

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

OBTENCION ELECTROQUIMICA

DE

OXIDO CUPROSO

.....
.....
Fecha.....
Inv. B..... Inv. B. *24379*

Trabajo de Tesis para optar al grado
de Doctor en Química, presentado por
HECTOR ABELARDO PREASCO.

LA PLATA — AÑO 1957

Padrino de Tesis:

Profesor Dr. JORGE J. RONCO

A MI PADRE

Al someter a la benevolente consideración de los señores Profesores el presente trabajo de Tesis, deseo dejar asentado mi agradecimiento al Dr. Jorge J. Ronce por su amable y valiosa dirección durante la realización de mi trabajo.

Asimismo son acreedores de mi gratitud la Dra. Lydia E. Cascarini de Torre, por su gentil colaboración en la parte referente a la microscopía electrónica, y el Dr. Miguel Butschkowskyj por su asesoramiento en el análisis Röntgenométrico que se efectuó a las muestras de óxido cuproso.

T E M A

Obtención Electroquímica de Oxido Cuproso

PLAN DE TRABAJO

- 1) Introducción - Objeto del Trabajo
- 2) Antecedentes sobre el Tema
- 3) Parte Experimental:
 - a) Potencial de Descomposición
 - I) Técnica
 - II) Influencia de:
 - Temperatura del electrolito
 - pH del electrolito
 - Concentración del electrolito
 - b) Producción:
 - I) Técnica
 - II) Rendimiento
 - c) Características Físico-Químicas del producto
 - I) Análisis químico
 - II) Análisis por Microscopía Electrónica
 - III) Análisis Röntgenométrico
 - IV) Presentación de Muestras
- 4) Resultados Experimentales
- 5) Interpretación de los Resultados
- 6) Conclusiones Finales
- 7) Bibliografía



I N T R O D U C C I O N

OBJETO DEL TRABAJO:

El presente trabajo consiste en un estudio de la oxidación electroquímica del cobre, con la finalidad de obtener óxido cuproso.

Ha sido nuestra idea la de efectuar un estudio lo mas completo posible, con los medios que teníamos a nuestro alcance, de todos los factores que, de una u otra manera, intervienen en la obtención electroquímica de óxido cuproso, es decir, aquellos que tienen valor desde un punto de vista que podríamos llamar teórico (tal es el caso de las determinaciones de los Potenciales de descomposición) como de aquellos otros que tienen un valor eminentemente práctico (influencia de distintos factores en la Producción y en las Características Físico-Químicas del producto obtenido).

Al decir, precedentemente, que nuestra idea ha sido la de efectuar un estudio "lo más completo posible" sobre el tema, es necesario que dejemos aclarado que no pretendemos que tal estudio se haya realmente llevado a cabo con todo éxito, ni mucho menos que sea este un trabajo exhaustivo sobre el tema. Pero, no obstante ello, nos encontraremos conformes si, en la medida de lo hecho, ello resulte un paso mas adelante en la investigación en general y, en el caso particular que nos ocupa resalte, una vez más, la importancia enorme que tiene, durante la fabricación de un producto por vía electroquímica, el conocimiento amplio de las variables puestas en juego durante el proceso, por la influencia notable que ellas ejercen sobre la constitución íntima del producto en cuestión.

ANTECEDENTES SOBRE EL TEMA

En la actualidad, la consulta bibliográfica representa un paso previo, e ineludible, a todo trabajo de investigación.

En este caso, dado dicho paso, se ha encontrado que el material bibliográfico, a nuestro alcance, y que trata específicamente sobre la preparación electroquímica de óxido cuproso, ha sido relativamente reducido (Bibliografía: 1; 9; 13; 16; 18; 19).

De esos trabajos, el que consideramos mas completo es el perteneciente a von E. Abel y O. Redlich (1).

Estos investigadores han trabajado, por lo general, con solución de cloruro de sodio 1 N y 2 N. Han encontrado que el agregado de hidróxido de sodio hasta una concentración de 0,01 a 0,03 N aumenta la formación de óxido cuproso, y también hace más fácil la filtración del precipitado. Con un contenido más alto de hidróxido de sodio existe el peligro de producir oxígeno anódico.

Los ensayos fueron hechos a la temperatura del ambiente, y efectuaron una serie de electrólisis en recipientes de vidrio, desde 300cm³ hasta 40 litros; el electrolito contenía 110 gramos de cloruro de sodio y 1,2 gramos de hidróxido de sodio, por litro. Dicen que los electrodos se cubrieron, poco a poco, con una película negra muy fina, que no producía ninguna molestia, y que, aparentemente, se debía a impurezas del metal. En el caso de una electrólisis que duró poco tiempo consiguieron un rendimiento de hasta el 100%.

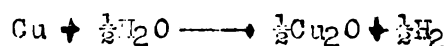
Explican los autores que un trabajo final completo, efectivo y económico de la cantidad relativamente grande de los precipitados obtenidos estaba fuera del programa que se habían trazado.

En el trabajo dan los datos del análisis químico correspondiente a dos muestras obtenidas a densidades de corriente de 0,25 Amp./dm² y 1,0 Amp./dm² respectivamente.

Fundamento teórico:

La oxidación electrolítica del cobre, en una solución de determinado pH, conduce a la formación de óxido cuproso o de óxido cúprico, según cual sea la composición del electrolito y las condiciones de trabajo.

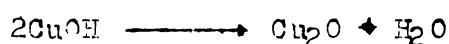
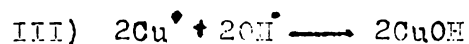
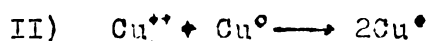
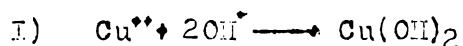
La ecuación química que interpreta la formación del óxido cuproso, es la siguiente:



Abel y Redlich (1), dicen que es posible que se formen otros productos intermedios, los que podrían interpretarse según la teoría de Nerst.

Según esta teoría, trabajando con una densidad de corriente no demasiado alta, se formaría primeramente ión cúprico, pero al mismo tiempo habría formación de una cantidad pequeña de ión cuproso, determinada por el equilibrio entre ambos.

Ese óxido cúprico formado primero, en presencia de cobre pasaría a óxido cuproso, y es el óxido cuproso, y no el óxido cúprico, el que forma la faz estable. Es decir, que conforme a lo dicho, es probable que se produzcan las siguientes reacciones:



Por lo general, la velocidad de la reacción (I) es más rápida que la (III), pero si los iones cuprosos son captados por aniones que puedan formar complejos, y dado que la velocidad de la reacción (II) es muy rápida, entonces será la concentración de los iones cúpricos disminuida, o reducida tanto, que la formación del óxido cúprico es prácticamente nula.

Pero también, debido a la disminución continua en la concentración de los iones cuprosos, llegaría un instante en que se vería inhibida la reacción (III), y entonces la formación del óxido cuproso sería solamente a expensas de la hidrólisis del anión complejo cuproso.

El Dr. Werner Bolton (4) comprobó la formación del ión monovalente de cobre trabajando con soluciones de halogenuros, cianuros y tiosulfatos.

En soluciones diluidas de cloruro de sodio también hay formación de óxido cúprico, y la relación de óxido cuproso a óxido cúprico depende de las demás condiciones de trabajo (densidad de corriente, pH, etc.).

Según Bolton, operando con una concentración mayor de 1/50 Molar de cloruro de sodio, el producto resultante de la oxidación electrolítica está formado casi exclusivamente por óxido cuproso. Trabajando con soluciones más diluidas se formarán iones monovalentes y bivalentes de cobre, y siempre con mayor tendencia a pasar a bivalentes cuanto más diluida es la concentración. Sin embargo, la bivalencia absoluta no es posible alcanzarla, y ello se cree que es debido al efecto de la acción de masa del cloruro de sodio, que aunque se trabaje con soluciones muy diluidas, siempre ejerce su acción.

Sería posible alcanzar esa bivalencia total, si la dilución de la solución fuese tal que la acción de la masa del cloruro de sodio fuese insignificante.

Es interesante citar el trabajo de Bolton; como instrumento de comparación (así llamado por el autor) fué usado un Voltámetro de mercurio y para calcular la valencia del cobre depositado se hizo comparando con la cantidad del mercurio monovalente depositado en el Voltámetro.

Si la letra C es la cantidad de mercurio monovalente que fué depositada por un culombio, s la cantidad correspondiente de cobre depositado, Z es el incremento o la pérdida del peso de los electrodos en el Voltámetro, y X es la cantidad buscada de cobre, entonces X es equivalente a: $\frac{s \cdot Z}{C}$ y esta fórmula da la cantidad de cobre monovalente que debe ser depositado durante el mismo tiempo, como la cantidad correspondiente de mercurio monovalente.

Si la letra X se refiere a la cantidad de cobre monovalente depositado y la letra n es la cantidad de cobre depositado en la célula de descomposición, y la letra Y es la relación del cobre depositado al cobre monovalente, entonces Y es equivalente a $\frac{n}{X}$.

Si ahora se divide la cifra 1, que es la cifra que da la monovalencia, por las fracciones que resultan de Y (es decir: $\frac{n}{X}$), entonces se tendrá las relaciones en tal forma que la monovalencia estará caracterizada por 1, y la bivalencia con 2 ó cerca de 2. Las cifras intermedias entre 1 y 2 corresponden a valencias intermedias entre 1 y 2.

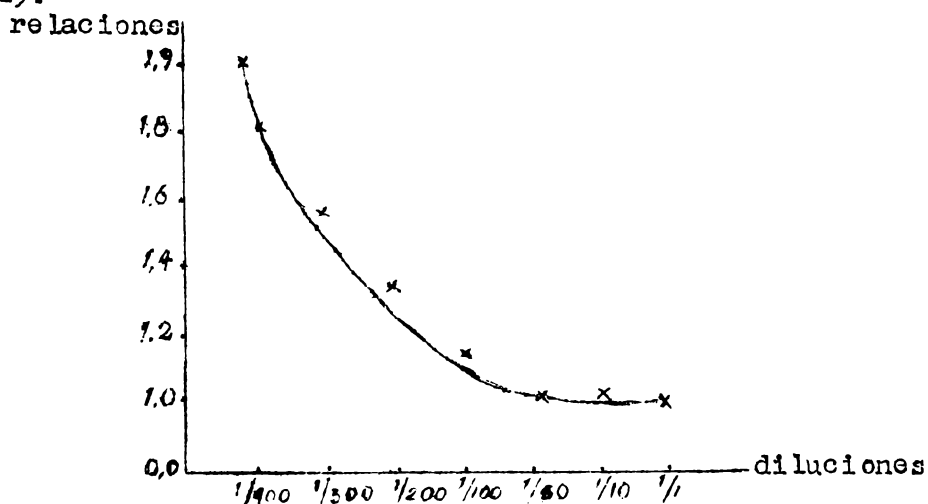
Cobre en soluciones de cloruro de sodio:

Según la tabla que sigue, en soluciones de cloruro de sodio altamente diluidas el cobre tiene la tendencia de pasar en solución a ión cúprico y cuproso, y las relaciones fueron calculadas por la pérdida del peso del ánodo.

Cloruro de sodio en moles	Relaciones de valencias
1/1	1,008
1/10	1,009
1/50	1,0997
1/100	1,130
1/200	1,329
1/300	1,568
1/400	1,904

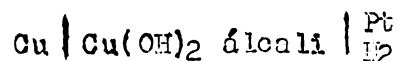
Como se puede apreciar en la tabla, solamente monovalente será el cobre en solución de cloruro de sodio en concentración hasta 1/50 Molar.

En las pruebas hechas, dice Bolton, nunca se alcanzó el valor 2, ya que una solución de concentración 1/1000 Molar da una relación de 1,919, y se vió que no era una equivocación, pues se repitió varias veces y resultó siempre la misma relación: 1,919.



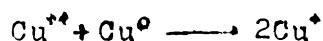
También en el trabajo de Allmand A.J. (2) se encuentra una explicación del porque de la formación de óxido cuproso en electrolitos alcalinos.

El autor midió la fuerza electromotriz de la combinación:

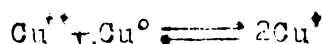


y de allí dedujo la concentración del ión Cu^{++} , y calculó el producto de solubilidad de la manera conocida.

Sin embargo, al hacer las mediciones se encontró que la combinación aludida daba valores que variaban muy considerablemente entre hora y hora, y que no podían nunca ser reproducidos con certeza. Al estudiar este hecho, constató que era debido a la inestabilidad del electrodo positivo porque ocurre la siguiente reacción:



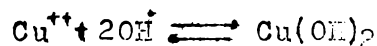
es decir, existe el siguiente equilibrio:



dando la relación:

$$\frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}]} = K$$

y:



con la relación:

$$[\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = k_1, \text{ donde } k_1 \text{ es el producto de solu-}$$

bilidad del Cu(OH)_2 .

Si se multiplican entre sí ambas relaciones se tendrá:

$$[\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2 = k_1 \cdot K$$

y de aquí:

$$[\text{Cu}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \sqrt{k_1 \cdot K}$$

Supóngase, ahora, que se tiene:

$$[\text{Cu}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_0, \text{ en una solución saturada de óxi-}$$

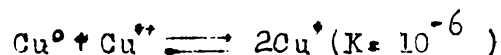
do cuproso, donde k_0 es el producto de solubilidad del hidróxido cuproso (óxido cuproso).

Entonces, en el presente sistema, si $\sqrt{k_1 \cdot K}$ es más grande que k_0 , el Cu(OH)_2 (fase sólida), desaparecerá y formará Cu_2O a expensas del electrodo de cobre. Experimentalmente, puede demostrarse fácilmente que esto es lo que ocurre. Si una mezcla de Cu(OH)_2 y un exceso muy finamente dividido de Cu , es agitada vigorosamente en un vaso cerrado, con solución de NaOH , el Cu(OH)_2 en unos pocos días estará completamente reducido a Cu_2O .

Ahora, una vez que el Cu_2O es precipitado, se tiene un sistema con cuatro componentes (cobre, oxígeno, agua, álcali); y con cinco fases (Cu , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, solución, vapor), un sistema que tiene un grado de libertad. A una concentración alcalina definida, este sistema puede existir en equilibrio a una temperatura definida. A cualquier otra temperatura la diferencia de potencial $\text{Cu}|\text{Cu}(\text{OH})_2$ álcali, dependerá de las velocidades relativas de la reacción $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^\circ \longrightarrow 2 \text{Cu}^\circ$ y de la deposición de Cu_2O , por una parte, y de la solución de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, por la otra.

También, a partir de mediciones de los potenciales de equilibrio del cobre en soluciones de diferentes valores de pH, Tourky y El Wakkad (20) demostraron que el óxido cuproso se forma en la superficie del cobre, y que dicho óxido es el único estable en la superficie del metal.

Explican estos investigadores, que la cantidad relativa de ambas especies iónicas (Cu^+ y Cu^{2+}) está gobernada por la constante de equilibrio de la reacción:



suponiendo que ambos iones pueden llegar, libremente, a ponerse en contacto con el metal (cobre), y que la solución en la interfase está libre de oxígeno disuelto.

Suponiendo ahora que las relaciones que rigen el equilibrio iónico en la solución pueden ser aplicadas al equilibrio en la interfase, que el producto iónico $S_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 5,6 \times 10^{-20}$ (cf. Latimer, "Oxidation Potentials", New York, 1938, p. 174) y $S_{\text{CuOH}} = 7,18 \times 10^{-14}$ (no publicado), y tomando E. de la cupla $\text{Cu}^\circ - \text{Cu}^{2+}$ como 0,3457 V., y 0,236 V., el valor del estado fijo con un pH 3,62, representando el potencial del metal puro-metal iónico, con un mínimo de polarización, entonces en la interfase:

$$a_{\text{Cu}^+} = 1,712 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad a_{\text{Cu}^{2+}} = 2,205 \times 10^{-4}$$

Si en una mezcla que contiene ambas especies de iones, la OH es aumentada progresivamente, solamente el hidróxido cuproso será precipitado hasta que;

$$a_{\text{Cu}^+} / a_{\text{Cu}^{2+}} \text{ alcance a ser } \cong S_{\text{CuOH}} / S_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 1,90 \times 10^{-5},$$

ó cuando:

$${}^a\text{Cu}^+ = 1,90 \times 10^{-5} \times 1,49 \times 10^{-2} = 2,8 \times 10^{-7}$$

Como el valor actual de ${}^a\text{Cu}^+$ calculado es más grande, el hidróxido cuproso precipitará primero.

Cualquier hidróxido cúprico precipitado inicialmente, será reducido en la presencia del metal, pues de otra manera no se podía obtener ningún valor de potencial de estado invariable, debido a la inestabilidad de la cupla Cu - CuO - OH⁻ (Britton, J. 1925, 127, 2796; Maier, J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 194).

Con un valor de ${}^a\text{Cu}^+ = 1,712 \times 10^{-5}$ y K_w a 30° = $1,469 \times 10^{-14}$ se tiene:

$$1,712 \times 10^{-5} \times 1,469 \times 10^{-14} / {}^a\text{H}^+ = 7,18 \times 10^{-14}$$

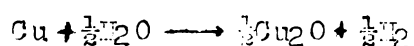
por lo tanto, el valor del pH al que empieza la precipitación es equivalente a 5,46, y es comparable con el valor experimental (aproximadamente pH 5,00).

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha usado como electrolito una solución de cloruro de sodio, y se han estudiado las variables que se considera son de importancia en la obtención del compuesto que nos interesa, es decir, la densidad de corriente, temperatura, pH y concentración del electrolito.

Se trabajó con un volumen de líquido de 1000 cm³ y en recipientes de vidrio. El cloruro de sodio empleado es droga para análisis, y el ánodo y el cátodo son de cobre electrolítico.

Como primer paso de nuestro trabajo, hemos procedido a la determinación de la energía libre mínima, expresada como fuerza electromotriz, necesaria para producir la reacción total:



Como es sabido, esta fuerza electromotriz mínima que debe aplicarse a una solución para que por ella fluya corriente, es lo que se conoce como "Potencial o Voltaje de Descomposición".

En nuestro trabajo hemos determinado el Voltaje de Descomposición en función de las siguientes variables:

- a) Temperatura del electrolito
- b) pH del electrolito
- c) Concentración del electrolito

Las determinaciones se efectuaron en un circuito eléctrico de entrega de energía libre, de acuerdo al esquema de la figura 1.

El Voltaje de Descomposición se halla prácticamente aplicando valores crecientes de energía a la reacción, y determinando cuando ésta comienza a producirse, ya sea por observación de la presencia de precipitado, de desprendimiento gaseoso, depósito metálico en otros casos, y en general de cualquier otro medio que indique el comienzo de la reacción.

De acuerdo con esto, hemos ido aumentando progresivamente la fuerza electromotriz y se ha determinado la intensidad correspondiente a cada aumento.

Con los valores hallados se han construido las curvas Voltaje versus Amperaje, y de ellas se ha obtenido el Voltaje de Descomposición para cada una de las variables citadas. Los datos obtenidos y su representación gráfica se acompañan en figuras 2 al 17.

En gráficos adjuntos se han representado los valores finales, es decir ; Voltaje de Descomposición en función de la Temperatura, Concentración y pH del electrolito (figuras 18 al 20).

PRODUCCION DE OXIDO CUPROSO - ESTUDIO DEL RENDIMIENTO

Una vez determinados los Voltajes de Descomposición, hemos pasado a estudiar el Rendimiento de la operación, considerando la influencia que sobre el mismo ejercea las siguientes variables:

- 1) Densidad de corriente
- 2) Temperatura del electrolito
- 3) pH del electrolito
- 4) Concentración del electrolito

El circuito y los materiales empleados en este caso, han sido los mismos que los utilizados en la determinación de los Voltajes de Descomposición.

El Rendimiento se obtuvo aplicando la fórmula de Faraday:

$$m = e.i.t$$

masa depositada = equivalente electroquímico x intensidad de corriente x tiempo.

Durante el transcurso de cada prueba se ha mantenido constante la intensidad de corriente (variando la resistencia cuando era necesario) y el tiempo de duración de los ensayos ha sido siempre el mismo (para cada variable).

La masa del óxido cuproso producido se halló por dos caminos distintos:

- a) Pesando el electrodo (ánodo), antes y después de cada prueba. La pérdida de cobre hallada se pasó a óxido cuproso (factor para pasar de cobre a óxido cuproso: 1,125). Es de hacer notar que las pesadas del ánodo se efectuaron siempre luego de secar al mismo en estufa, entre 105° y 110°C, y dejándolo enfriar en desecador.
- b) El óxido cuproso obtenido luego de cada operación, se filtró inmediatamente al vacío, sobre Buchner de porcelana, se lavó con alcohol etílico de 96°, se secó en estufa entre 105° y 110°C colocado sobre placas de cobre electrolítico, se dejó enfriar en desecador y se pesó.

Los valores de óxido cuproso, hallados por los dos caminos que hemos seguido, difieren poco entre sí, como se puede apreciar en las tablas 1, 2, 3 y 4.

El Rendimiento lo hemos obtenido considerando el dato de óxido cuproso hallado por el primer camino.

