuerza electromotriz y la intensidad de la corriente, puede este arco alcanzar la longitud de 5 a 7 metros, quedando al fin establecido entre E y los electrodos G_2 y G_3 .

El aire cargado de NO es enfriado por agua en H y por el aire nuevo que ha de entrar en reacción, el cual entra en contacto con el arco a 500° mientras los gases salen a 850° y con un 2 vol. % de NO .

Hoy día, tanto si se emplea el Horno Birkeland como el de la Badische, cuyas sociedades han juntado su producción, se puede asegurar que no faltará al agricultor el nitrato tan indispensable para obtener buenas cosechas en sus esquilmas tierras, con lo cual quedan confirmadas una vez más las palabras de Sr. William Crookes de que «El Laboratorio con el concurso de las fuerzas hidráulicas, salvarán al mundo del hambre».

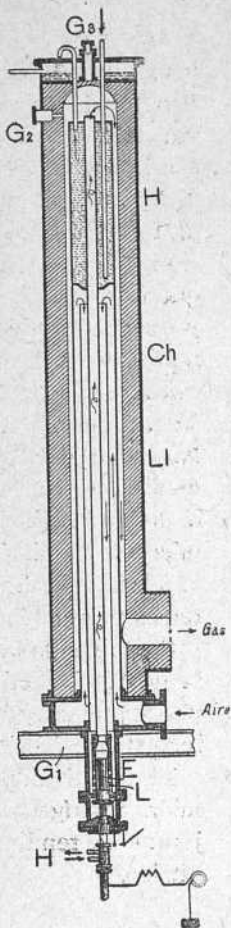


Fig. 41

Modificaciones de los sistemas anteriores. — Según hemos indicado, por los experimentos de Haber, el rendimiento en *NO* se mejora mucho cuando en vez de aire ordinario se emplea aire peroxigenado, con lo cual se abre un camino para el mejoramiento de la industria del ácido nítrico sintético.

Hoy día, gracias a los trabajos de Linde, la licuación del aire es operación industrial. El aire líquido que está constituido por una mezcla de nitrógeno y oxígeno líquidos, y de punto de ebullición diferentes, ha dado pie a la industria de separación de estos gases que se venden, en particular el oxígeno, en redomas de acero a alta presión. Este oxígeno ha mejorado la industria de las construcciones mecánicas con la aplicación del soplete oxhídrico o del oxiacetilénico para la soldadura autógena, mientras el nitrógeno halla notable aplicación en la fabricación de la cianamida cálcica de que hablaremos más adelante.

Combinando la industria del ácido nítrico, con la de la cianamida, enlazadas por el aire líquido, puede preverse una importante mejora en la ya hoy importante fabricación.

El aire líquido dará al nitrógeno para la cianamida, y oxígeno que peroxidando el aire, nos mejorará el rendimiento en la industria del ácido nítrico.

El ácido nítrico en Alemania durante la guerra. — El bloqueo efectivo contra los imperios centrales durante la guerra impidió la entrada de los grandes cargamentos de nitrato sódico procedente de Chile

con los cuales fabricaba el ácido nítrico indispensable para la elaboración de los explosivos; no obstante a dichos países no les faltó dicho producto que produjo aumentando sus instalaciones electroquímicas y por medio del arco, seguramente el de Shönherr, pudo producir las 10,000 toneladas anuales que necesitaban sus fábricas de pólvora y explosivos.

No obstante la misma introducción del sistema en Alemania resultó una sorpresa por cuanto si el poder en fuerza hidráulica es poca y no puede concebirse se recurriera a centrales térmicas con máquinas de vapor o de gas que daría precios elevadísimos si la falta de carbón no constituyera por sí sola otra dificultad. Débese hacer constar que la fabricación sintética del ácido nítrico dió a Alemania medios de defensa al encontrarse bloqueado y en guerra contra las más potentes naciones del globo.

CAPÍTULO IX

CARBURO CÁLCICO — CIANAMIDA, ETC.

Carburo cálcico. — (CaC_2). — En 1836, Davy, intentando producir el metal potasio por simple reducción del óxido metálico con el carbón, preparó una pequeña cantidad de un polvo negruzco de composición mal definida, que contenía carbono y potasio. Este carburo tratado por el agua daba un carburo de hidrógeno (acetileno).

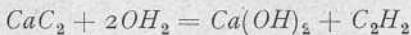
Desde el descubrimiento de Davy, las observaciones sobre los carburos metálicos menudearon, y en 1861 Wohler preparó el de calcio, Berthelot, en 1866, el de sodio; Maquenne, en 1892, el de bario, hasta que Moisan en 12 de diciembre del mismo año 1892, anunció a la Academia francesa que había logrado producir en el horno eléctrico un carburo de calcio, líquido al rojo y fácil de recoger.

Ya en 1880, Borchers y luego Willson habían preparado este carburo; pero Moisan fijó las condiciones para producir un carburo definido, relativas a las proporciones de cal y carbón y a la temperatura que debe ser de 3000°. A Moisan se

le debe considerar, pues, como inventor de la industria del carburo de calcio y, por consiguiente, del acetileno.

Propiedades físicas y químicas del carburo de calcio. — El carburo de calcio es flúido en el momento de su formación en el horno eléctrico. Enfriándose cristaliza, presentándose en masas duras de color gris oscuro y aspecto análogo al del cok. Su densidad es 2,2, tiene la dureza del granito y su fractura es cristalina.

Es muy higrométrico, al aire libre absorbe la humedad atmosférica; el oxígeno del agua se fija sobre el calcio transformándolo en cal, y el hidrógeno sobre el carbón constituyendo el acetileno.



Esta acción del agua sobre el carburo disminuye al aumentar la temperatura, así M. Pellissier ha demostrado que al calor del rojo puede echarse agua sobre el carburo sin que reaccione.