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL PRODUCTO OBTENIDO

El paso siguiente de nuestro trabajo consistió en efectuar un estudio de las características físico-químicas del óxido cuproso, con la finalidad de ver la influencia que sobre la constitución del mismo ejercen las siguientes variables:

- a) Temperatura del electrolito
- b) Densidad de corriente
- c) pH del electrolito
- d) Concentración del electrolito

Con este fin, hemos ido obteniendo sucesivas muestras, modificando una por vez las variables citadas.

ANÁLISIS QUÍMICO:

Se ha determinado en cada producto obtenido:

- Oxido cuproso
- Oxido cúprico
- Cobre total combinado
- Agua

El método seguido en el Análisis Químico es el de Loren C. Hurd y Arthur R. Clark (15).

Determinación de Cobre total:

Pesar con exactitud una muestra seca de 0,15 a 0,2 gramos del material, transferirlo a un beker de 250 cm³, agregar de 10 a 15 cm³ de ácido clorhídrico (p. esp. 1,19) y de 1 a 2 cm³ de ácido nítrico (p. esp. 1,42) y hervir por varios minutos. Adicionar 10 cm³ de ácido sulfúrico (p. esp. 1,84) y calentar hasta que se produzcan vapores copiosos de ácido sulfúrico.

Estando tibio, adicionar cautamente, agitando, 50 cm³ de agua fría, y hervir para disolver el sulfato.

Estando tibio, filtrar cualquier materia insoluble (sílice, sulfato de plomo, etc.) y lavar el filtro y residuo hasta que este exento de cobre, con solución fría de ácido sulfúrico (1 al 2%), recogiendo el líquido que pasa primero y el agua de lavado (los dos juntos) en un vaso beker de 250 cm³.

Mantener el volumen total de la solución anterior (con el agua de lavado y todo) hasta que no pase de 150 cm^3 .

Colocar en la solución un pedacito limpio, puro, de aluminio en lámina (puede usarse también zinc) libre de hierro y cobre.

Cubrir el beker y calentar suavemente a ebullición por cerca de 30 minutos ó hasta que el cobre es completamente precipitado como esponja metálica sobre el aluminio.

Levar el cobre esponjoso varios minutos por decantación con agua caliente, filtrando el agua de lavado a través de un filtro de papel de 9 cm., pero reteniendo el cobre completamente si es posible en el beker. Completamente lavado el cobre esponjoso sobre el aluminio, se introduce en un beker de 250 cm^3 y cuidadosamente se examina la hoja de aluminio por cualquier partícula remanente de cobre.

El filtrado y lavado puede ser descartado ó usado para la determinación de hierro si está presente.

Adicionar ahora de 10 a 15 cm^3 de solución de cloruro férrico y ácido clorhídrico (250 gramos de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 250 cm^3 de H_2O y 250 cm^3 de HCl) sobre el papel de filtro, recogiendo este líquido en el beker conteniendo el cobre esponjoso. El cobre es generalmente disuelto en unos pocos minutos sin la necesidad de calentar.

Romper desde arriba cualquier partícula grande de cobre esponjoso con una varilla de agitación.

Cuando el cobre está completamente disuelto, lavar el filtro perfectamente con agua fría y finalmente, diluir el filtrado a cerca de 200 cm^3 con agua destilada fría, agregar 5 cm^3 de ácido fosfórico si-ruposo y titular la solución fría de una vez con solución 0,1 N. de permanganato de potasio.

Hacer al mismo tiempo un ensayo en blanco, y calcular correctamente el porcentaje de cobre total.

Cálculo:

1 cm^3 de KMnO_4 0,1 N es equivalente a 0,0032 gramos de cobre.

Determinación de Óxido Cuproso:

Pesar con exactitud una muestra seca de 0,25 gramos del material a analizar; transferirlo a un frasco Erlenmeyer de 250 cm³ con tapón de vidrio, adicionar de 10 a 15 cm³ de la solución ácida de cloruro férrico-ácido clorhídrico (250 gramos de FeCl₃·6H₂O, 250 cm³ de H₂O, y 250 cm³ HCl D. 1,19) y unas pocas perlas de vidrio.

Tapar el frasco, y girar suavemente hasta que el óxido cuproso es completamente disuelto (ello generalmente tiene lugar dentro de unos pocos minutos en alto grado, en una muestra molida finamente).

Calentando suavemente sobre un baño de vapor se acelera la disolución, pero mucho calentamiento no es aconsejable, a menos que la solución sea protegida de la oxidación. Cuando el óxido cuproso es completamente disuelto, adicionar 200 cm³ de agua fría, 5 cm³ de ácido fosfórico siruposo, y titular la solución fría de una vez con solución 0,1 N de KMnO_4 .

Hacer al mismo tiempo un ensayo en blanco con los reactivos usados, y calcular finalmente, en forma correcta, el porcentaje de óxido cuproso e informar como tal.

Cálculo:

1 cm³ de solución 0,1 N es equivalente a 0,0064 gramos de cobre ó 0,0072 gramos de óxido cuproso.

Determinación de Óxido Cúprico:

Convertir el óxido cuproso (determinado antes) en cobre, y deducir este cobre del cobre total (determinado al principio), y calcular la diferencia como óxido cúprico.

Ejemplo:

$$\begin{array}{r} \text{Cu total (determinado primero)} \\ - \text{Cu} \quad \text{(de la conversión de Cu}_2\text{O a Cu)} \\ \hline \text{Cu} \times 1,252 = \text{CuO} \end{array}$$

Los datos correspondientes al Análisis Químico de las muestras obtenidas, figuran en las tablas 5, 6, 7 y 8.

En razón de que las muestras de óxido cuproso obtenidas a diferentes Temperaturas y a distintas Densidades de corriente presentaban notables diferencias en su color, resultaba de sumo interés estudiar:

- 1) El tamaño de las partículas.
- 2) La determinación de los compuestos químicos integrantes de esas muestras, obtenidas bajo esas diferentes condiciones.

Con relación al primer problema, es decir, la determinación del tamaño de las partículas, conviene aclarar que es lo que entendemos por "partícula individual" y por "tamaño de partícula".

Se define como partícula individual una pequeña unidad de materia cuyo tamaño y forma dependen de las fuerzas de cohesión. Es normalmente un cristal único, ó una partícula de forma regular con una densidad aproximada a la del cristal único.

Consideraremos tamaño de una partícula a la distancia promedio entre dos puntos opuestos en la periferia de la partícula.

La A.S.T.M. define como "diámetro promedio" al diámetro de una partícula que, en alguna forma, representa a todas las partículas consideradas.

MICROSCOPIA ELECTRONICA:

La determinación del tamaño de las partículas se resolvió recurriendo a la microscopía electrónica, trabajo este que se realizó en la Comisión Nacional de la Energía Atómica.

El microscopio electrónico utilizado es de marca Philips, y permite obtener hasta 60.000 aumentos, en una pantalla fluorescente de unos 25 cm. de diámetro.

La dispersión de las muestras para someterlas al bombardeo electrónico, se efectuó de acuerdo a una técnica conocida con el nombre de "dispersión en seco", y que consiste en lo siguiente: el polvo de óxido cuproso seco se trabaja suavemente en un mortero, con el fin de destruir aglomerados, y se espolvorea con un algodón, ejerciendo una ligera presión, sobre un porta-objetos, previamente recubierto de una membrana de nitrocelulosa.

Este método de dispersión, de acuerdo a trabajos recientes de los Estados Unidos de Norteamérica, parece ser uno de los mas convenientes

para muestras en estado pulverulento.

Como soportes para las muestras se usaron finas membranas de nitrocelulosa, que a su vez van montadas sobre una tela metálica de 200 mallas por pulgada.

Las muestras de óxido cuproso examinadas, fueron previamente sombreadas con cromo evaporado, al vacío.

En esta operación de sombreado las muestras se colocaron en posición tal, que la longitud de la sombra (espacio en blanco) que se observa en las fotografías es, aproximadamente, de tres veces la altura de la partícula. Puede tenerse entonces, de esta manera, una idea de la altura de cada partícula (se admite que este método tiene un error del 10 al 15%)

Las copias fotográficas de las muestras se adjuntan en fotos I al II.

Una vez obtenidas las fotografías, hubo que efectuar las mediciones de las partículas, para determinar así, de acuerdo al aumento con que se trabajó, el tamaño de las mismas. Esta parte del trabajo se realizó con una Platina de Medición Micrométrica, en el Instituto Nacional de Investigaciones de las Ciencias Naturales (anexo al Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia").

Se midieron todas las partículas obtenidas en cada campo, y que con certeza no se trataba de aglomerados; se halló luego el diámetro promedio de esas mediciones.

Indicaremos por Tamaño de Partícula el diámetro promedio de las mediciones.

Los resultados obtenidos figuran en las tablas 9 y 10.

ANALISIS RÖNTGENOMETRICO:

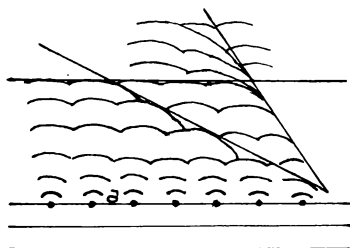
Para resolver el segundo problema citado, es decir, la determinación de los compuestos químicos que integran las muestras obtenidas, se recurrió a la Röntgenometría, aplicando el método de Debye y Scherrer.

Por considerarlo de interés, citaremos brevemente el método aplicado y su fundamento (3; 8).

Difracción de los rayos X : Cuando una radiación de carácter ondulatorio choca con un obstáculo de dimensiones pequeñas en relación a la longitud de onda de la radiación, dicho obstáculo se convierte en un centro de perturbación que da origen a una serie de ondas concéntricas que, serán círculos si el movimiento es plano, ó esferas si el movimiento es de tres dimensiones.

Si se consideran una serie de centros de perturbación alineados en una dirección dada y que sobre los mismos actúe un haz de rayos normales a la misma, se tiene que, si la radiación es plana, de cada centro nacerá una serie de círculos concéntricos; si la radiación es de tres dimensiones dichos círculos serán la intersección de esferas con con el plano del papel.

Es decir que se tiene;



Las líneas marcadas con trazos más oscuros constituyen "frentes de ondas", que son líneas ó superficies en las que todas las ondas están en fase. Quiere decir esto que en las direcciones normales a dichas líneas ó superficies, los rayos tendrán una intensidad mayor que en cualquier otra, pues, como la distancia a es muy pequeña, puede suponerse que los rayos paralelos emitidos por varios centros de perturbación constituyen un sólo haz de rayos canalizados, en el que la intensidad de todos ellos se suma y da origen a una imagen intensa en la dirección considerada.

W. L. Bragg estableció que la difracción de los rayos X en un cristal era equivalente a la reflexión del haz incidente sobre planos reticulares convenientemente orientados.

Si d es el espaciamiento ó distancia entre los planos reticulares que se considera, la difracción se producirá como reflexión sobre dichos planos si se cumple la condición:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

conocida como fórmula de Bragg, en la que θ es el ángulo que el rayo incidente forma con los planos reticulares, y λ es la longitud de onda de los rayos X. En otras palabras, se puede decir que sólo se producirá la reflexión de los rayos Röntgen cuando las partículas tengan una orientación tal que el ángulo θ y la distancia d satisfagan exactamente a la fórmula de Bragg.

Métodos de difracción por rayos X:

Haciendo incidir un haz de rayos X canalizados sobre un cristal, y considerando a ese haz como un sólo rayo, se obtendrán rayos difractados que equivaldrán a la reflexión del rayo incidente sobre todos los haces de planos reticulares para los cuales se satisfaga la ecuación de Bragg. Si los rayos difractados se hacen incidir sobre una placa sensible, se obtendrán puntos sobre la misma, correspondiendo un punto sobre la placa a cada haz de planos reticulares para los cuales se cumple la ecuación de Bragg.

En razón de que las soluciones compatibles con la nombrada ecuación, se producen raramente cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un cristal, pocos puntos se obtendrán en la placa sensible. Ciertos métodos empleados para estudiar la difracción de los rayos X hacen posible obtener mayor número de soluciones, porque en ellos se hacen variar los valores de λ ó de θ .

La variación de λ se consigue usando un haz policromático, y esta es la base del método llamado de Laue.

La variación de θ se logra, manteniendo fijo el rayo incidente, si se hace girar el cristal (método llamado "del cristal giratorio") ó si se emplea un cuerpo policristalino ó reducido a polvo (este es el método de Debye y Scherrer que empleamos en nuestro caso).

Método de Debye y Scherrer:

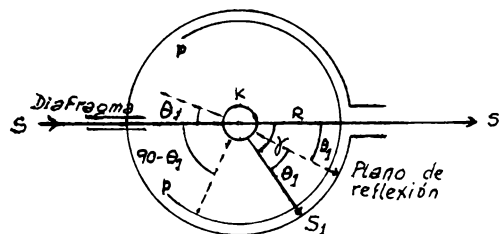
Estos investigadores dieron a conocer un método para la investigación rontgenométrica de la materia cristalina llegando a determinar su estructura y la distancia absoluta entre sus átomos (en los casos sencillos) cuando dicha materia está finamente pulverizada.

Este método, por consiguiente, tiene una mayor aceptación en los casos en que no se dispone de individuos cristalinos grandes, tanto

desde el punto de vista de la investigación científica como de la técnica.

El fundamento a que está sujeto el método de Debye y Scherrer es el siguiente: un haz estrecho S de Rayos Röntgen monocromáticos se dirige al recipiente K donde se coloca la sustancia que se estudia, reducida a polvo.

El recipiente K está rodeado de una caja cilíndrica de plomo, tal como indica el esquema siguiente:



Sección horizontal de la cámara de DEBYE-SCHERRER.-

Una parte considerable del haz S pasa a través del polvo sin sufrir la reflexión. Pero, puesto que el polvo presentará dispuesta en gran variedad de orientaciones la materia del cristal, las partículas de ésta aparecerán en todas las posiciones posibles.

Recíprocamente, si nosotros nos fijamos en cualquier serie de planos reticulares, separados unos de otros por una distancia d y paralelos a una cara posible, los planos reticulares de las diferentes partículas formarán diversos ángulos complementarios theta con los rayos incidentes S. Entre la enormidad de variadas partículas siempre existirán algunas cuya orientación será tal que el ángulo theta y la distancia d satisfagan exactamente a la fórmula de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$. Estas partículas producirán, por consiguiente, la reflexión de los rayos Röntgen.

Puesto que las partículas en posición ventajosa serán bien numerosas, asimismo existirán en diferentes orientaciones ventajosas, es decir, normales a los planos reticulares y formando un ángulo de $90^\circ - \theta_1$ con los rayos incidentes (ver esquema). Como ellas se encontrarán no solamente en el plano del dibujo, sino también fuera de él, las normales a las numerosas partículas en posición ventajosa formarán un cono cuyo ángulo de abertura será $2(90^\circ - \theta_1)$ alrededor de los rayos incidentes.

El eje de este cono es $\underline{KS'}$, y una de sus generatrices es $\underline{KS_1}$. De conformidad con esto, el rayo reflejado $\underline{S_1}$ en toda la serie de posiciones dará un cono completo cuyo ángulo de abertura será $2\theta_1 = 4\theta_1$ alrededor de la dirección del rayo $\underline{S'}$, que pasa de largo.

Para otro plano reticular (cara) del cristal se encontraría otro ángulo θ_2 , y asimismo se tendría otro cono de rayos reflejados cuyo ángulo de abertura sería $2\theta_2 = 4\theta_2$, etc. Puesto que la reflexión, evidentemente, sólo es producida por las caras más densas, se obtienen relativamente pocos de estos conos.

Así, pues, la reflexión de los rayos se produce según una dirección que forma un ángulo $\theta = 2\theta$ con la posición inicial. En la pantalla cilíndrica pp (ver esquema) que se coloca recubriendo interiormente la caja cilíndrica de plomo, y resguardada de la luz, estos conos se proyectan fotográficamente bajo la forma de anillos incompletos.

De este modo se obtienen los röntgenogramas Debye.

Una misma cara de diferentes cristales dá una serie de conos de reflexión, a los que corresponden los ángulos $\theta_1, 2\theta_1, 3\theta_1, \dots$ para los que se producen arcos cuya intensidad disminuye gradualmente. Las caras que siguen en importancia dan las series $\theta_2, 2\theta_2, 3\theta_2, \dots$ $\theta_3, 2\theta_3, 3\theta_3$, etc., para los cuales la precisión de las líneas disminuirá a medida que disminuye la densidad reticular de las caras y aumenta el número de orden de la reflexión, es decir, los coeficientes 1, 2, 3. . . de θ . Revelada y fijada la placa fotográfica después de la experiencia, se puede hacer fácilmente la determinación de los ángulos θ .

De la serie de determinaciones de estos ángulos, que corresponden a diferentes arcos del debyegramma, se puede conocer la distancia entre los planos reticulares, y además formar idea sobre la naturaleza y estructura del cristal que se investiga.

Esta parte del trabajo, es decir, la obtención de los debyegramas, su estudio y los cálculos correspondientes, la hemos realizado en el Instituto Nacional de Investigaciones de las Ciencias Naturales (anexo al Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia").

Trabajamos con un aparato de rayos X de dos cámaras, de la marca Rich-Seifert & Co. (Hamburgo).

Los valores numéricos encontrados se adjuntan en las tablas 11 al 19, y los debyeogramas obtenidos en la figura 21.

En la tabla 20 se han colocado, encolumnados para su fácil comparación, los valores finales que hemos hallado de las distancias entre los planos y la intensidad de las líneas correspondientes.

Los valores dados por la A.S.T.M. figuran en tablas 21 al 25.

PRESENTACION DE MUESTRAS:

A fin de dejar asentada la diferencia de color de las muestras obtenidas, se prepararon con ellas diversas pinturas tratando de conservar lo más fielmente el color original de esos polvos, aunque ello redundara en la bondad de las pinturas debido a que se empleó la menor cantidad posible de vehículo.

Las pinturas preparadas se adjuntan en las figuras 22, 23 y 24.

R E S U L T A D O S

E X P E R I M E N T A L E S

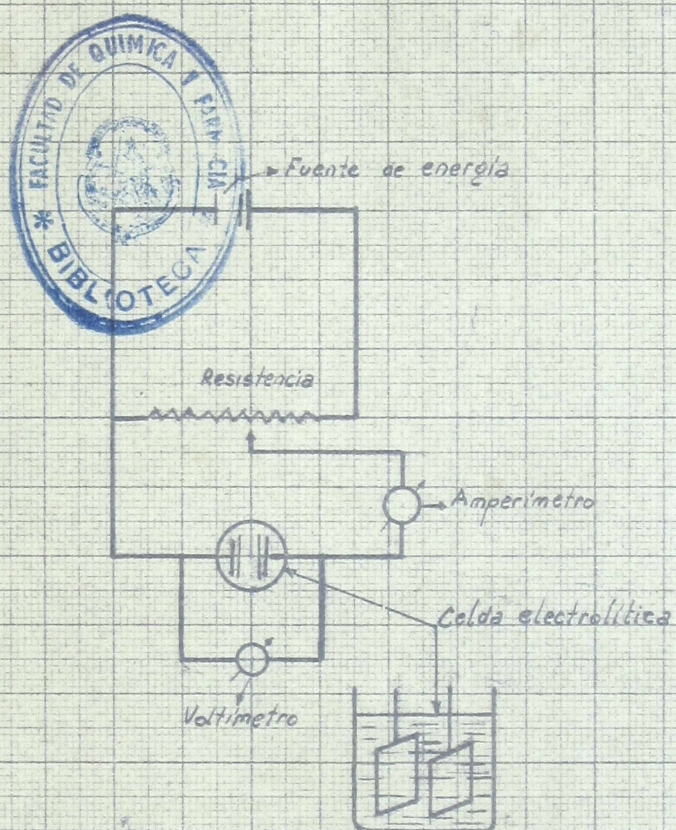
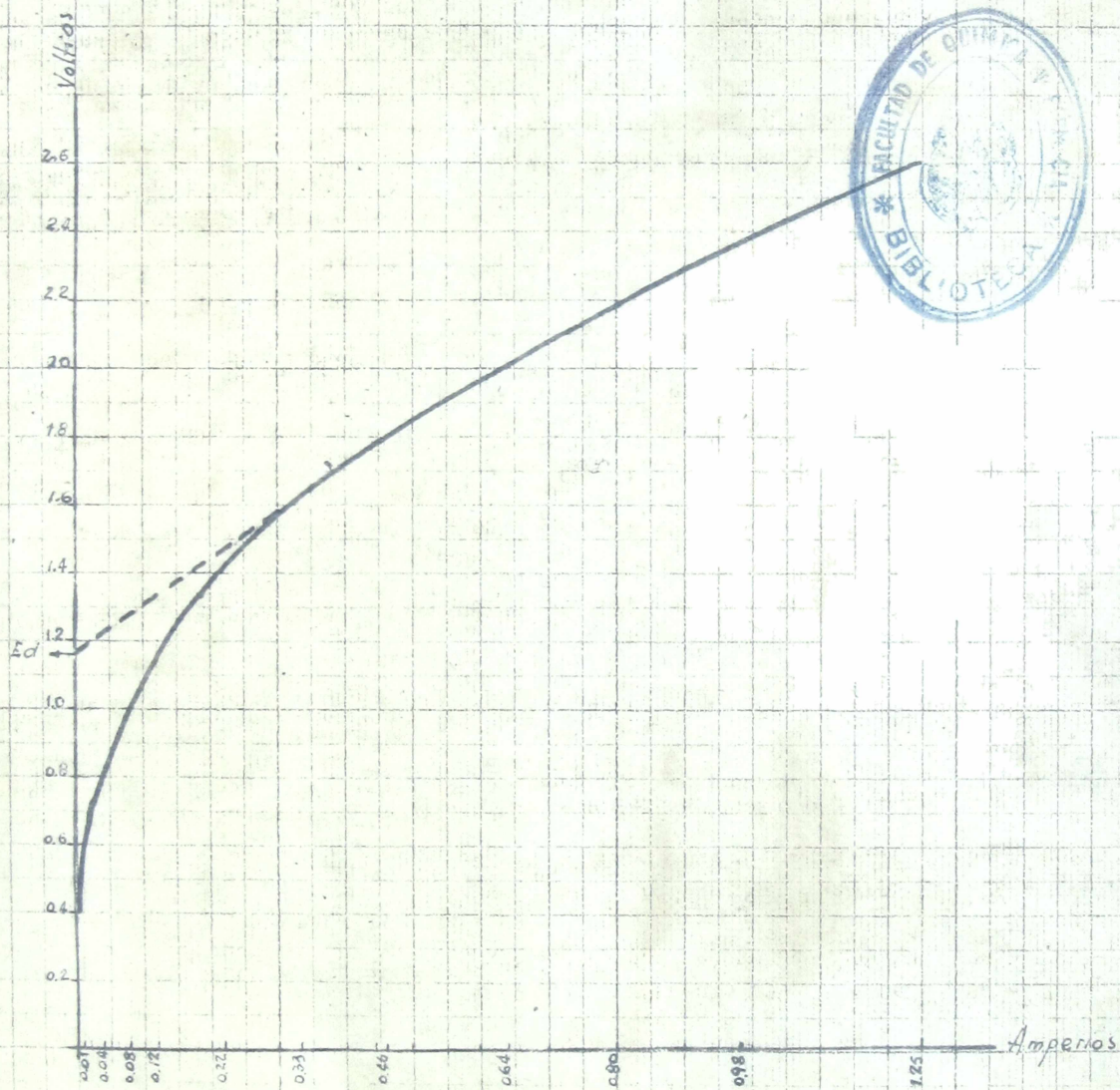