El nitrógeno se combina con el carburo cálcico fundido, produciendo la cianamida, de que hablaremos luego, por su importancia como abono nitrogenado.

Preparación. — El carburo de calcio se obtiene reduciendo la cal por medio del carbón



en cuya fórmula, aplicando los pesos atómicos, podemos deducir que para producir 100 partes

de carburo, deben emplearse teóricamente 87,5 p. de cal y 56,25 de carbón.

Energía gastada en la producción. — Si consideramos las cantidades de carbón puestas en juego en la reducción, se ve, según la termoquímica:

<i>CaO</i>	122
Cuerpos reaccionantes	122
<i>CaC₂</i>	-0,65 cal.
<i>CO</i>	+28,9
Cuerpos producidos	28,25
La diferencia	93,75 calorías es el calor de formación del carburo cálcico.

Este calor se refiere a CaC_2 , o sea, a 64 gramos aplicando los pesos moleculares, por lo que 1 kg. de carburo necesita 1465 cal. a cuya cantidad de calor hay que añadir la necesaria para elevar la masa de cal y carbón y compensar las pérdidas por irradiación.

El calor específico de la cal es muy pequeño, por lo que puede despreciarse. El de carbón vale 0,46 y como son necesarios 562,5 gramos por 1 kg. de producto para elevarlos a 3000°, se necesitarán

$$0,5625 \times 0,46 \times 3000^\circ = 776 \text{ cal.}$$

Contando una pérdida de 15 % por radiación, se tendrá finalmente:

Calorías para la reacción	1465 cal.
Cal. absorbidas por el carbón	776 »
Pérdidas por irradiación	336 »
Total.....	2577 cal.

equivalentes a $\frac{2577}{630} = 4,1$ caballos hora, aunque debieran tomarse unos 5 caballos hora por kilogramo de carburo.

Según los trabajos de Keller, presentados al Congreso internacional de Acetileno en 1900, celebrado en París, con un horno de 7500 amperios a 20 voltios, trabajando con una mezcla de 100 kgs. de cal y 65 kgs. de carbón, se obtenía un rendimiento de 6,2 kgs. de carburo por kilovatio día, resultando un carburo de 300° litros de acetileno por kg. Si la mezcla reaccionante era de 100 kgs. de cal por 60 kgs. de carbón, se producían 7 kgs. de carburo; pero sólo rendía 190 litros de acetileno por kilogramo, que viene a corroborar el valor antes indicado.

Hornos eléctricos. — Los hornos empleados para la fabricación del carburo de calcio, son muy variados, según los distintos constructores. Unos son de producción continua, en los que el carburo que se produce va saliendo fundido en chorro continuo,

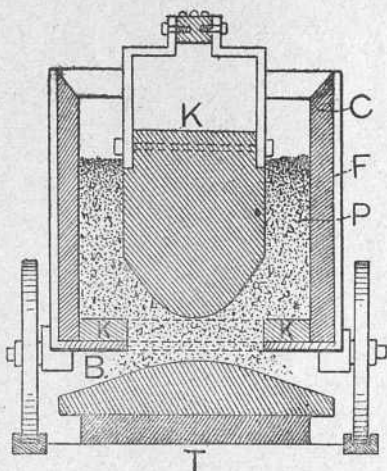


Fig. 42

mientras la mezcla de primeras materias entra en el horno; otros son de marcha discontinua. Los hay que usan corriente continua; otros alternativa.

Entre estos hornos, citaremos el de Siemens y Halske (fig. 42), de marcha continua, en que el

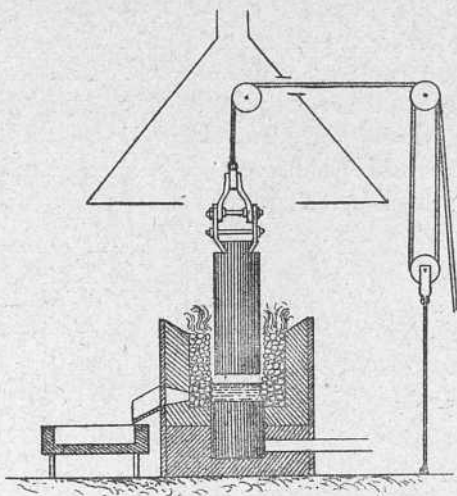


Fig. 43

horno está montado sobre un vagón que se traslada.

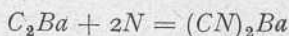
Los electrodos son *T* y *K*, siendo *P* la mezcla de cal y carbón.

Los hornos Bradley consisten en un horno de solera giratoria, en que la llanta forma uno de los polos, siendo de hierro revestido de grafito, al cual no se adhiere el carburo formado.

La Sociedad de carburos metálicos (fig. 43), emplea un horno con el electrodo superior móvil, que por un mecanismo especial se levanta más o menos, según la resistencia al paso de la corriente.

Una disposición análoga tienen los hornos Keller.

Cianamida cálcica. — Los químicos Franck y Caro hicieron reaccionar el nitrógeno sobre los carburos metálicos, obteniendo resultados diferentes, según eran los metales que los formaban; así, mientras con el carburo de bario se producía cianuro bórico.



con el de calcio se originaba un compuesto diferente; la cianamida cálcica



La importancia de este producto nitrogenado se deriva de su aplicación como abono nitrogenado en agricultura, bajo el nombre de «cal-nitrógeno».

El procedimiento de preparación se basa en la absorción del nitrógeno por el carburo de calcio, cuando ambos compuestos están a la temperatura de 1100°.

El nitrógeno se obtiene del aire por separación del oxígeno mediante el cobre al rojo, o por destilación fraccionada del aire líquido, como hemos dicho anteriormente.

La reacción debe verificarse al abrigo del aire, pues el oxígeno nos destruiría el producto elaborado; además, la calefacción ha de ser muy regular durante las 30 a 40 horas que dura la operación, lo que puede tan sólo obtenerse por procedimientos eléctricos.