Fig. 1

pH del electrolito = 6

Concentración del electrolito = 5%

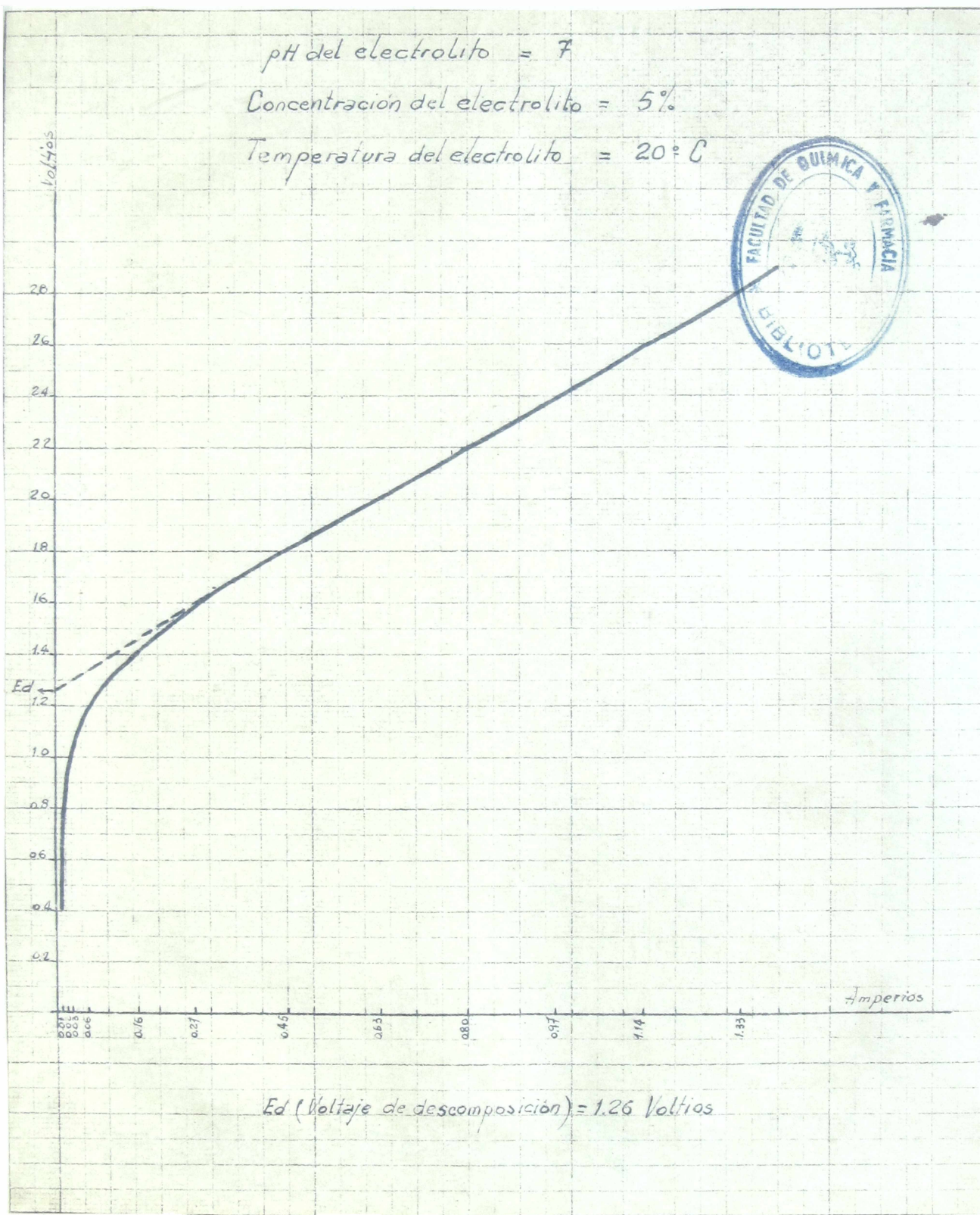
Temperatura del electrolito = 20°C



E_d (Voltaje de descomposición) = 1.18 Voltios

Fig. 2

pH del electrolito = 7
Concentración del electrolito = 5%
Temperatura del electrolito = 20°C