La cianamida cálcica es hoy un producto corriente en el mercado.

Carborundo. — El carborundo, carburo de silicio, fué descubierto por Acheson, tratando en el horno eléctrico una mezcla de carburo y arcilla.

En la industria úsanse como materias primas la arena, cok, aserrín de madera (60 partes de arena de gres pura, con 40 p. de cok), a cuya mezcla se añade 5 partes de sal bruta y 2 partes de aserrín para hacer la masa porosa.

Los hornos empleados son rectangulares, contruídos de ladrillos refractarios puestos en seco, hallándose en cada extremidad un electrodo de 35 carbones con 4 pulgadas cuadradas de sección y 30 de longitud, unidos a los cables conductores.

El horno se llena hasta la mitad de la mezcla antes citada, en la masa y uniendo los extremos de los electrodos se coloca la *mecha* para iniciar la operación, la cual está formada en 500 gramos de granos de cok colocados en una cavidad semicilíndrica, acabándose, luego, de llenar el horno.

Se lanza una corriente de 100 a 250 voltios y al cabo de 4 a 5 horas se ve la parte superior del horno bajar y agrietarse, desprendiéndose vapores amarillos de sodio, se continúa calentando hasta

36 horas; entonces se interrumpe la corriente, dejando enfriar el horno, después de lo cual se desmontan las paredes laterales, se separa la mezcla reaccionante, hallándose primero el carborundo amorfo, y luego alrededor de la mezcla el cristalizado, estando los mejores cristales formados alrededor de la mecha, constituyendo una capa cilíndrica magníficamente coloreada.

Según Fitzgerald, de la «Carborundum Comp.^o», en un horno grande de 746 kv. se consumen por kilogramo de carborundo 8,5 kilovatios hora.

CAPÍTULO X

DEL OZONO Y SUS APLICACIONES

El ozono (del griego *yo huelo*, por su olor especial), es conocido desde hace largo tiempo, aunque sus aplicaciones industriales se hayan deducido en nuestros días. En 1781 Van Marum hizo la observación de que el oxígeno, o el aire, sometido a la acción de una serie de descargas eléctricas, adquiría un olor especial y oxidaba más fácilmente el mercurio.

Estas observaciones, que de continuarse debían llevar al descubrimiento del ozono, quedaron abandonadas hasta 1840, en que el químico de Basilea Schoenbein las repitió, dando al producto que toma cuerpo en estas condiciones, el nombre de *ozono*. No obstante, su verdadera composición, quedó desconocida hasta que las experiencias de Fremy, Becquerel y Baumert dieron a conocer que el ozono es sencillamente un producto de condensación del oxígeno, es decir, que



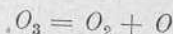
lo que equivale a decir que la molécula de oxí-

geno consta de dos átomos, mientras que la de ozono está constituida por tres. Es decir,

una molécula de oxígeno = O_2

una molécula de ozono = O_3

Esta composición especial del ozono y la facilidad con que se rompe su molécula



dándonos oxígeno atómico O con un poder de combinación mucho mayor que el del oxígeno ordinario, nos explican las aplicaciones cada día crecientes de este cuerpo, para producir oxidaciones o para destruir la materia orgánica que es fácilmente quemada.

El ozono se halla naturalmente en el aire en más o menos cantidad, se produce en ciertas reacciones químicas y en algunas electrolisis, pero el método más corriente para su producción es el de someter el oxígeno o el aire a la acción de la descarga eléctrica.

Producción del ozono. — Ozonizadores. — Hemos dicho ya que el ozono se producía en algunas reacciones químicas; pero el método empleado ordinariamente es el de someter el oxígeno o el aire a la acción de la descarga eléctrica, en aparatos que reciben el nombre de ozonizadores.

Los ozonizadores pueden considerarse como condensadores, cuyas armaduras están sometidas a potenciales iguales y de signo contrario, de los

cuales se utiliza la acción de la descarga eléctrica sobre el aire o sobre el oxígeno. En su forma más elemental, un ozonizador se compondrá de una superficie colocada frente a una punta o a otra superficie, entre las cuales y al través del aire o del oxígeno se produce la descarga. En la práctica, los aparatos adoptan gran número de modificaciones, según la aplicación a que los destina su inventor.

Así, en vez de una punta, se aumenta el número

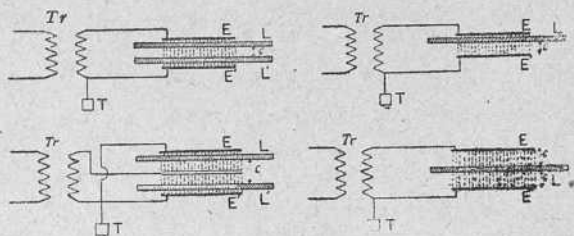


Fig. 44

transformando la superficie en peine o cepillo; se evita la formación de arcos voltaicos, en ciertos ozonizadores, intercalando dieléctricos o tabiques aislantes, con lo cual se aumenta la resistencia con pérdida de tensión y disminución del rendimiento.

Cuando se usan dieléctricos, pueden adoptarse una de las cuatro disposiciones indicadas en la figura 44.

En la primera, los dos polos del transformador Tr se unen a los dos electrodos E y E' colocados

sobre dos dieléctricos L , L' . Uno de los polos del transformador está unido con tierra en T .

En la segunda, sólo hay un dieléctrico en el electrodo L . En la tercera, los dos electrodos EE' están unidos a un solo polo del transformador, con dos dieléctricos LL' e intercalado otro electrodo c unido al otro polo del transformador.

Por fin, en la cuarta, puede establecerse un dieléctrico L separado igualmente de los dos electrodos.

Estos ozonizadores pueden ser fijos o rotatorios en los cuales los electrodos pueden ser giratorios o los que parecen interruptores y encebadores de efluvios.

La energía eléctrica empleada ha de dar suficiente carga a los dos electrodos para que se establezca la chispa ya en su forma sencilla, de penacho, o el silencioso efluvio, empleándose en la industria la corriente alternativa producida por un transformador.

Debemos tener en cuenta que la producción del ozono no se refiere a electrolisis alguna, sino a un efecto fotoeléctrico sobre el oxígeno, análogo al que los rayos químicos de la luz solar ejercen sobre las sales de plata, en los que está fundada la fotografía.

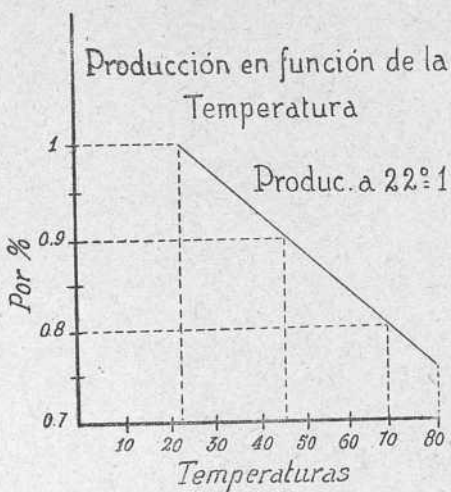
Forma de las descargas. — Las descargas eléctricas para la producción del ozono pueden agruparse del modo siguiente:

1.º Efluvios, chispas en penacho, chispas intermitentes emitidas por electrodos metálicos en forma de punta, peine, pincel o cepillo, bola, etc., y

2.º El de efluvios en forma de hojas luminosas emitidos por superficies dieléctricas, muy ricas en rayos ultravioletados.

Según los experimentos de Warburg (1908), el rendimiento de los aparatos en que la descarga es del primer grupo, es sólo el 55 % del de los aparatos en que los efluvios pertenecen al segundo grupo y para los cuales son necesarias corrientes de alta tensión.

Influencia de la temperatura. — El ozono empieza a descomponerse a 100º y a 270º lo efectúa



con tanta violencia, que constituye una verdadera explosión.

Si el ozonizador trabaja a temperaturas próximas a 100° , su rendimiento es pequeño, pero a 270° es completamente nulo.

En la figura 45 se representa el diagrama de la variación del rendimiento con la temperatura hasta 80° C. para el aire.

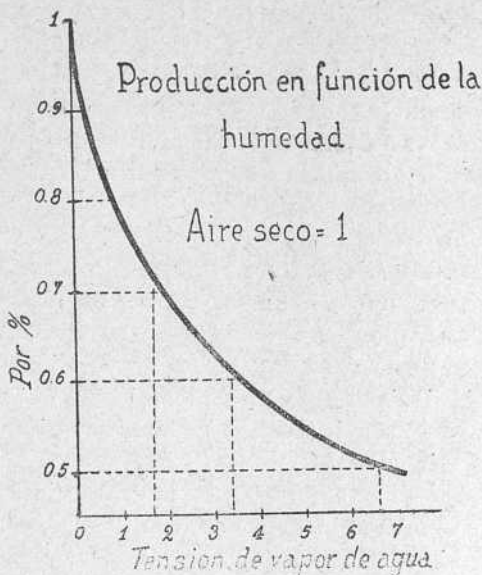


Fig. 46

Si tomamos la cantidad de ozono producida a 22° , como 100, vemos que a 80° C. sólo es de 76, habiendo disminuído, por lo tanto, el rendimiento en el 24 %.

Cuando se ozoniza el oxígeno puro no se experimenta esta pérdida, sino al contrario, un ligero

aumento para disminuir hacia 100° y reducirse a cero a 270° .

Influencia de la humedad. — El vapor de agua que acompaña al aire ejerce una influencia aun más decisiva que la temperatura, como se indica en el gráfico de la figura 46.

En el que tomando por patrón 100 el del aire seco, se ve disminuir el rendimiento a menos del 50 % cuando la tensión del vapor de agua es de 7.

Si en vez de aire se ozoniza el oxígeno puro, la pérdida de rendimiento es más lenta que en el aire.

Influencia de la frecuencia. — Un ozonizador constituye un verdadero condensador con descarga oscilante, en el cual, por lo tanto, entre el final de una serie de oscilaciones y el principio de la serie siguiente, hay un período inactivo. Es evidente que conviene abreviar en lo posible este período inactivo, lo que se logra aumentando la *frecuencia* de la corriente, con la cual mejoraremos el rendimiento sin aumentar considerablemente y proporcionalmente la potencia de la máquina. Es decir, que el rendimiento es proporcional al número de períodos de la corriente alternativa empleada.

Influencia de la tensión de la corriente. — Si tenemos presente la influencia de la temperatura sobre el rendimiento, se comprenderá que la tensión de la corriente ha de ser lo más alta posible, lo que nos

explica la falta de éxito de los ozonizadores a baja tensión, no obstante el empleo de refrigerantes, circulación de agua helada, uso del hielo, etc.

Condiciones de los ozonizadores. — De lo expuesto anteriormente deducimos las condiciones que debe reunir un ozonizador para que produzca un buen rendimiento. Estas son:

- 1.º Trabajar a temperatura baja.
- 2.º Aire seco.
- 3.º Efluvios en forma de hoja entre dieléctricos.
- 4.º Tensión de la corriente alta.
- 5.º Alta frecuencia.

Consumo de energía. — Berthelot ha calculado el trabajo necesario para la producción del ozono, partiendo de las cantidades de calor desprendidas: por el ácido arsenioso al ser oxidado por el ozono y por el oxígeno ordinario, deduciendo que para un gramo de ozono son necesarios 262 kilogrametros, o sea, que 1 caballo-hora produciría, teóricamente, 1030 gr.