Ed (Voltaje de descomposición) = 1.26 Voltios

Fig. 3

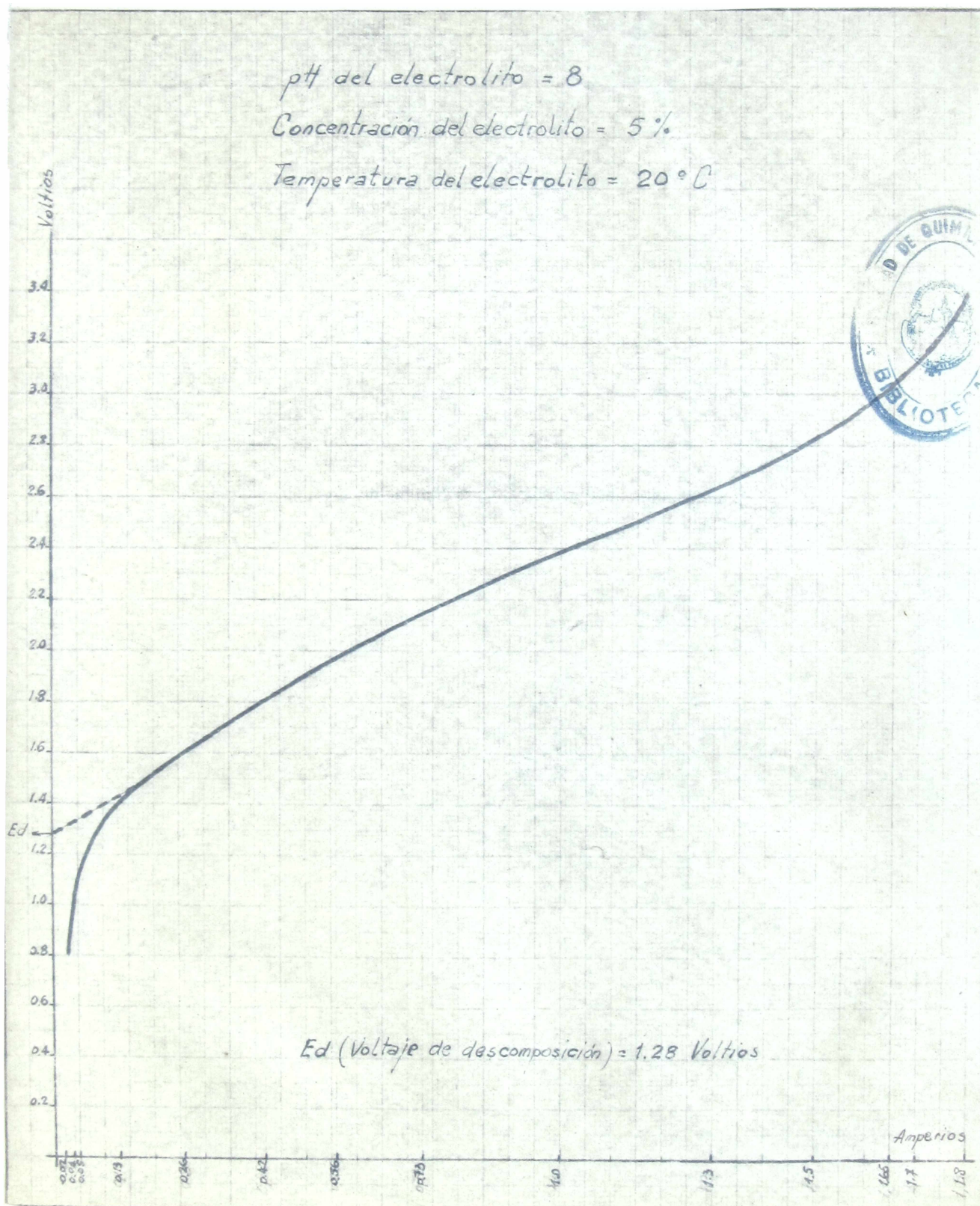


Fig. 4

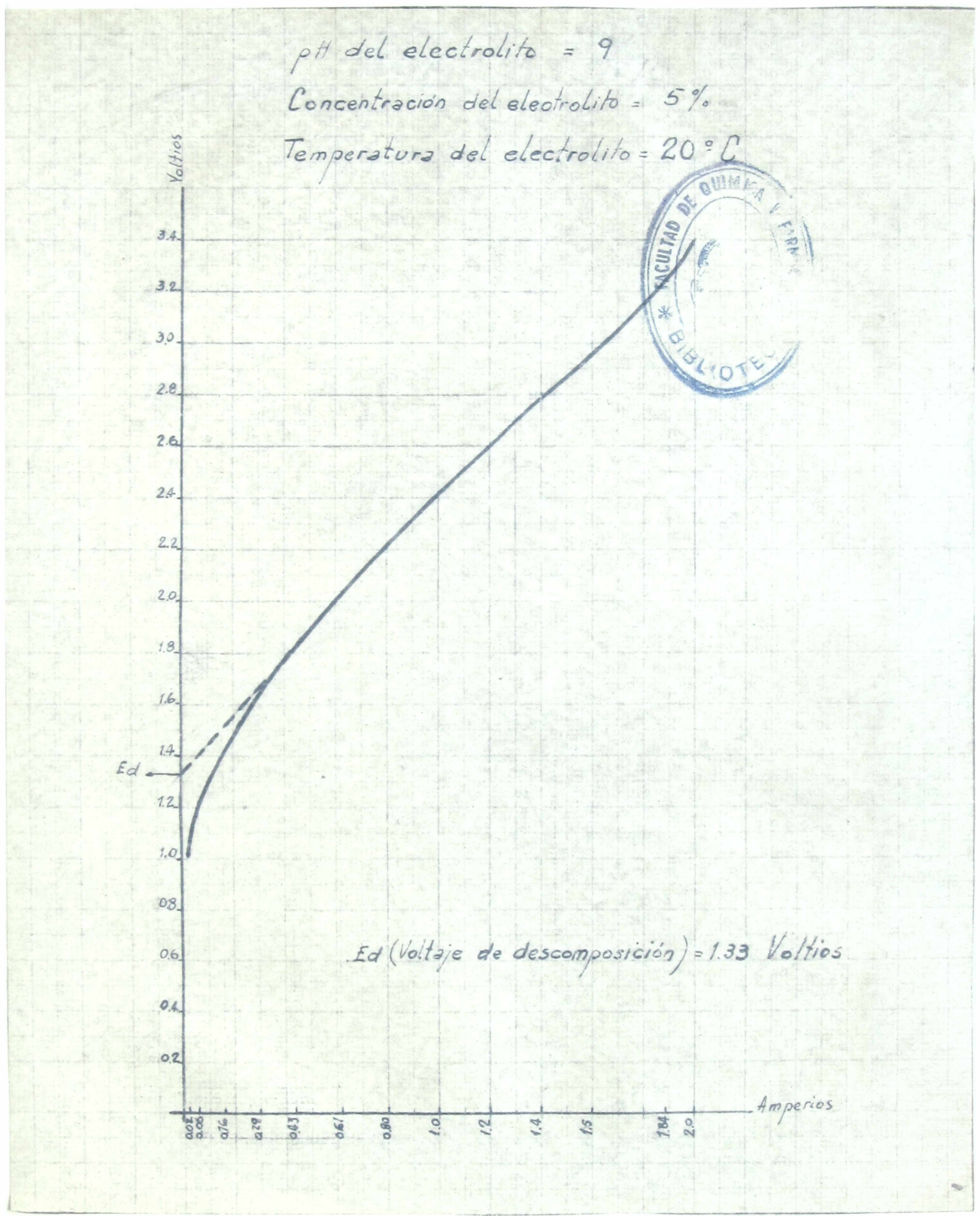


Fig. 5

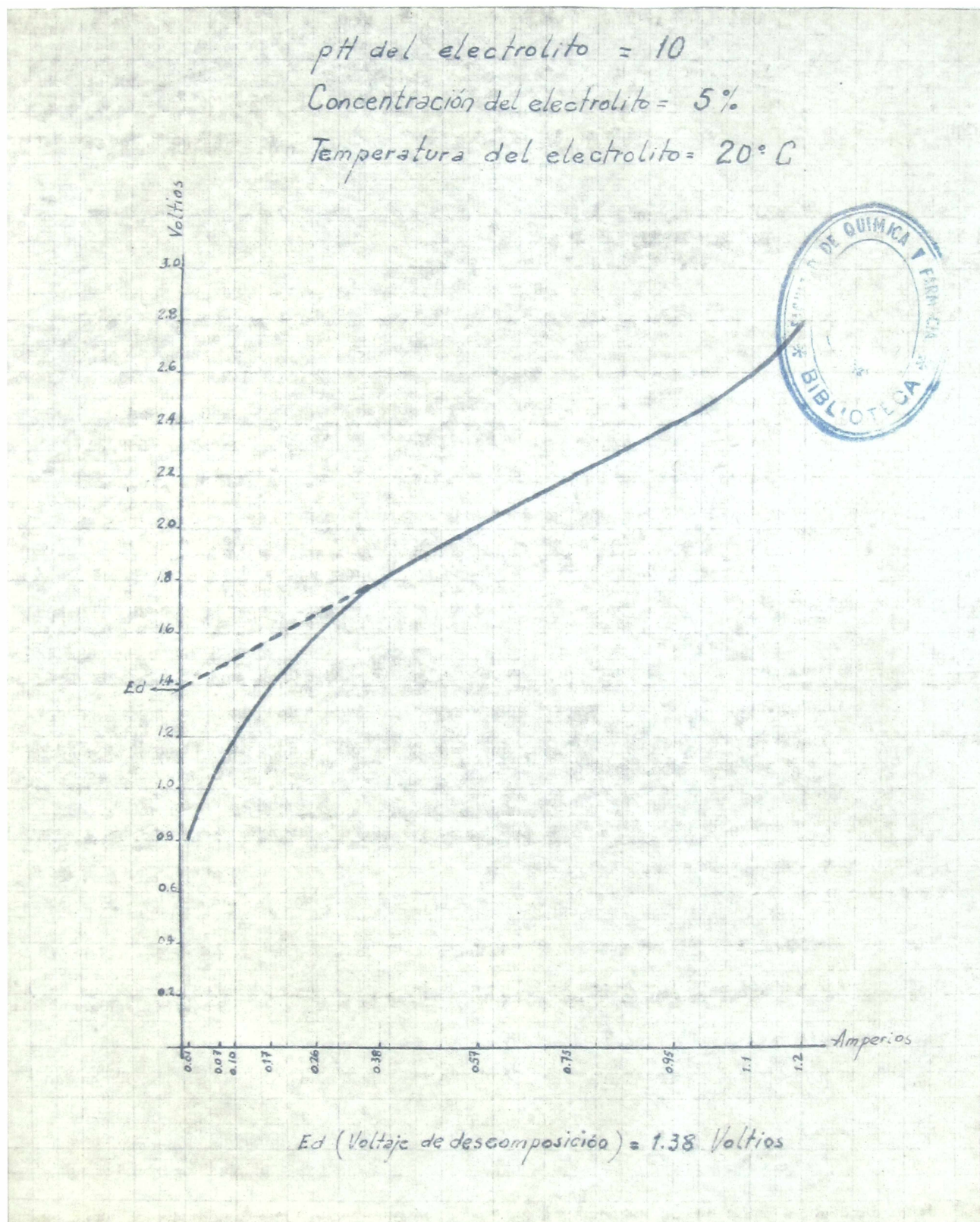


Fig. 6

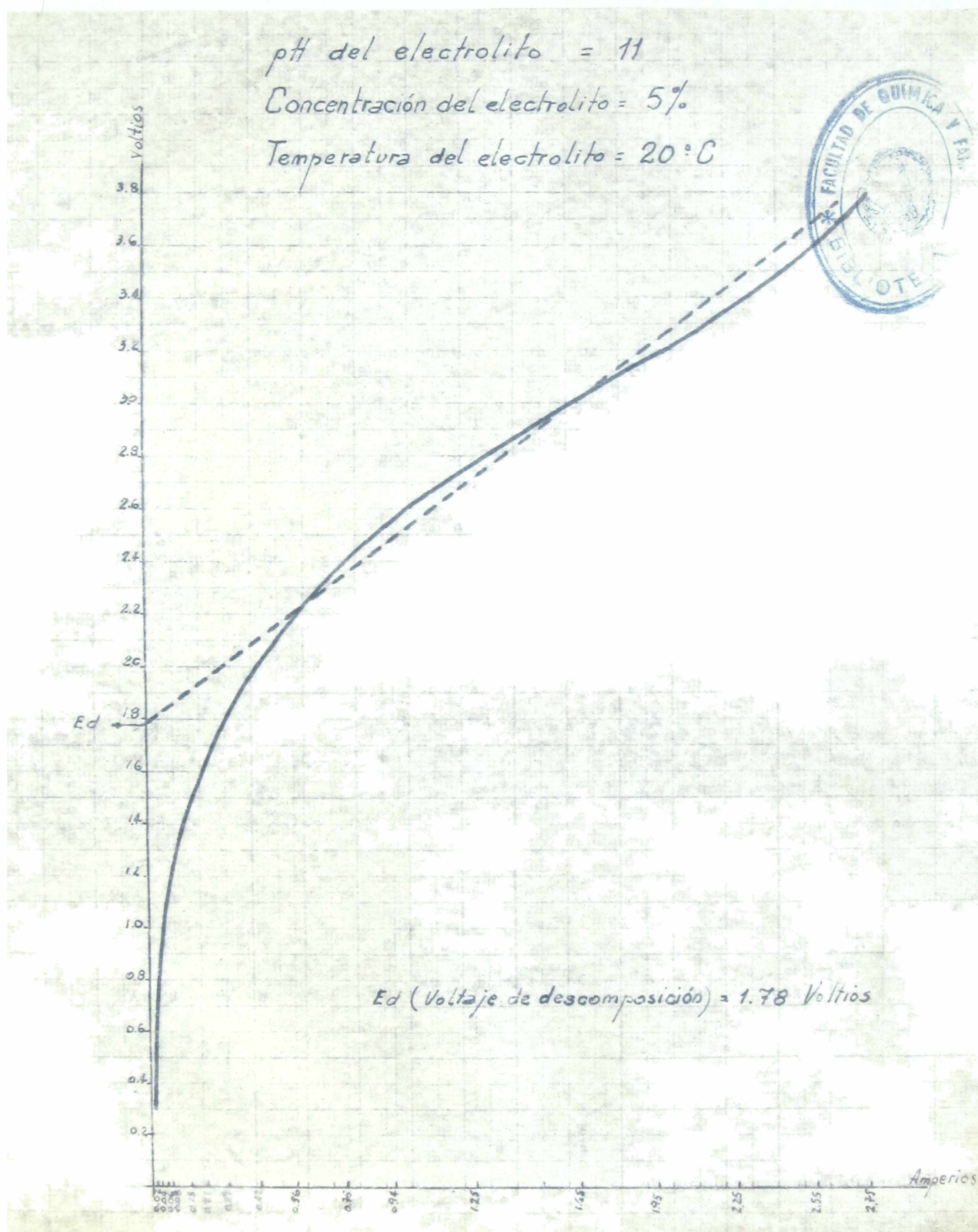


Fig. 7

Temperatura del electrolito = 20°C

Concentración del electrolito = 5%

pH del electrolito = 8

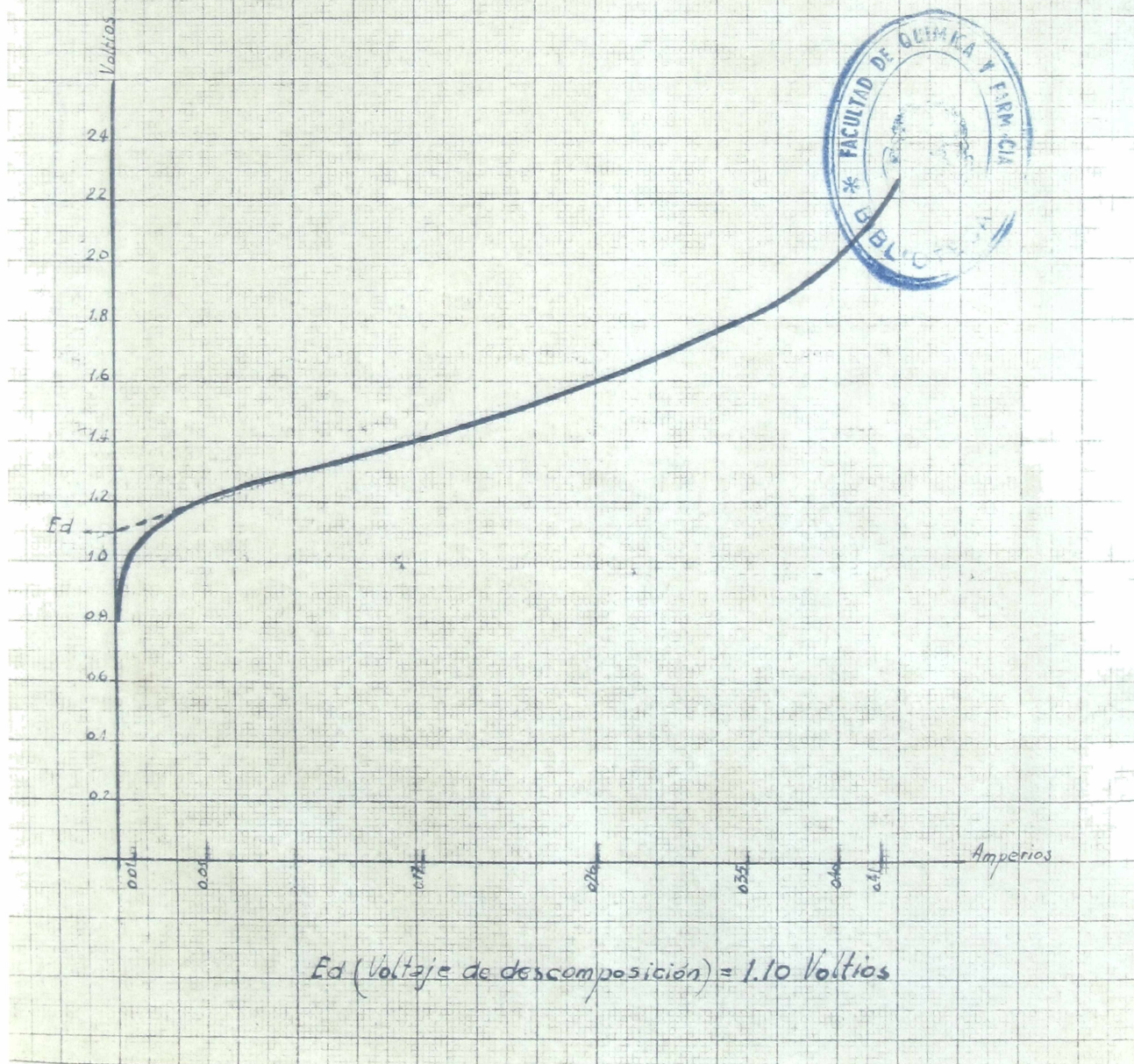
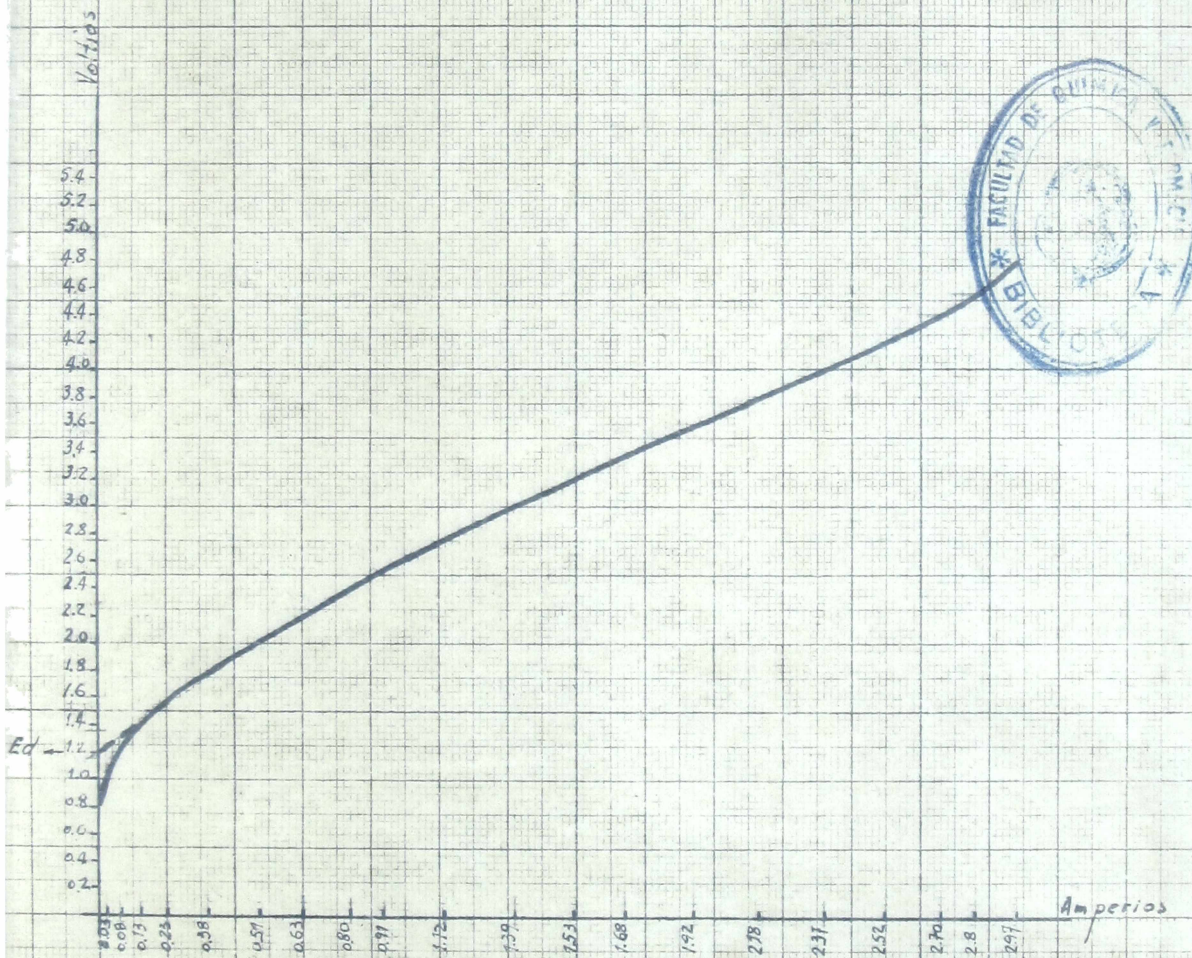


Fig. 8

Temperatura del electrolito = 40°C

Concentración del electrolito = 5%

pH del electrolito = 8



Ed (Voltaje de descomposición) = 1.20 Voltios

Fig. 9

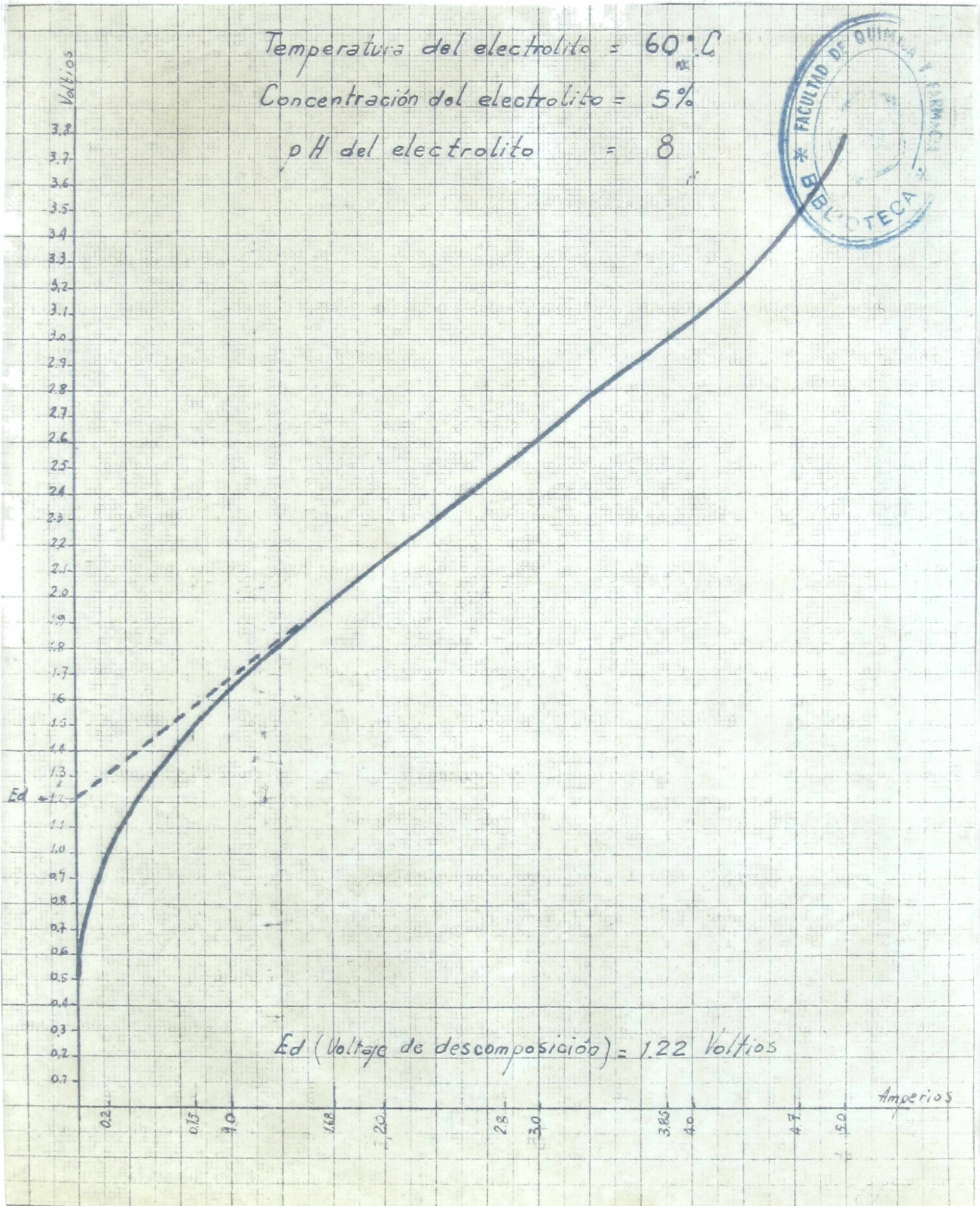


Fig. 10

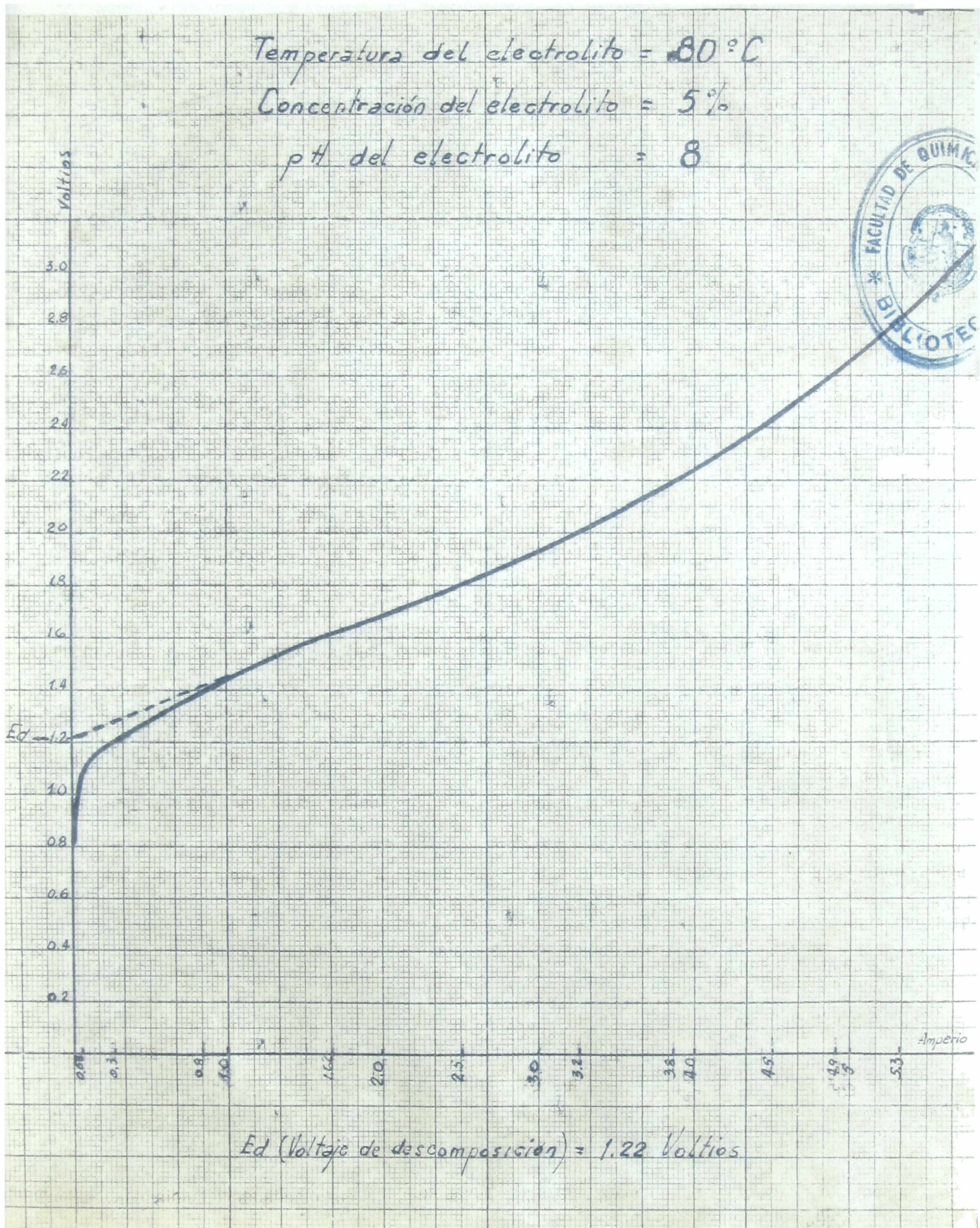


Fig. 11

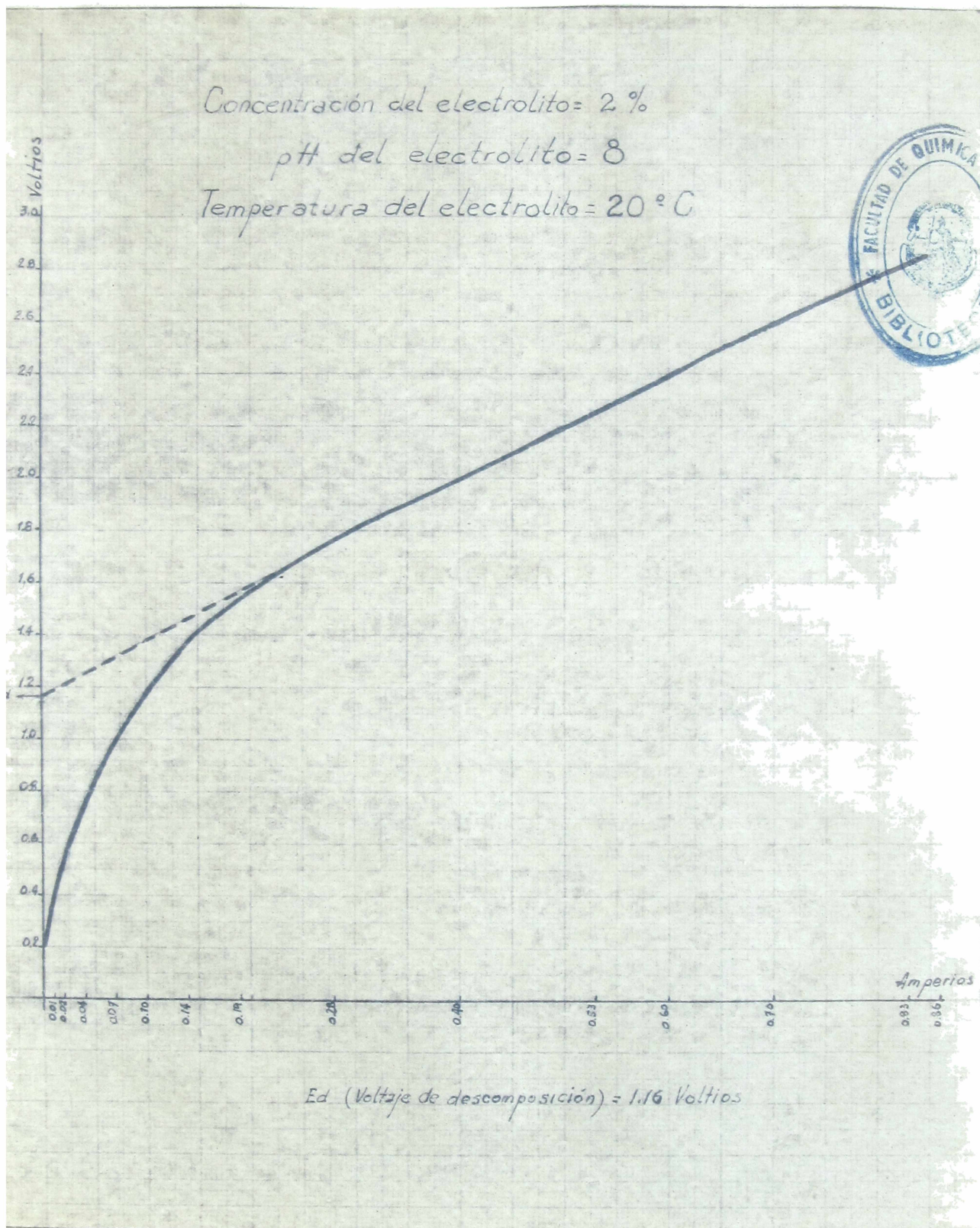
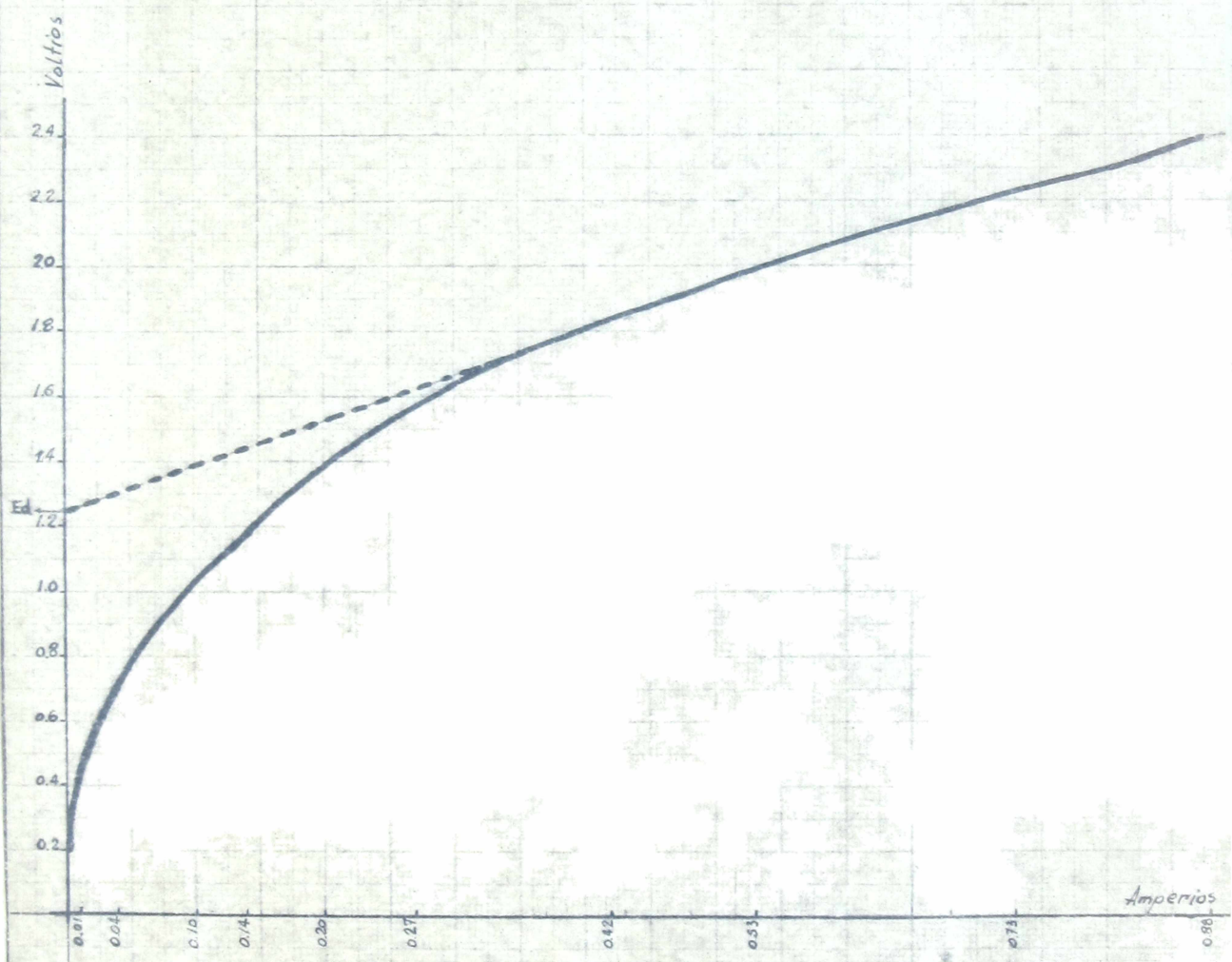


Fig. 12

Concentración del electrolito = 4%
pH del electrolito = 8
Temperatura del electrolito = 20°C



Ed (Voltaje de descomposición) = 1.25 Voltios

Fig. 13

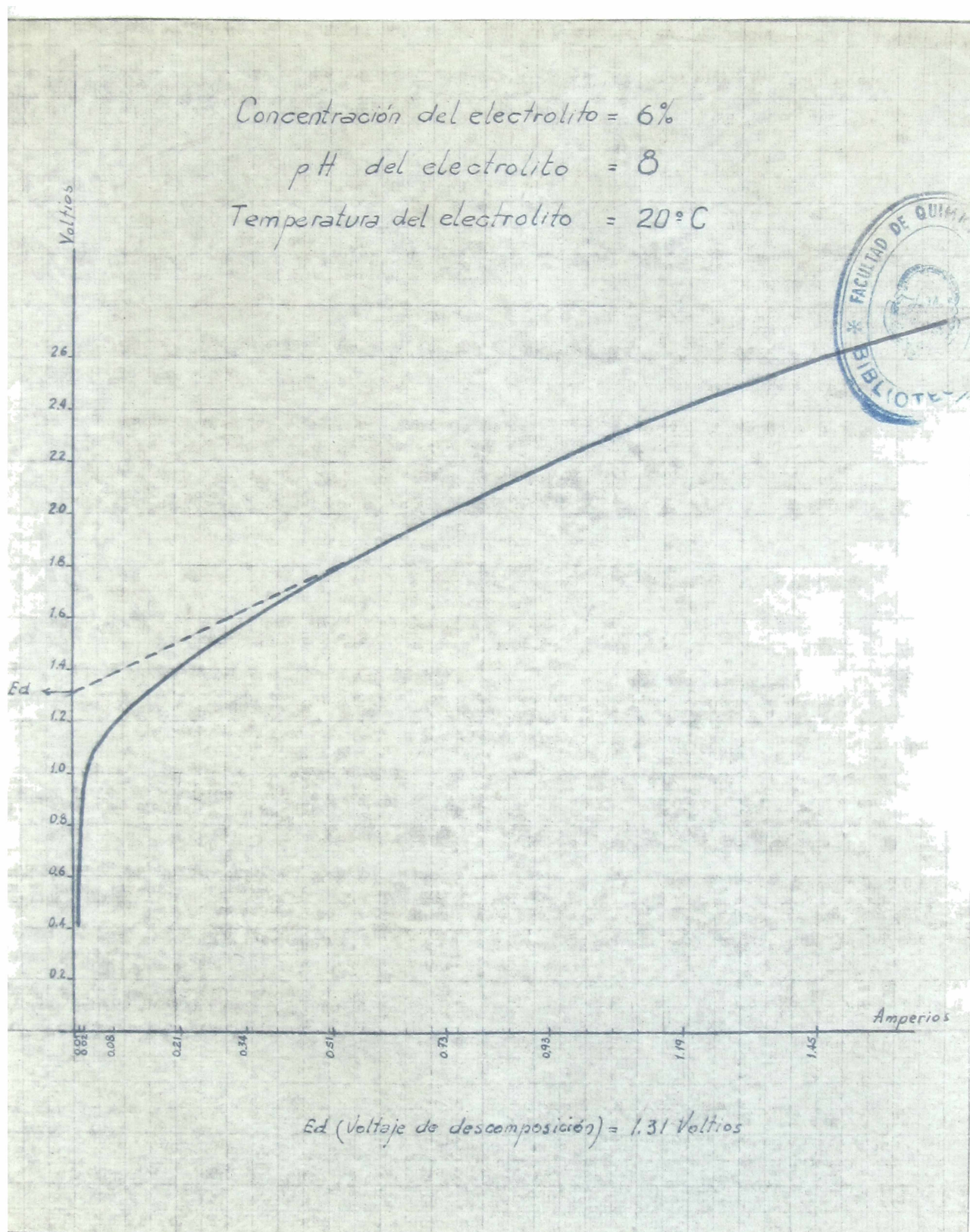


Fig. 14

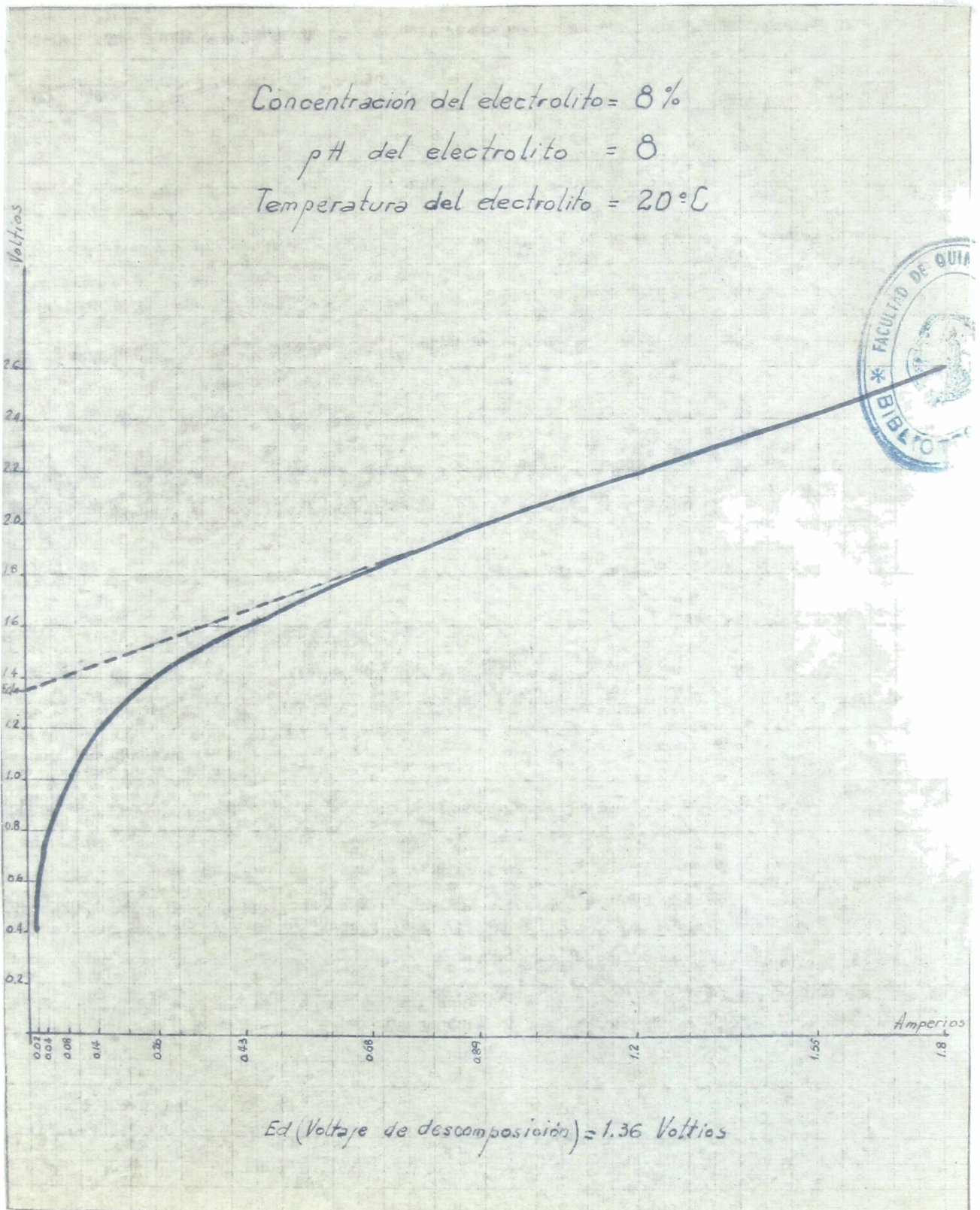


Fig. 15

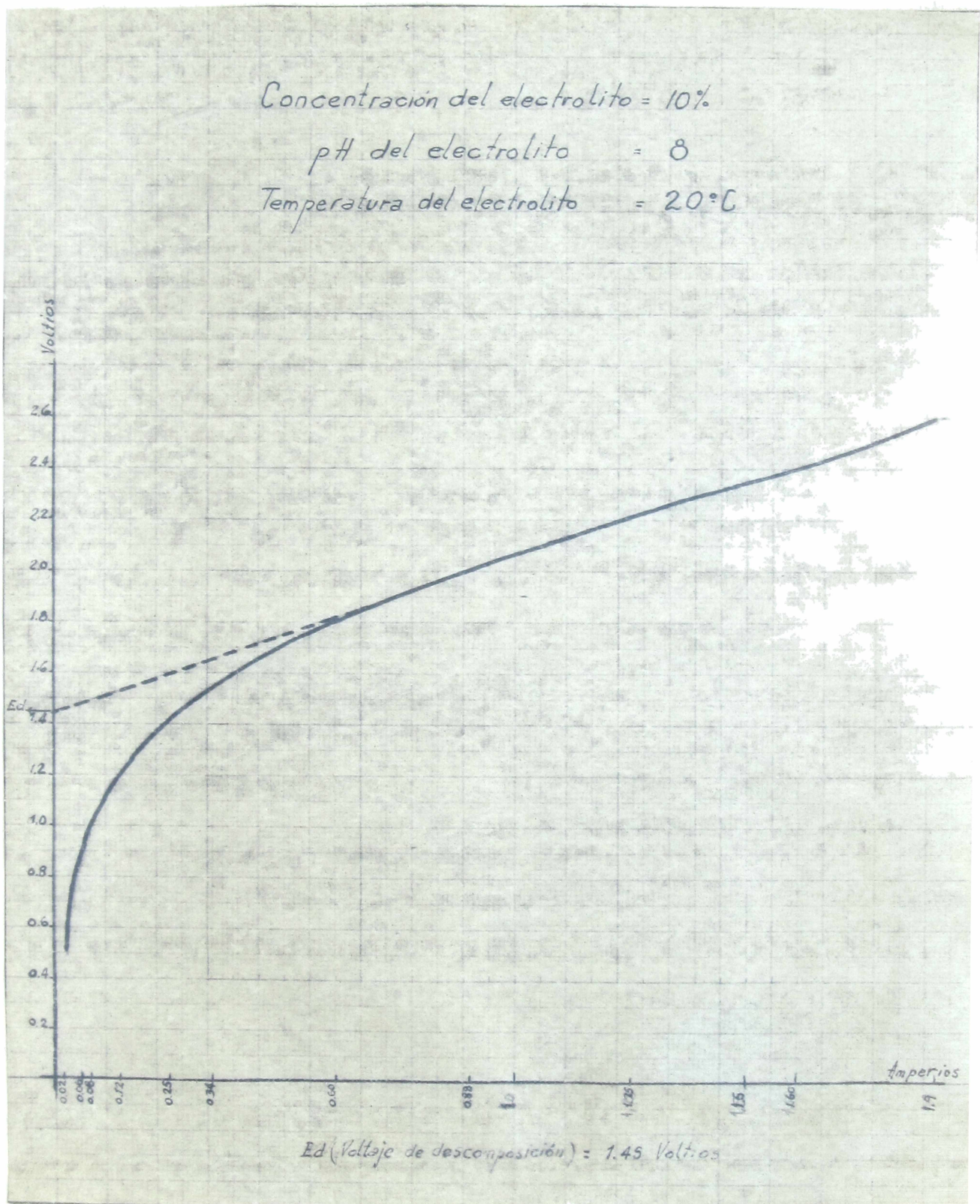
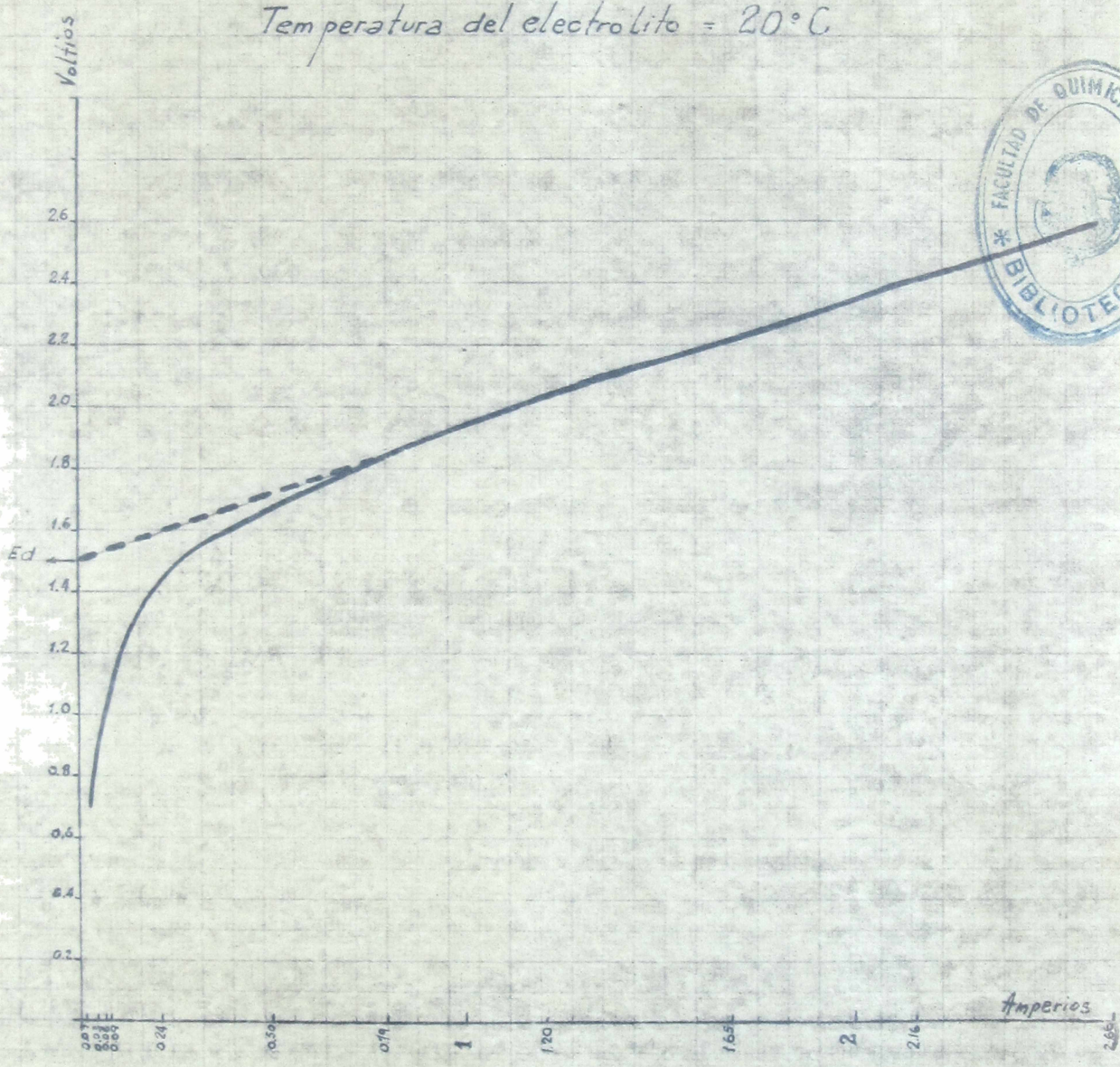


Fig. 16

Concentración del electrolito = 12%

pH del electrolito = 8

Temperatura del electrolito = 20°C



Ed (Voltaje de descomposición) = 1.50 Voltios

Fig. 17

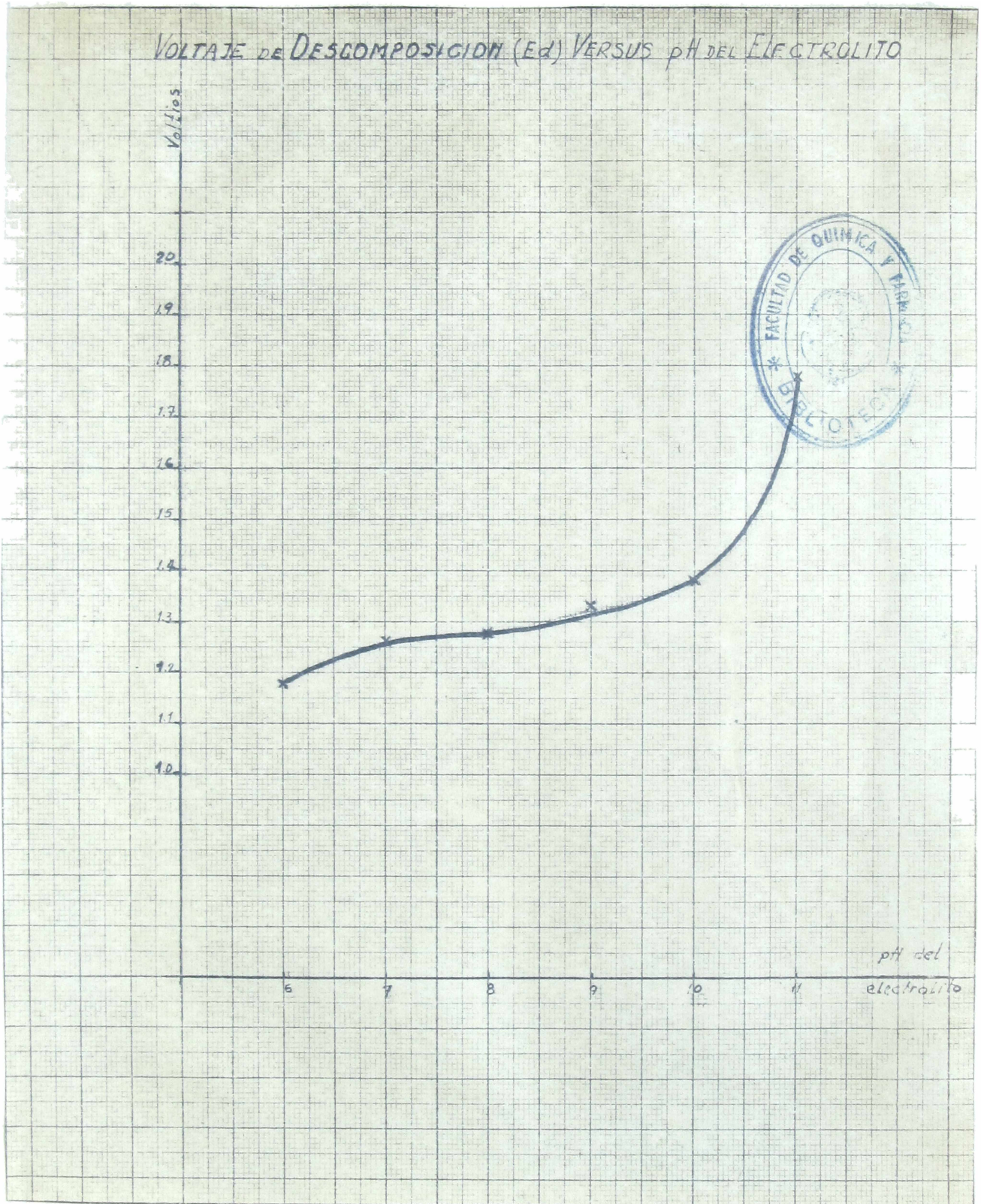
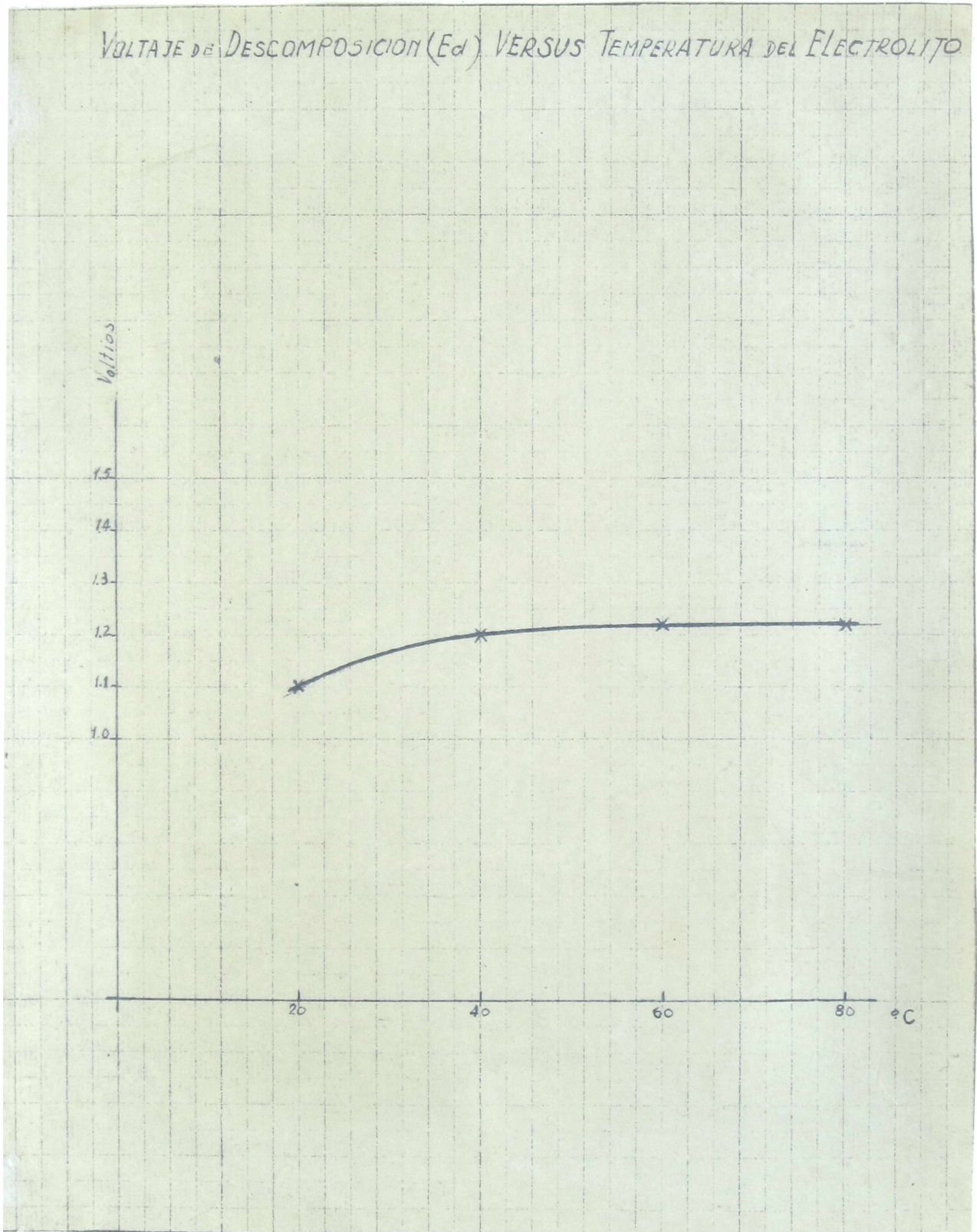