No puede, de mucho, alcanzarse en la práctica este valor dado por el cálculo teórico en parte por la imperfección de los aparatos y por otra, por el consumo de energía en las máquinas, bombas, etc. Con los ozonizadores más perfeccionados se puede lograr un rendimiento práctico máximo del 40 % del teórico, pero de ordinario sólo se alcanza el 20 % y en muchos casos no se llega al 2 %. Un rendimiento práctico, bueno, debe calcularse el 15 %

del teórico, o sea, de 155 gramos de ozono por caballo-hora.

Concentración del ozono producido y rendimiento de efectos producidos. — Es importantísima la relación entre el estado de concentración y el rendimiento de los aparatos industriales productores de ozono.

Debemos en primer término tener presente que para la misma cantidad de ozono producido, la cantidad de aire o de oxígeno a ozonizar ha de ser menor cuanto mayor sea la concentración producida, con lo cual se produce una economía en el movimiento del aire, volumen de aparatos, etc.

Se sabe, además, que ciertas bacterias no son destruídas por el ozono diluído y siendo la esterilización de las aguas la principal aplicación del ozono, se comprenderá que sea importante la concentración. Vestigios de ozono no producen la muerte de las bacterias, necesitándose, en general, medio miligramo como mínimo de ozono por litro, para empezar su acción sobre los organismos patógenos. Otros exigen hasta 3 miligramos por litro.

Aparatos productores de ozono. — Imposible sería para una obra de estas dimensiones emprender la descripción de todos los aparatos ideados para la producción del ozono; así, pues nos limitaremos a presentar sólo algunos tipos que nos sirvan para apreciar la aplicación de los datos teóricos, pudiéndose comparar los resultados prácticos de los mismos.

Aparatos Siemens. — El antiguo ozonizador Siemens, formado por un tubo de vidrio, modificado por Houzeau y Berthelot, con dos dieléctricos rodeados de agua, ha servido de tipo al ozonizador industrial de Siemens de un dieléctrico concéntrico con un electrodo metálico.

La fig. 47 nos indica en esquema un ozonizador

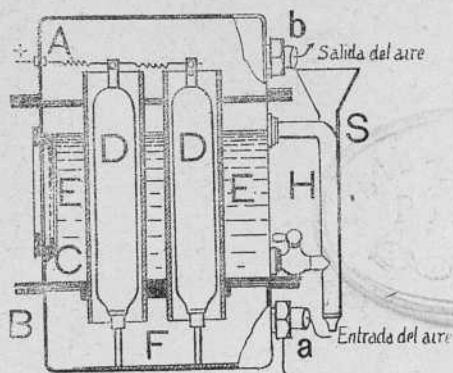


Fig. 47

de este tipo, en el cual *A* y *B* son cajas metálicas por las que entra y sale el aire por las aberturas *a* y *b*, que sigue una marcha ascendente.

La caja central *C* separada de las anteriores, tiene una circulación de agua que penetra por el embudo *S* y la parte inferior, saliendo por la superior *H*. Esta agua obra por una parte como refrigerante y por otra como electrodo externo a cuyo fin está enlazado con tierra por el tubo *H* citado,

estando por lo tanto, el transformador con un polo unido a tierra.

Cada caja comprende, además, dos líneas de cuatro tubos de vidrio *E* fijos al fondo de la caja *E*, y concéntricamente a los mismos los cilindros *D* de aluminio, aislados por un tubo central de vidrio que los sostiene del fondo de la caja *F* y unidos al otro polo del transformador.

El aire entra por la caja *B*, circula por entre los tubos *E* y los manguitos *D*, sufriendo los efectos de los efluvios saliendo por la parte superior con su oxígeno condensado en parte en forma de ozono.

Aparatos Turdal, Scheneller y Vandersléen. — Este ozonizador es un aparato de chispas de penacho

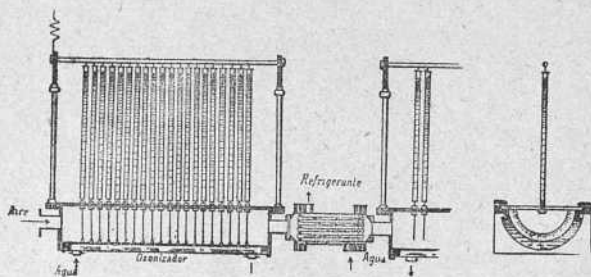


Fig. 48

producidas por pinceles y superficies metálicas. Las descargas disruptivas se impiden mediante la interposición de resistencias líquidas en el circuito.

El esquema de la figura 48 nos muestra una sección del aparato formado por dos semicilindros

metálicos concéntricos, por entre los cuales circula una corriente de agua helada. Continuamente están colocados unos pinceles semicirculares sostenidos por unos tubos verticales constituídos por resistencias líquidas de agua y glicerina.

La caja semicilíndrica está cerrada herméticamente por una placa de vidrio perforada para dar paso a los conductores de los pinceles.

El rendimiento de este aparato es débil, no llegando a 7 gramos de ozono por kilovatio hora, con la concentración de medio miligramo por litro.

Aparatos Otto, Marnier, Abraham. — Se fundan en el empleo de dos superficies dieléctricas planas

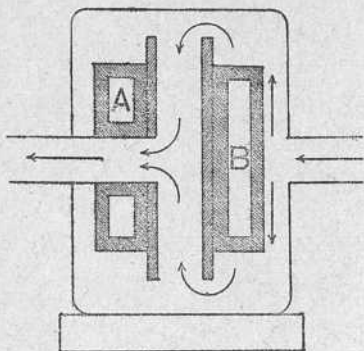


Fig. 49

constituídas por vidrios, recordando su forma la de los condensadores ordinarios. Uno de los vidrios, fig. 49, está agujereado en su centro para permitir la aspiración del aire al través de los elec-

trodos que son dos cajas *A*, *B*, huecas, para permitir la circulación de agua fría.