Fig. 18

FE DE ERRATA

Corresponde a Figura 19



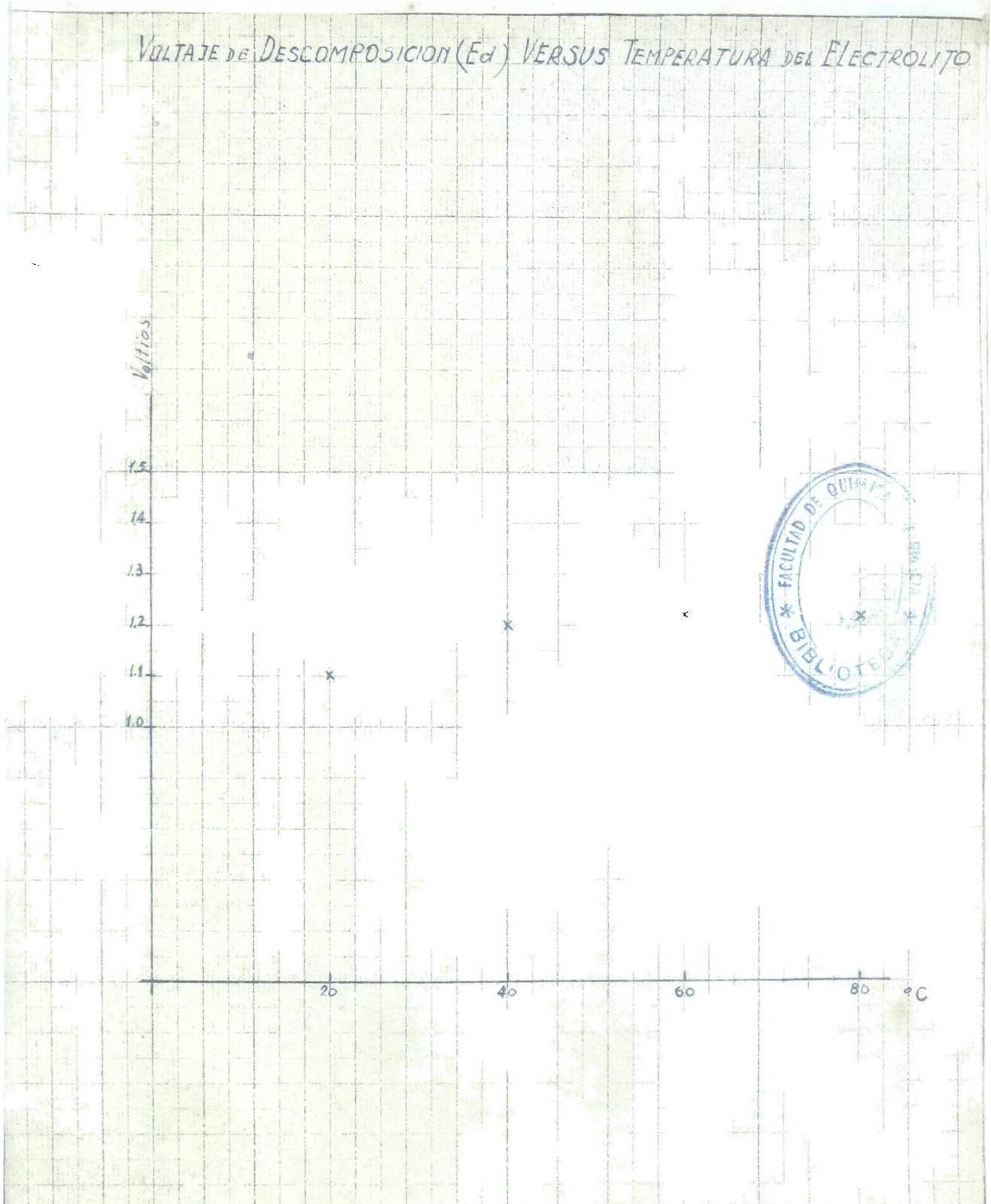


Fig. 19

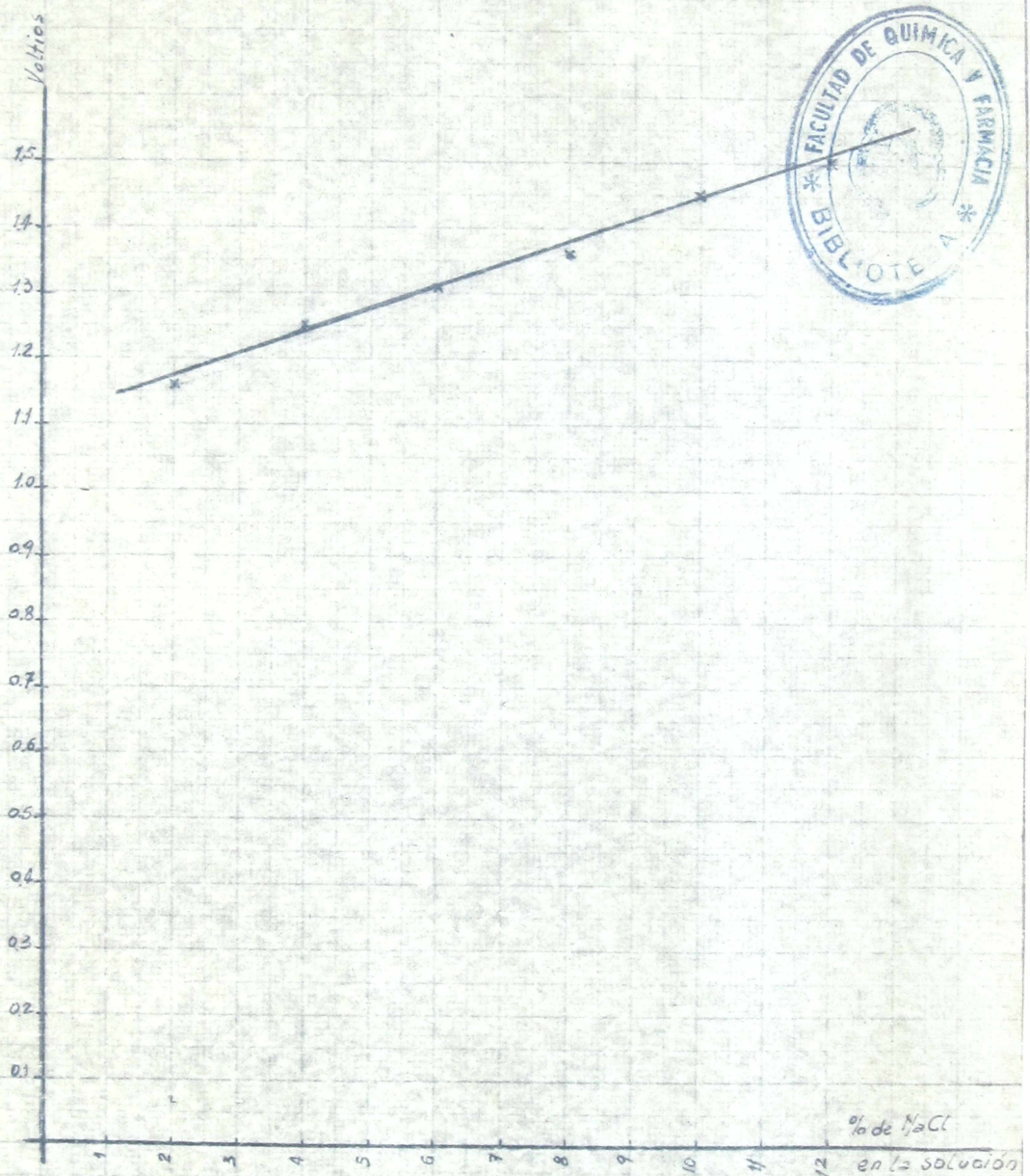
VOLTAJE DE DESCOMPOSICION (E_d) VERSUS CONCENTRACION DEL ELECTROLITO

Fig. 20

MICROSCOPIA ELECTRONICA

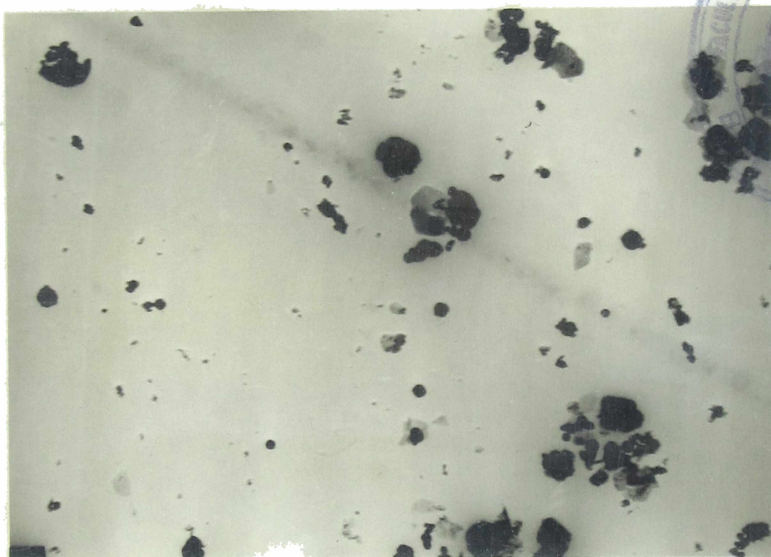
Condiciones de trabajo:

pH del electrolito: 8

Concentración del electrolito: 5%

Densidad de corriente : 1,2 Amp. /dm²

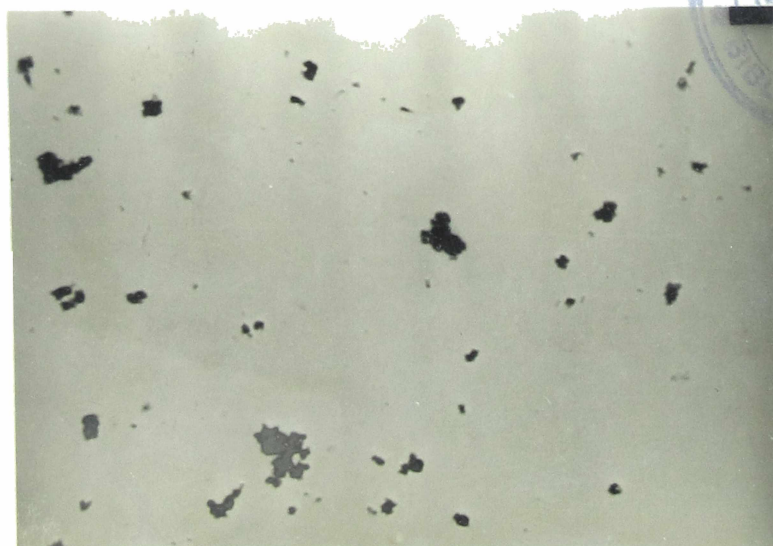
Temperaturas del electrolito:



14° C

1 μ

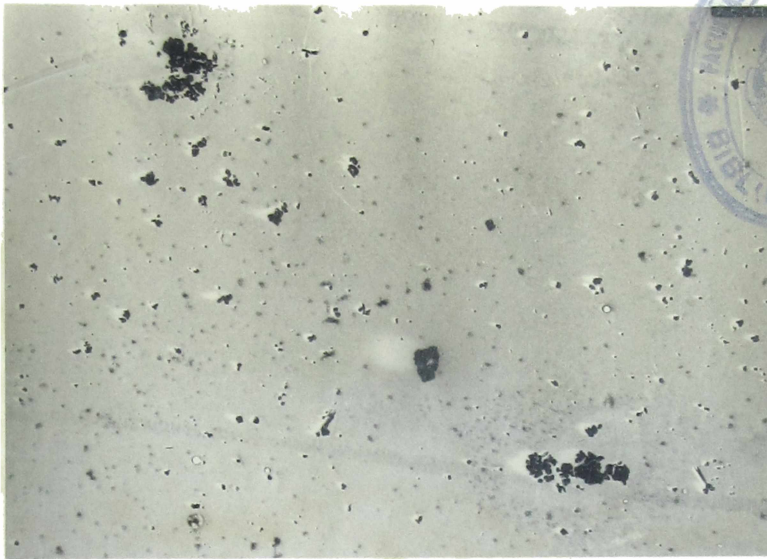
Foto 1



20° C

1 μ

Foto 2

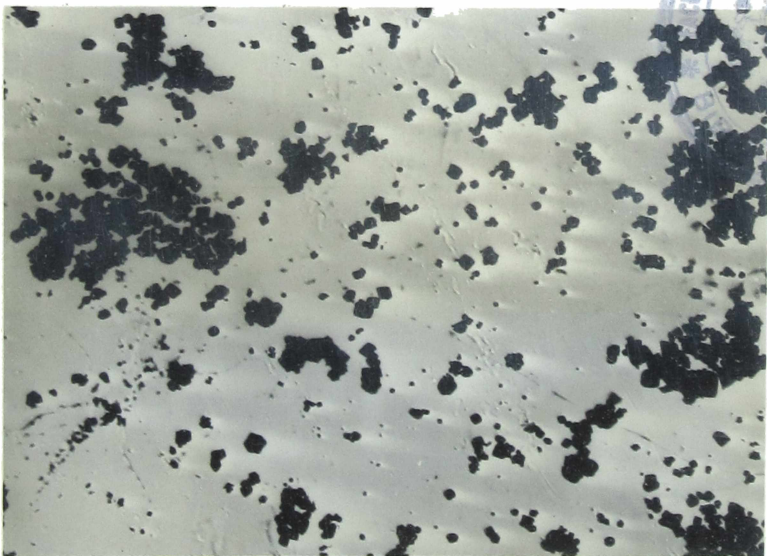


DE QUIMICA Y FISIQUICA
FACULTAD DE QUIMICA Y FISIQUICA
LIBRO

30° C

1μ

Foto 3

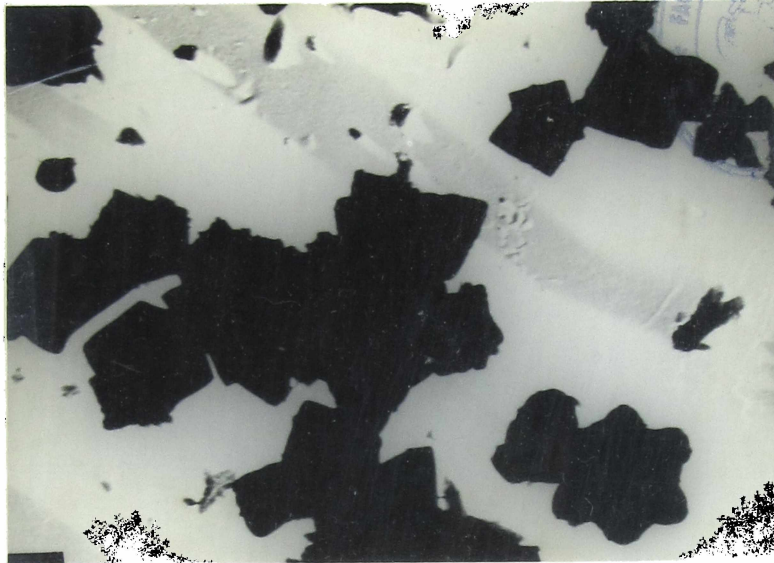


DE QUIMICA Y FISIQUICA
FACULTAD DE QUIMICA Y FISIQUICA
LIBRO

40° C

1μ

Foto 4

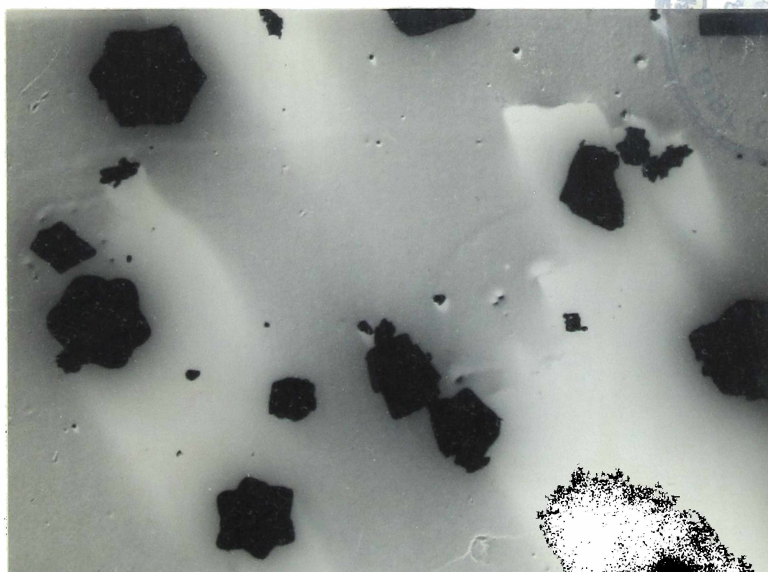


FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

60° C

1/4

Foto 5



FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

85° C

1/4

Foto 6

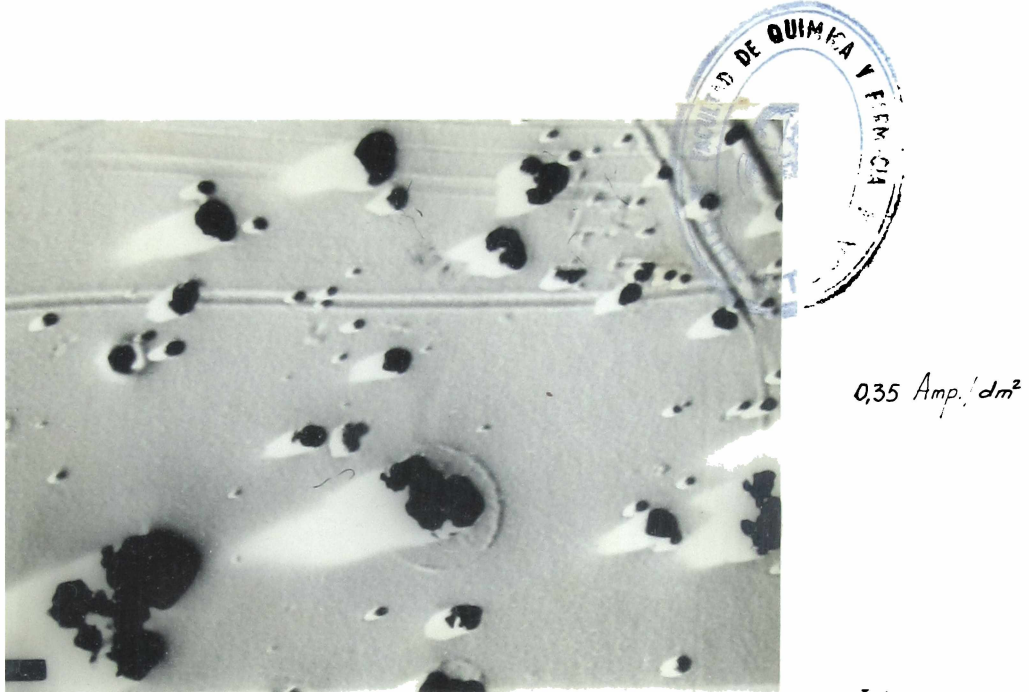
Condiciones de trabajo:

pH del electrolito: 8

Concentración del electrolito: 5%

Temperatura del electrolito: 20°C

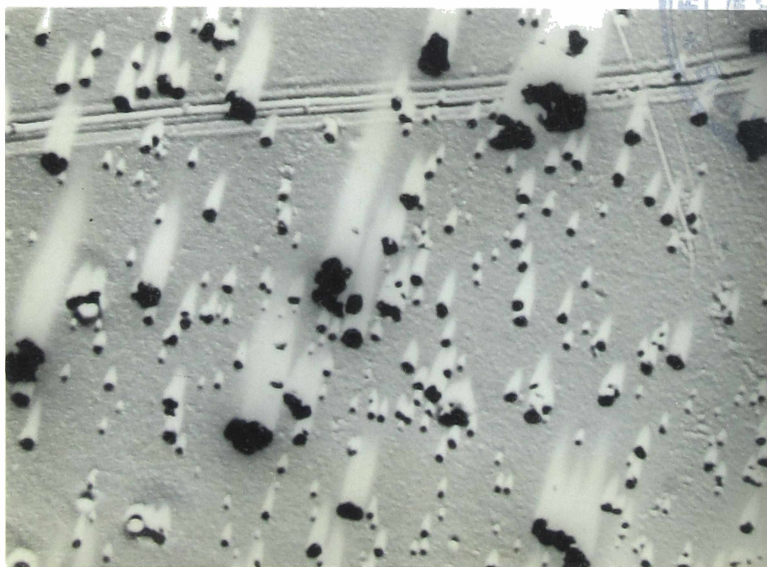
Densidades de corriente:



0,35 Amp./dm²

Foto 7

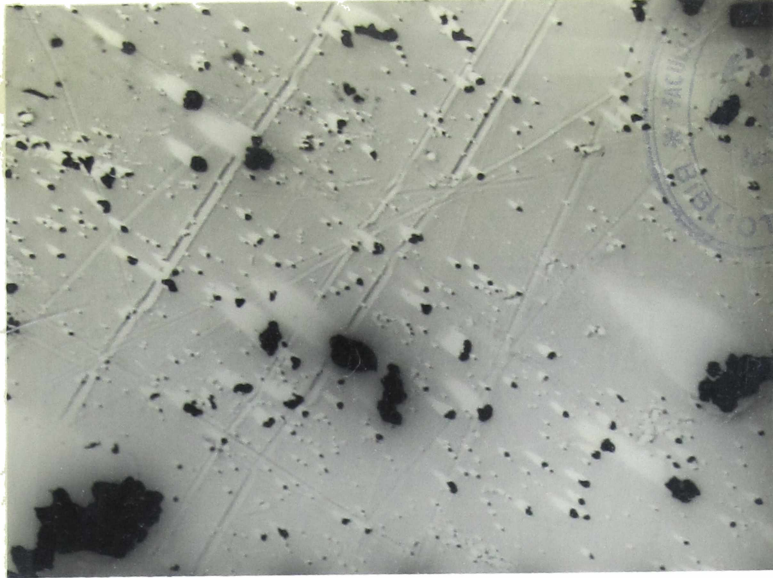
114



0,5 Amp./dm²

Foto 8

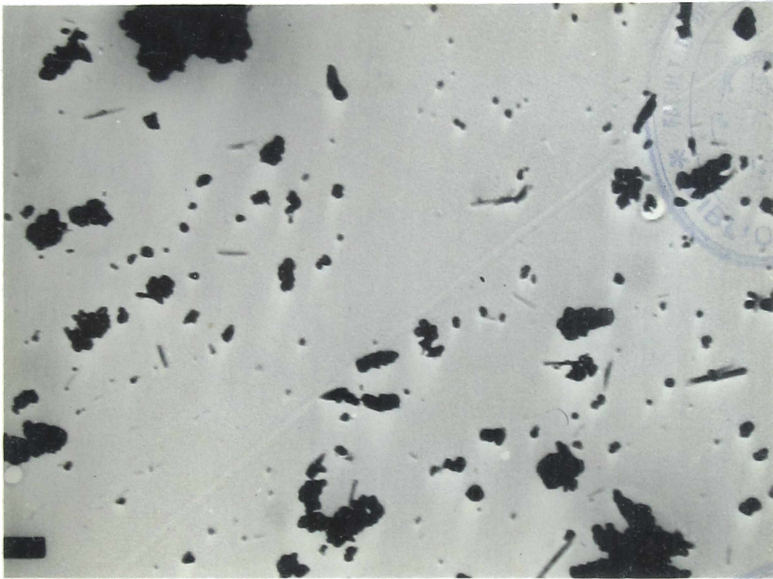
114



1,5 Amp./dm²

1μ

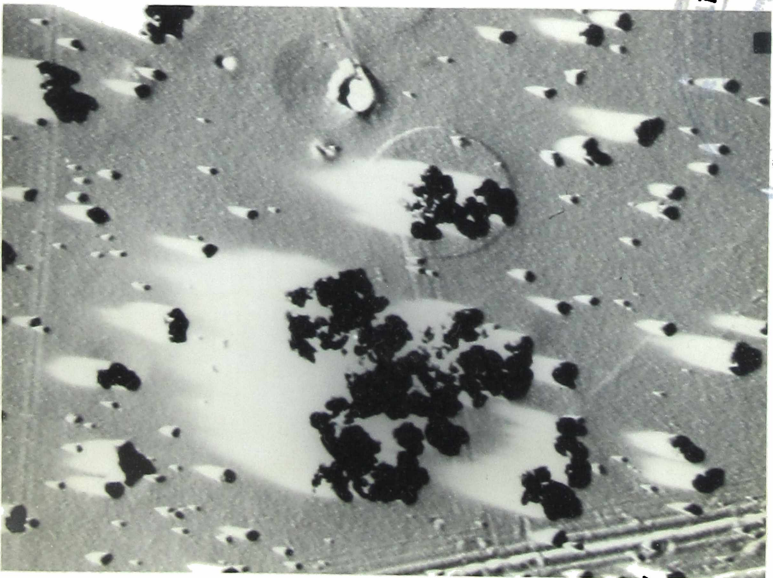
Foto 9



2,0 Amp./dm²

1μ

Foto 10



3,0 Amp./dm²

1μ

Foto 11

DEBYEGRAMAS

Condiciones de trabajo:

pH del electrolito : 8

Concentración del electrolito: 5%

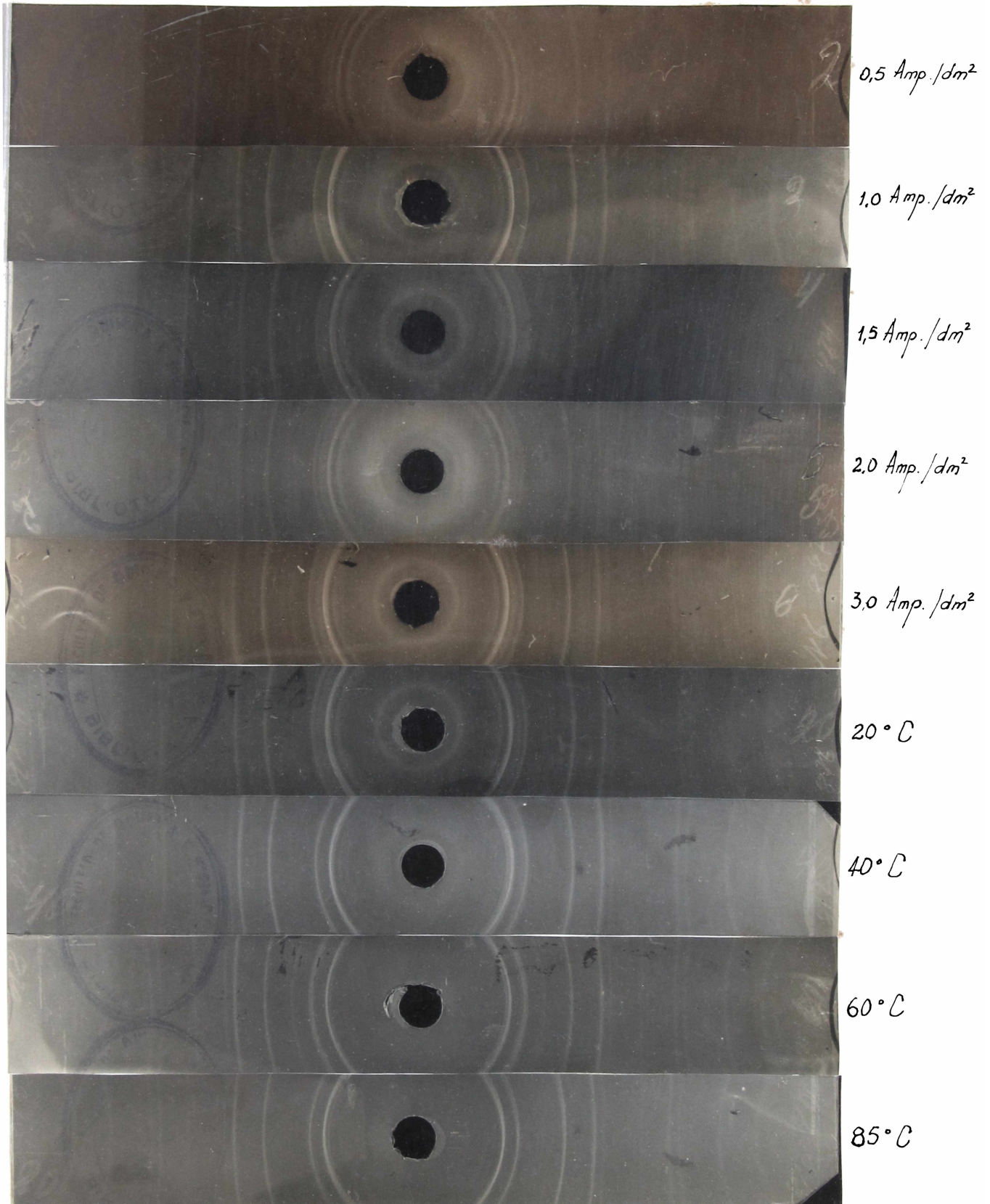


Fig. 21

Condiciones de trabajo :

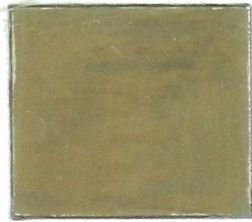


Densidad de corriente : 1,2 Amp./dm²

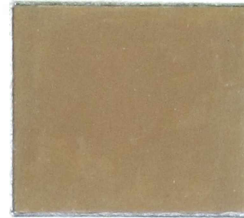
pH del electrolito : 8

Concentración del electrolito : 5%

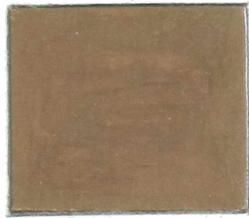
Temperatura del electrolito :



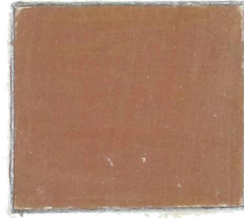
14° C



20° C



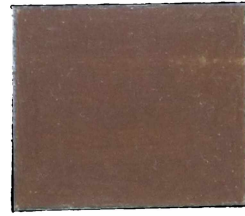
30° C



40° C



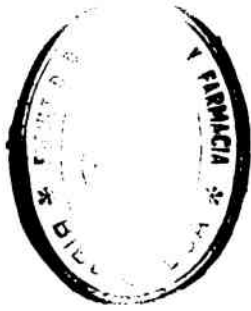
60° C



85° C

Fig. 22.

Condiciones de trabajo :

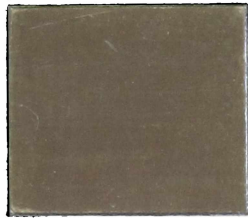


Temperatura del electrolito : 20°C

pH del electrolito : 8

Concentración del electrolito : 5%

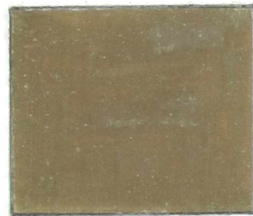
Densidad de corriente :



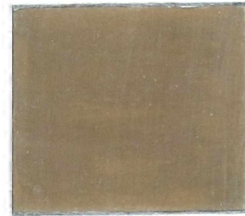
$0,35 \text{ Amp./dm}^2$



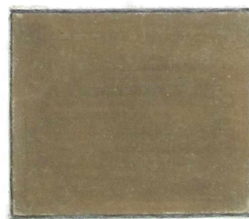
$0,5 \text{ Amp./dm}^2$



$1,5 \text{ Amp./dm}^2$



$2,0 \text{ Amp./dm}^2$



$3,0 \text{ Amp./dm}^2$

Condiciones de trabajo :

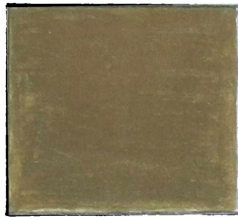


Temperatura del electrolito : 20°C

Densidad de corriente : $1,2 \text{ Amp./dm}^2$

Concentración del electrolito : 5%

pH del electrolito :



6



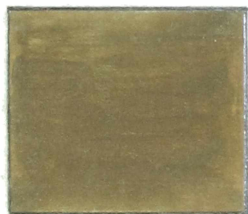
10

Temperatura del electrolito : 20°C

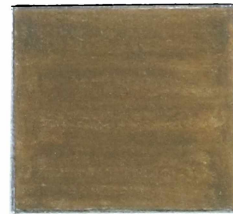
Densidad de corriente : $1,2 \text{ Amp./dm}^2$

pH del electrolito : 8

Concentración del electrolito :



2%



12%

Fig. 24

RENDIMIENTO

Ensayos a distintas densidades de corriente

Densidad de corriente	Intensidad (amperios)	Potencial (voltios)	pH del electrol.	Concentración	Temperatura °C.	Tiempo (seg.)	Pérdida de Cu (ánodo)	Cu ₂ O calcinado (gr.)	Cu ₂ O pesado (gr.)	Masa teórica m=e.i.t.	Rendimiento %
0,20 A/dm ²	0,2	2	8	5 %	22	19.800	2,05 g.	2,306	2,58	2,57 g.	89,7
0,36 " "	0,4	2	8	5 %	22	19.800	4,20 g.	4,725	5,10	5,14 g.	91,9
0,53 " "	0,6	2	8	5 %	22	19.800	6,30 g.	7,087	7,20	7,72 g.	91,8
0,72 " "	0,8	2	8	5 %	22	19.800	8,50 g.	9,562	10,100	10,3 g.	92,8
1,0 " "	0,9	2	8	5 %	22	19.800	9,20 g.	10,350	10,70	11,5 g.	90,0
1,5 " "	1,0	2	8	5 %	22	19.800	10,35	11,643	11,85	12,37g.	90,4
2,0 " "	1,5	2	8	5 %	22	19.800	15,6	17,550	18,00	19,3 g.	90,9
2,5 " "	2,0	2	8	5 %	22	19.800	20,4	22,950	23,36	25,7 g.	89,2
3,0 " "	2,6	2	8	5 %	22	19.800	27,00	30,375	30,06	33,4 g.	90,9

Tabla 1

RENDIMIENTO

Ensayos a distintos pH del electrolito

pH del electrolito	Densidad de corriente	Intensidad (amperios)	Potencial (voltios)	Temperatura °C.	Concentración	Tiempo (seg.)	Pérdida de Cu (ánodo)	Cu ₂ O calculado	Cu ₂ O pesado (gr.)	Masa teórica m=e.i.t.	Rendimiento %
6	0,8 A/dm ²	0,5	2	20	5 %	10.800	1,77 g.	1,991 g.	2,050	3,510	56,7
7	0,8 "	0,5	2	20	5 %	10.800	2,70 g.	3,037 g.	3,220	3,510	86,5
8	0,8 "	0,5	2	20	5 %	10.800	2,82 g.	3,172 g.	3,230	3,510	90,3
9,5	0,8 "	0,5	2	20	5 %	10.800	2,84 g.	3,195 g.	3,460	3,510	91,0
10,5	0,8 "	0,5	2	20	5 %	10.800	2,84 g.	3,195 g.	3,380	3,510	91,0

Tabla 2

RENDIMIENTO

Ensayos a distintas Concentraciones del electrolito

Concen- tración	Densidad de corriente	Intensidad (amperios)	Potencial (voltios)	Tempera- tura °C.	pH del electrol.	Tiempo (seg.)	Pérdida de Cu (ánodo)	Cu ₂ O cal- culado (gr.)	Cu ₂ O pesado (gr.)	Masa teórica m=e.i.t.	Rendi- miento %
1%	0,8 A/dm ²	0,5	2	20	8	10.800	0,950 g	1,068	1,350	3,510 g.	30,4
3%	0,8 " "	0,5	2	20	8	10.800	1,630	1,833	2,110	3,510 g.	52,2
5%	0,8 " "	0,5	2	20	8	10,800	2,800	3,150	3,405	3,510 g.	89,7
7%	0,8 " "	0,5	2	20	8	10.800	2,850	3,206	3,230	3,510 g.	91,3
9%	0,8 " "	0,5	2	20	8	10.800	2,900	3,262	3,510	3,510 g.	92,9
11%	0,8 " "	0,5	2	20	8	10.800	2,885	3,245	3,500	3,510 g.	92,4

Tabla 3

RENDIMIENTO

Ensayos a distintas temperaturas del electrolito

Temperatura °C.	Densidad de corriente	Intensidad (amperios)	Potencial (voltios)	Concentración	pH del electrol.	Tiempo (seg.)	Pérdida de Cu (ánodo)	Cu ₂ O calcado (gr.)	Cu ₂ O pesado (gr.)	Masa teórica m=e.i.t.	Rendimiento %
20	1,0 A/dm ²	0,8	2	5 %	8	14.400	5,83 g.	6,558	6,60	7,48 g.	87,6
30	1,0 " "	0,8	2	5 %	8	14.400	5,95 g.	6,693	6,85	7,48 g.	89,4
40	1,0 " "	0,8	2	5 %	8	14.400	6,05 g.	6,806	6,87	7,48 g.	90,9
50	1,0 " "	0,8	2	5 %	8	14.400	6,15 g.	6,918	6,95	7,48 g.	92,4
60	1,0 " "	0,8	2	5 %	8	14.400	6,28 g.	7,065	7,10	7,48 g.	94,4
70	1,0 " "	0,8	2	5 %	8	14.400	6,39 g.	7,188	7,20	7,48 g.	96,0
80	1,0 " "	0,8	2	5 %	8	14.400	6,45 g.	7,256	7,26	7,48 g.	97,0

Tabla 4

ANALISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A
DISTINTAS DENSIDAD DE CORRIENTE

Condiciones de trabajo { Temperatura del electrolito: 20°C
pH del electrolito: 8
Concentración del electrolito: 5%

Densidad de corriente	Cobre total combinado %	Oxido cuproso %	Oxido cúprico %	Agua %
0,35 amp/dm ²	83,2	72	24	3,2
0,5 " "	82,9	73	22,6	3,6
1,5 " "	82,8	75,4	19,9	3,7
2,0 " "	84,3	71	26	2,6
3,0 " "	84,5	65	33,5	1,5

Tabla 5.-

ANÁLISIS DE MUESTRAS OBTENIDAS A
DISTINTAS TEMPERATURAS

Condiciones de trabajo { Densidad de corriente: 1,2 Amp./dm²
pH del electrolito: 8
Concentración del electrolito: 5%

Temperatura del electrolito	Cobre total combinado %	Oxido cuproso %	Oxido cúprico %	Agua %
20°C	82	75,5	18,78	3,7
20°C	83,5	72	24,5	3,2
30°C	84,6	79,3	18,25	2,1
40°C	84,9	82,2	14,8	2,2
50°C	84,3	85,3	10,7	3,2
60°C	85	86,1	10,6	3,3
70°C	85,5	88	9,2	2,5
80°C	86,4	91	7,0	1,7

Tabla 6.-



ANALISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A
DISTINTOS pH DEL ELECTROLITO

Condiciones de trabajo { Temperatura del electrolito : 20°C
Densidad de corriente : 1,2 Amp./dm²
Concentración del electrolito : 5%

pH del electrolito	Cobre total combinado %	Oxido cuproso %	Oxido cúprico %	Agua %
6	82,3	72,8	22,1	3,3
7	81,2	72	21,6	3,8
8	82,7	74,2	21	3,5
9,5	84,5	75,8	21,5	2,5
10,5	84,5	75,1	22,3	2,3

Tabla 7.-

ANALISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A
DISTINTAS CONCENTRACIONES DEL ELECTROLITO

Condiciones de trabajo { Temperatura del electrolito : 20°C
Densidad de corriente: 1,2 Amp./dm²
pH del electrolito : 8

Concentración del electrolito	Cobre total combinado %	Oxido cuproso %	Oxido cúprico %	Agua %
1%	84,3	70,6	26	3,2
3%	82,6	71	24,5	3,5
5%	83	74,9	20,6	3,4
7%	82,7	75,9	19,1	3,6
9%	82,6	76,5	18,3	3,6
11%	83	75,7	19,7	3,5

Tabla 8.-

TAMAÑO DE LAS PARTICULAS DE OXIDO CUPROSO

(según diámetro promedio)

Condiciones de Trabajo:

Temperatura del electrolito: 20°C

pH del electrolito: 8

Concentración del electrolito: 5%

<u>Densidad de Corriente</u>	<u>Tamaño de Partícula</u>
0,35 Amp./dm ²	0,85 μ (micrón)
0,5 " "	0,38 μ
1,5 " "	0,14 μ
2,0 " "	0,29 μ
3,0 " "	0,41 μ

Condiciones de Trabajo:Densidad de Corriente: 1,2 Amp./dm²

pH del electrolito: 8

Concentración del electrolito: 5%

<u>Temperatura del electrolito</u>	<u>Tamaño de Partícula</u>
14°C	0,11 μ (micrón)
20°C	0,17 μ
30°C	0,22 μ
40°C	0,40 μ
60°C	1,53 μ
85°C	3,35 μ

Tablas 9 y 10.