Aplicaciones del ozono. — *Esterilización del agua.*

— Hemos dicho ya que la aplicación más importante del ozono se refiere a su poder microbicida, por oxidación de las materias orgánicas, que tiene uso cada día más extendido en la purificación de las aguas de alimentación de las ciudades.

El ozono en el agua y en presencia de materia orgánica, desdobra su molécula, dándonos oxígeno en estado *atómico* o *naciente*, con gran poder de combinación, por el que quema la materia orgánica existente sin que nos deje residuo alguno, si no es una cantidad de oxígeno disuelto que las hace más potables, lo mismo que el ácido carbónico procedente de la combustión.

Las sales minerales disueltas en el agua no sufren variación alguna, excepto las sales ferrosas que pasan a férricas.

Es muy notable el poder descolorante del ozono en las aguas. Un espesor de 2 metros de agua de río ordinaria no permite ver a su través un arco eléctrico de 10 amperios; pero basta medio gramo de ozono por metro cúbico a la dosis de 8 miligramos por litro de aire, para que el agua adquiriera una transparencia perfecta con un tinte azul puro.

En cuanto a la acción microbicida del agua, hoy día es reconocida por todas las eminencias médicas, habiendo dejado de ser el precio de coste un inconveniente para su aplicación.

La figura 50 nos da un esquema de una instalación para la depuración de aguas por el ozono.

El agua es previamente filtrada para separar las materias en suspensión, recogién dose en un depósito *B*, de donde pasa a la torre ozonizadora *C* en la que cae en forma de lluvia. Esta torre está llena de piedras y guijarros, reuniéndose el agua en los depósitos inferiores.

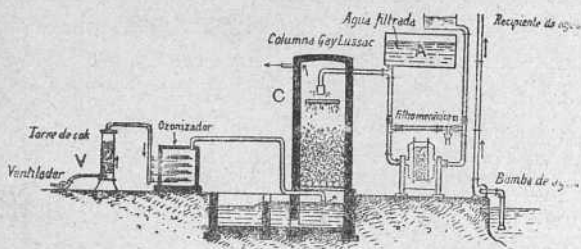


Fig. 50

El aire es tomado por el ventilador *V*, pasa al ozonizador *O* y de allí es inyectado a la base de la torre *C*; de modo que en esto se hallan establecidas dos corrientes inversas: una de arriba abajo de agua que se esteriliza, y otra inversa de aire ozonizado.

Esterilización del aire. — El aire se esteriliza por el ozono por las mismas causas que el agua, empleándose hoy día en la ventilación de edificios habitados, como cuarteles, hospitales, etc., y también para la conservación de alimentos por destrucción de las bacterias que motivan la putrefacción, y

por fin para la esterilización de vendajes para la cura de heridas.

Fabricación de perfumes. — La fábrica de Courbevoie utiliza el ozono para la fabricación de ciertos aldehidos como son el *pipéronal*, conocido en perfumería con el nombre de heliotropina, por oxidación del isosafrol, la *aubepine*, nombre comercial del *aldehido anísice*, obtenido por oxidación de la esencia de anís; la *vanilina*, producto de oxidación del *isoougenol*, de la esencia de clavel.

En cervecería. — Las reacciones biológicas puestas en juego en cervecería (maltaje, fermentación, esterilización), exigen la acción de agentes que obren del último modo indicado; pero ha de ser posible su eliminación posterior, lo que no puede efectuarse con el ácido salicílico. El ozono presenta gran potencia de esterilización, sin que retarde la fermentación normal, base de la fabricación de la cerveza.

En la industria alcoholera y vitícola. — El objeto del ozono en esta industria es procurar aguas esterilizadas y claras, para el maltaje; destruir los olores empireumáticos y coloraciones amarillas o pardas, y envejecer los vinos y alcoholes sin alteración, siendo esta última una de las aplicaciones más importantes del ozono.

En las materias grasas. — El ozono actúa sobre las materias grasas mejorando sus propiedades.

Así en Chicago funciona una fábrica en la que se tratan los aceites de semilla de algodón por el ozono, variando de tal modo el sabor y color, que puede emplearse en la alimentación o como sucedáneo de la margarina. Los aceites de gérmenes de semillas de cereales y de las cubiertas del maíz, también se convierten en comestibles muy puros por el ozono.

Las grasas de origen animal, tratadas por el ozono, son descoloradas y blanqueadas, evitándose el enranciamiento que ocasiona tantas pérdidas.

El rendimiento de saponificación de las grasas, aumenta con los tratamientos por el ozono, siendo un buen auxiliar de la saponificación.

Azúcares, harina, almidón, cereales. — El ozono interviene en la descoloración de jugos azucarados; blanquea los cristales de azúcar, las harinas y el almidón; purifica los cereales, matando los hongos que ennegrecen los granos.

Blanqueo. — Las materias delicadas, como blondas y plumas de avestruz, vuelven por el ozono a su tono natural, sin perder sus cualidades, puestas en peligro, si se emplean los agentes químicos ordinarios de blanqueo.

Los tejidos e hilos, pueden ser blanqueados sin desgaste por el ozono, cuando se trabaja cuidadosamente. En general, se alternan los halamientos con cloruro de cal y ozono, intercalando lavados a fondo, hasta que se tenga el blanco deseado.

La cera se blanquea rápidamente cuando se trata por el ozono a la luz solar. En la obscuridad aún a 60° c., no se obtiene un blanco perfecto.

En fotografía pueden aprovecharse, según Andreoli, las placas veladas, con tal que no hayan sido reveladas; basta para ello someterlas a la acción del ozono durante cinco minutos, en los cuales las sales reducidas por la luz, vuelven a su grado de oxidación primitiva.

FIN DEL TOMO XXI



ÍNDICE

	<u>Páginas</u>
Al lector	5
CAPÍTULO I. — <i>Nociones fundamentales de Química.</i>	
Átomos	7
Moléculas	7
Cuerpos simples y compuestos. Mezclas	8
Símbolos y fórmulas	10
Constitución de los cuerpos. Valencias	10
Reacciones químicas	11
Estabilidad de los cuerpos químicos	12
Pesos atómicos y equivalentes	12
Equivalentes químicos	13
Metaloides y metales	14
Cuerpos ácidos, básicos y neutros	16
Cuerpos binarios no oxigenados	16
Compuestos binarios oxigenados	17
Compuestos ternarios. Ácidos	18
Hidratos	19
Sales	19
Sales ácidas	20
Sales dobles	20
Otros compuestos	20
Compuestos orgánicos	20
Reacciones químicas	20
Cálculo de una reacción	21
Termoquímica	22

Acción de la energía sobre los cuerpos químicos	23
Procedimientos electroquímicos	24

CAPÍTULO II. — *De la electrolisis.*

Cuerpos buenos y malos conductores	28
Electrolisis de los compuestos binarios	29
Electrolisis de los compuestos ternarios	31
Electrolitos	31
Leyes de la electrolisis	32
Hipótesis de Arrhenius	32
Equivalente electroquímico	33
Acciones secundarias	36
Movimiento de los iones. Su velocidad	41
Fuerza electromotriz necesaria para una electrolisis	42

CAPÍTULO III. — *Material electrolítico.*

Generadores eléctricos	46
Cubas de electrolisis	47
Electrodos	48
Electrodos de carbón	48
Carbones electrográficos	50
Electrodos metálicos	53
Electrodos líquidos	53
Electrodos bipolares	54
Diafragmas	54

CAPÍTULO IV. — *Electrolisis de disoluciones salinas.*

Electrolisis por vía húmeda	60
Electrolisis de los cloruros alcalinos en caliente	66
Electrolisis sin diafragma. — Cátodo líquido	69
Método Castner-Kellner	69

	<u>Páginas</u>
Método de la fábrica Elektron	71
Aparato Solvay	71
Electrolisis con diafragma	72
Aparato Outhenin-Chalandre	73
Aparato Griesheim-Elektron	74
Aparato Hargreaves-Bird	75
Aparatos de campanas	77
Electrolisis de sales fundidas	77

CAPÍTULO V. — *Otras electrolisis.*

Fabricación del albayalde	78
Método Luckow	79
Método Tuppner Brattome	81
Método Brown	81
Fabricación del carbonato de cobre y cupriol.	82
Preparación del carbonato de zinc	84
Fabricación del agua oxigenada	84
Preparación del vermellón	85
Preparación del verde Scheele	86
Preparación del verde melis	86
Preparación del amarillo de cadmio	86
Preparación del verde de Berlín	87
Preparación del rojo japonés	87
Fabricación de los resinatos	88
Preparación del cloroformo	89
Preparación del aristol	89
Preparación del cloral	90

CAPÍTULO VI. — *Aplicaciones de la electrolisis.*

En la industria alcoholera	91
En la fabricación del almidón	93
En la fabricación del azúcar	94
En tenería	97

	<u>Páginas</u>
En la fabricación de las pastas de papel ..	100
En la conservación de la madera	101
En la conservación de la leche	103
 CAPÍTULO VII. — <i>De los hornos eléctricos</i>	
Clasificación de los hornos	108
Hornos de resistencia	108
Clases de hornos de resistencia	110
Horno Charpi	110
Horno Berthelot	111
Hornos de Kriptol	111
Horno Kjellin	112
Hornos de arco	112
Pérdida de energía en los electrodos	113
Hornos mixtos	116
Materiales refractarios	117
Productos refractarios siliciosos	119
Productos a base de magnesia	119
Productos de carborundo	120
Productos refractarios de cromita	121
Productos refractarios de carbono	121
Ladrillos refractarios ordinarios	122
Ladrillos de bauxita	122
 CAPÍTULO VIII. — <i>Fabricación del ácido nítrico</i> .	
Método Lefebvre	126
Procedimiento Grim	126
Procedimiento Berthelot	126
Método Mac-Dongall y Howles	126
Procedimiento Bradley	127
Procedimiento Birkeland y Eyde	129
Método de la Badische Anilin und Sodafabrik.	134
Modificaciones de los sistemas anteriores ..	136
El ácido nítrico en Alemania durante la guerra	136

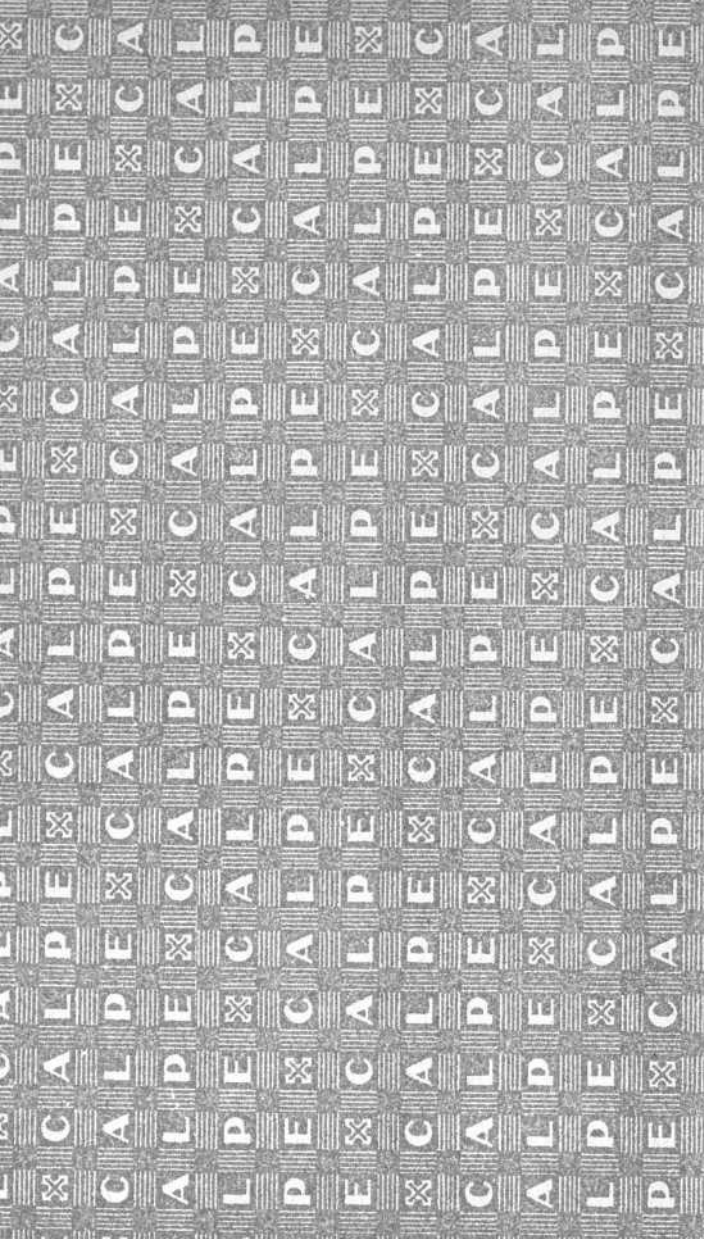
CAPÍTULO IX.— *Carburo cálcico. Cianamida, etc.*

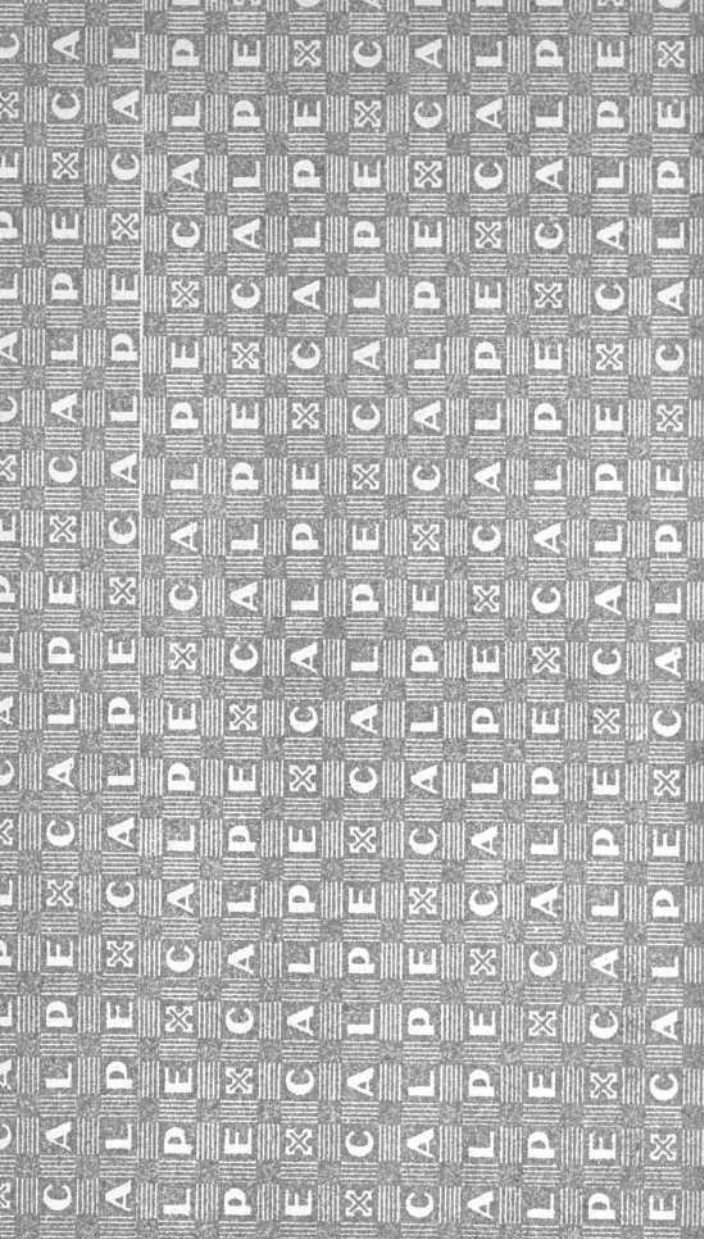
Carburo cálcico	138
Propiedades físicas y químicas del carburo de calcio	139
Preparación	139
Energía gastada en la producción	140
Hornos eléctricos	141
Cianamida cálcica.....	143
Carborundo	144

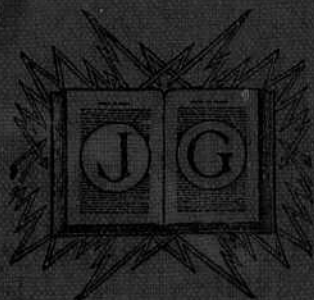
CAPÍTULO X.— *Del ozono y sus aplicaciones.*

Producción del ozono. Ozonizadores.....	147
Forma de las descargas	149
Influencia de la temperatura.....	150
Influencia de la humedad	152
Influencia de la frecuencia.....	152
Influencia de la tensión de la corriente	152
Condiciones de los ozonizadores	153
Consumo de energía	153
Concentración del ozono producido y rendimiento de efectos producidos	154
Aparatos productores de ozono	154
Aparatos Siemens	155
Aparatos Turdal, Scheneller y Vandersléen..	156
Aparatos Otto, Marnier, Abraham	157
Aplicaciones del ozono. Esterilización del agua	158
Esterilización del aire	159
Fabricación de perfumes	160
En cervecería	160
En la industria alcohólica y vitícola	160
En las materias grasas	160
Azúcares, harina, almidón, cereales	161
Blanqueo	161









D
10

D-2
1039

ELECTROQUÍMICA