MUESTRA OBTENIDA A 0,5 AMP./dm². Condiciones de trabajo { pH del electrolito: 8
 Concent. del elect.: 5%
 Temperat. del elect.: 20°C.

Lí- neas	Mediciones a la derecha del centro (77,3)	Inten- sidad	Lí- neas	Mediciones a la izquierda del centro (77,8)	Inten- sidad	Suma	Descontalo el espesor	Angulo θ	Distancia entre los planos, en k.x.
1	77,8	f.	1	85,9	f.	16,1	15,4	72,42'	5,73
2	69,8	f.	2	94,2	f.	32,7	32,2	164,5'	2,77
3	77,8	f.f.	3	96,1	f.f.	36,6	35,9	172,57'	2,50
4	77,8	f.	4	97,8	f.	39,8	39,3	172,45'	2,27
5	77,8	f.	5	99,3	f.	42,8	42,3	212,9'	2,13
6	77,8	d.d.	6	102,5	d.d.	49,5	49,2	242,36'	1,84
7	77,8	d.d.	7	103,6	d.d.	51,6	51,3	259,39'	1,77
8	77,8	f.	8	108,6	f.	61,4	61,1	302,33'	1,51
9	77,8	d.d.	9	111,5	d.d.	67,5	67,3	329,32'	1,38
10	77,8	f.	10	114,2	f.	74,1	73,5	322,45'	1,285
11	77,8	d.d.	11	116,2	d.d.	77,0	76,8	382,24'	1,23
12	77,8	d.d.	12	129,4	d.d.	103,1	103,1	519,33'	0,98
13	77,8	d.d.	13	139,2	d.d.	124,5	124,3	622,9'	0,86
14	77,8	d.d.	14	145,8	d.d.	136,4	136,2	682,6'	0,82

1 k.x. = 1,00202 λ (según
 Hugo Strunz : Mineralogische
 Tabellen zweite Auflage)

Tabla 11.-

MUESTRA OBTENIDA A 1,0 AMP./dm². Condiciones de trabajo { pH del electrolito: 8
 Concent. del elect.: 5%
 Temperat. del elect.: 20°C

Líneas	Mediciones a la derecha del centro (82,0)	Intensidad	Líneas	Mediciones a la izquierda del centro (82,0)	Intensidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo	Distancia entre los planos, en k.x
1	82,0 - 73,6 = 8,4	m.d.	1	90,4 - 82,0 = 8,4	m.d.	16,8	16,5	80,15'	5,35
2	82,0 - 65,3 = 16,7	m.d.	2	98,5 - 82,0 = 16,5	m.d.	33,3	33,0	160,30'	2,70
3	82,0 - 63,4 = 18,6	f.f.	3	100,5 - 82,0 = 18,5	f.f.	37,2	36,3	180,9'	2,47
4	82,0 - 61,7 = 20,3	d.	4	102,3 - 82,0 = 20,3	d.	40,6	40,3	200,9'	2,23
5	82,0 - 60,6 = 21,4	f.	5	103,5 - 82,0 = 21,5	f.	42,9	42,3	210,9'	2,13
6	82,0 - 57,0 = 25,0	d.d.	6	106,0 - 82,0 = 24,0	d.d.	49,9	49,6	240,42'	1,83
7	82,0 - 56,0 = 26,0	d.	7	107,8 - 82,0 = 25,8	d.	51,8	51,5	250,45'	1,76
8	82,0 - 51,1 = 30,9	f.	8	113,0 - 82,0 = 31,0	f.	61,9	61,1	300,32'	1,51
9	82,0 - 48,1 = 33,9	d.d.	9	115,1 - 82,0 = 33,1	d.d.	68,0	67,8	330,54'	1,37
10	82,0 - 45,0 = 37,0	f.	10	119,2 - 82,0 = 37,2	f.	74,2	73,4	360,42'	1,286
11	82,0 - 43,5 = 38,5	d.d.	11	121,2 - 82,0 = 39,2	d.d.	78,2	78,0	390,0'	1,22
12	82,0 - 34,5 = 47,5	d.d.	12	129,5 - 82,0 = 47,5	d.d.	95,1	94,9	470,27'	1,04
13	82,0 - 29,8 = 52,2	d.d.	13	134,4 - 82,0 = 52,4	d.d.	104,6	104,4	520,12'	0,97
14	82,0 - 28,1 = 53,9	d.d.	14	136,0 - 82,0 = 54,0	d.d.	107,9	107,7	530,51'	0,95
15	82,0 - 20,0 = 62,0	d.d.	15	144,2 - 82,0 = 62,2	d.d.	124,2	124,0	620,0'	0,87
16	82,0 - 12,6 = 69,4	d.d.	16	151,5 - 82,0 = 69,5	d.d.	138,9	138,7	690,21'	0,82

1 k.x. = 1,00202 A

Tabla 12

MUESTRA OBTENIDA A 1,5 Amp/dm²

Condiciones de trabajo { pH del electrolito: 8
Concent. del elect.: 5%
Temperat. del elect.: 20± C

Lf- neas	Mediciones a la derecha del centro (108,7)	Inten- sidad	Mediciones a la izquierda del centro (108,7)	Inten- sidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo θ	Distancia entre los planos, en k.x.
1	108,7 - 100,2 = 8,5	m.d.	117,2 - 108,7 = 8,5	m.d.	17,0	16,3	80 9'	5,42
2	108,7 - 92,3 = 16,4	m.d.	125,2 - 108,7 = 16,5	m.d.	32,9	32,4	160 12'	2,75
3	108,7 - 90,2 = 18,5	f.f.	127,2 - 108,7 = 18,5	f.f.	37,0	36,1	100 31'	2,47
4	108,7 - 88,4 = 20,3	d.d.	129,1 - 108,7 = 20,4	d.d.	40,7	40,5	200 15'	2,22
5	108,7 - 87,3 = 21,4	f.	130,0 - 108,7 = 21,3	f.	42,7	42,3	210 9'	2,13
6	108,7 - 83,8 = 24,9	d.d.	133,5 - 108,7 = 24,8	d.d.	49,7	47,5	240 45'	1,83
7	108,7 - 83,3 = 25,4	d.d.	134,7 - 108,7 = 26,0	d.d.	51,4	51,2	250 36'	1,77
8	108,7 - 78,1 = 30,7	f.	139,5 - 108,7 = 30,8	f.	61,5	61,1	300 33'	1,51
9	108,7 - 75,3 = 33,4	d.d.	142,3 - 108,7 = 33,6	d.d.	67,0	66,8	330 24'	1,39
10	108,7 - 71,9 = 36,8	f.	145,4 - 108,7 = 36,7	f.	73,5	72,8	360 24'	1,29
11	108,7 - 70,0 = 38,7	d.d.	147,6 - 108,7 = 38,9	d.d.	77,6	77,3	380 39'	1,22
12	108,7 - 61,9 = 46,8	d.d.	155,6 - 108,7 = 46,9	d.d.	93,7	93,4	460 42'	1,05
13	108,7 - 56,7 = 52,0	m.d.	161,0 - 108,7 = 52,3	m.d.	104,3	104,0	520	0,97
14	108,7 - 55,3 = 53,4	d.	162,3 - 108,7 = 53,6	d.	107,0	106,7	530 21'	0,95
15	108,7 - 46,3 = 62,4	d.	171,2 - 108,7 = 62,5	d.	124,9	124,6	620 18'	0,86
16	108,7 - 39,1 = 69,6	d.	178,5 - 108,7 = 69,8	d.	139,4	139,1	690 30'	0,81

1 k.x. = 1,00202 Å

Tabla 13.-

MUESTRA OBTENIDA A 2,0 Amp/dm²

Condiciones de trabajo { ρ del electrolito: 8
Concent.del elect.: 5%
Temperat.del elect.: 20°C

Líneas	Mediciones a la derecha del centro (84,3)	Intensidad	Líneas	Mediciones a la izquierda del centro (84,3)	Intensidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo θ	Distancia entre los planos, en k.x.
1	84,3	m.d.	1	92,7	m.d.	16,7	16,1	30	5,48
2	84,3	m.d.	2	100,6	m.d.	32,6	32,3	160	2,76
3	84,3	f.f.	3	102,5	f.f.	36,5	35,3	170	2,50
4	84,3	d.d.	4	104,2	d.d.	40,1	39,7	190	2,26
5	84,3	f.	5	105,7	f.	42,7	42,3	210	2,13
6	84,3	d.d.	6	109,1	d.d.	49,7	49,5	240	1,83
7	84,3	d.d.	7	110,2	d.d.	51,8	51,5	250	1,77
8	84,3	f.	8	115,1	f.	61,5	61,1	300	1,51
9	84,3	d.d.	9	117,7	d.d.	70,0	66,8	330	1,39
10	84,3	f.	10	121,1	f.	73,5	72,8	360	1,29
11	84,3	d.	11	123,2	d.	77,7	77,4	380	1,229
12	84,3	d.	12	136,1	d.	103,6	103,3	510	0,98
13	84,3	d.	13	146,7	d.	124,7	124,4	620	0,86
14	84,3	d.	14	153,9	d.	139,0	138,7	690	0,82

1 k.x. = 1,00202 Å

Tabla 14.-

MUESTRA OBTENIDA A 3,0 Amp/dm²

Condiciones de trabajo

pH del electrolito: 8
 Concent. del elect.: 5%
 Temperat. del elect.: 20°C

Líneas	Mediciones a la derecha del centro (35,0)	Intensidad	Líneas	Mediciones a la izquierda del centro (85,0)	Intensidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo θ	Distancia entre los planos, en k.x.
1	76,4	m.d.	1	93,5	m.d.	17,1	16,8	89,24	5,26
2	66,3	m.d.	2	101,7	m.d.	33,5	33,2	169,36	2,69
3	65,1	f.f.	3	103,7	f.f.	37,4	36,5	189,15	2,45
4	63,4	d.	4	104,9	d.	39,8	39,6	199,48	2,269
5	63,4	f.d.	5	106,6	f.d.	43,2	43,0	219,30	2,097
6	58,1	d.d.	6	110,3	d.d.	50,7	50,4	259,12	1,805
7	58,1	d.d.	7	111,8	d.d.	53,7	53,4	269,42	1,71
8	53,9	f.f.	8	116,1	f.f.	62,7	61,8	309,54	1,49
9	53,9	d.d.	9	119,3	d.d.	68,9	63,4	349,12	1,38
10	48,0	f.	10	121,8	f.	73,4	73,2	369,48	1,23
11	46,4	d.d.	11	123,8	d.d.	77,4	77,2	389,30	1,07
12	39,0	d.d.	12	130,9	d.d.	91,9	91,7	459,51	0,97
13	33,1	d.d.	13	136,3	d.d.	103,7	103,5	519,45	0,956
14	31,2	d.d.	14	138,7	d.d.	107,5	107,3	539,30	0,87
15	23,4	d.d.	15	146,6	d.d.	123,2	123,0	619,30	0,87
16	15,7	d.d.	16	154,1	d.d.	138,4	138,2	699,61	0,82

1 k.x. = 1,00202 Å

Tabla 15.-

MUESTRA OBTENIDA A 202 C

Condiciones de trabajo

pH del elect.: 8
 Cent. del elect.: 5%
 Dens. de cte.: 1,2 Amp/dm²

Lí- neas	Mediciones a la derecha del centro (109,3)	Inten- sidad	Lí- neas	Mediciones a la izquierda del centro (109,3)	Inten- sidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo	Distancia entre los planos, en 'x
1	109,3	d.d.	1	118,0	d.d.	17,2	16,2	896'	5,46
2	109,3	m.d.	2	124,1	m.d.	29,7	28,7	14221'	3,10
3	109,3	m.d.	3	125,6	m.d.	32,6	31,6	15248'	2,82
4	109,3	d.	4	126,9	d.	35,2	34,2	1726'	2,61
5	109,3	f.f.	5	127,7	f.f.	36,7	35,7	17251'	2,51
6	109,3	m.d.	6	129,3	m.d.	39,9	38,9	19271'	2,30
7	109,3	f.	7	130,6	f.	42,4	41,4	20242'	2,17
8	109,3	d.d.	8	134,5	d.d.	50,6	49,6	24248'	1,83
9	109,3	f.	9	140,1	f.	61,7	60,7	30221'	1,52
10	109,3	f.	10	146,0	f.	73,4	72,4	36212'	1,30
11	109,3	d.	11	147,9	d.	77,0	76,0	38200'	1,24
12	109,3	d.	12	156,5	d.	94,3	93,3	46239'	1,05
13	109,3	m.d.	13	161,1	m.d.	103,8	102,8	51224'	0,93
14	109,3	m.	14	162,7	m.	106,7	105,7	52251'	0,96
15	109,3	m.	15	171,5	m.	124,3	123,3	61239'	0,87
16	109,3	m.d.	16	178,5	m.d.	138,4	137,4	62242'	0,82

1 k.x. = 1,00202 Å (según:
 Hugo Strunz : Mineralogische
 Tabellen zweite Auflage).

Tabla 16.-

MUESTRA OBTENIDA A 402 C

Condiciones de trabajo

pH del elect.: 8
 Concent. del elect.: 5%
 Dens. de cto.: 1,2 Amp/dm²

Líneas	Mediciones a la derecha (10 ⁴ , 4)	Intensidad	Líneas	Mediciones a la izquierda del centro (10 ⁴ , 4)	Intensidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo θ	Distancia entre los planos, en k.x.
1	104,4	d.d.	1	112,6	d.d.	16,4	15,6	70,8	5,66
2	104,4	m.d.	2	116,3	m.d.	29,9	29,1	142,3	3,06
3	104,4	m.d.	3	120,9	m.d.	32,9	32,1	169,3	2,78
4	104,4	f.f.	4	122,6	f.f.	35,5	35,7	179,5	2,51
5	104,4	d.d.	5	124,2	d.d.	39,7	38,9	199,27	2,31
6	104,4	f.f.	6	125,8	f.f.	42,7	42,3	219,9	2,13
7	104,4	d.d.	7	129,8	d.d.	50,7	50,2	259,6	1,81
8	104,4	f.f.	8	135,1	f.f.	61,4	60,9	302,7	1,51
9	104,4	f.f.	9	141,0	f.f.	73,3	72,8	350,4	1,29
10	104,4	d.	10	142,9	d.	77,0	76,5	384,15	1,24
11	104,4	d.	11	151,0	d.	93,0	92,5	459,15	1,06
12	104,4	m.d.	12	156,1	m.d.	102,5	102,0	519,0	0,939
13	104,4	d.	13	157,8	d.	107,0	106,5	539,15	0,959
14	104,4	d.	14	166,7	d.	124,4	123,9	619,57	0,871
15	104,4	d.	15	173,7	d.	138,7	138,2	599,6	0,822

1 k.x. = 1,00202 Å

Tabla 17.-

MUESTRA OBTENIDA A 60° C

Condiciones de trabajo { pH del elect.: 8
 Concent. del elect.: 5%
 Dens. c.c. etc.: 1,2 Amp/dm²

Lí- neces	Mediciones a la derecha del centro (80,9)	Inten- sidad	Lí- neas	Mediciones a la izquierda del centro (80,9)	Inten- sidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo θ	Distancia entre los planos, en k.x
1	80,9	m.d.	1	96,0	m.d.	30,2	29,9	149,57'	2,939
2	80,9	f.	2	93,9	f.	36,1	35,6	179,42'	2,51
3	80,9	f.f.	3	99,6	f.f.	37,6	36,7	180,21'	2,44
4	80,9	f.	4	102,3	f.	42,8	42,3	219,91'	2,13
5	80,9	m.d.	5	102,9	m.d.	44,2	43,9	219,57'	2,06
6	80,9	d.d.	6	106,7	d.d.	51,7	51,5	259,45'	1,77
7	80,9	f.	7	111,7	f.	61,5	61,1	309,33'	1,51
8	80,9	f.	8	118,0	f.	74,4	73,5	369,45'	1,285
9	80,9	d.	9	120,0	d.	78,1	77,8	389,54'	1,22
10	80,9	d.	10	126,3	d.	91,0	90,7	459,21'	1,08
11	80,9	d.d.	11	127,1	d.d.	93,0	92,7	469,21'	1,06
12	80,9	m.d.	12	133,0	m.d.	104,0	103,6	519,48'	0,97
13	80,9	d.	13	134,6	d.	107,4	107,1	539,33'	0,95
14	80,9	d.	14	143,0	d.	124,3	124,0	629	0,87
15	80,9	d.	15	150,4	d.	139,0	138,7	699,21'	0,82

1 k.x. = 1,00202 Å

Tabla 18.-

MUESTRA OBTENIDA A 85° C

Condiciones de trabajo

pH del elect.: 8
 Concent. del elect.: 5%
 Dens. de cte.: 1,2 Amp/dm²

Líneas	Mediciones a la derecha del centro (103,0)	Intensidad	Líneas	Mediciones a la izquierda del centro (103,0)	Intensidad	Suma	Descontado el espesor	Angulo	Distancia entre los planos, en k.x.
1	103,0 - 83,1 = 14,9	m.d.	1	117,8 - 103,0 = 14,8	m.d.	29,7	29,5	14°15'	3,12
2	103,0 - 86,6 = 16,4	m.d.	2	119,3 - 103,0 = 16,3	m.d.	32,7	32,5	16°15'	2,74
3	103,0 - 84,6 = 18,4	f.f.	3	121,0 - 103,0 = 18,0	f.f.	36,4	35,6	17°43'	2,51
4	103,0 - 82,5 = 20,5	d.d.	4	123,0 - 103,0 = 20,0	d.d.	40,5	40,3	20° 9'	2,22
5	103,0 - 81,6 = 21,4	f.f.	5	124,0 - 103,0 = 21,0	f.f.	42,4	42,0	21° 9'	2,14
6	103,0 - 77,5 = 25,5	d.d.	6	128,4 - 103,0 = 25,4	d.d.	50,9	50,7	25°21'	1,79
7	103,0 - 72,2 = 30,8	f.f.	7	133,6 - 103,0 = 30,6	f.f.	61,4	60,8	30°24'	1,51
8	103,0 - 65,2 = 36,8	f.f.	8	139,6 - 103,0 = 36,6	f.f.	73,4	72,7	36°21'	1,29
9	103,0 - 64,0 = 39,0	d.	9	141,5 - 103,0 = 38,5	d.	77,5	77,3	38°33'	1,23
10	103,0 - 56,5 = 46,5	d.d.	10	149,3 - 103,0 = 46,3	d.d.	92,8	92,6	46°10'	1,06
11	103,0 - 50,9 = 52,1	m.d.	11	155,1 - 103,0 = 52,1	m.d.	104,2	103,9	51°57'	0,97
12	103,0 - 49,3 = 53,7	d.	12	156,5 - 103,0 = 53,5	d.	107,2	106,9	53°27'	0,95
13	103,0 - 40,7 = 62,3	d.	13	165,0 - 103,0 = 62,0	d.	124,3	124,0	62° 2'	0,87
14	103,0 - 33,3 = 69,7	d.	14	172,5 - 103,0 = 69,5	d.	139,2	138,9	69°27'	0,82

1 k.x. = 1,00202 Å

Tabla 19.-

DISTANCIAS HALLADAS ENTRE LOS PLANOS

0,5 Amp./dm ²		1,0 Amp./dm ²		1,5 Amp./dm ²		2,0 Amp./dm ²		3,0 Amp./dm ²	
5,73	f	5,35	nd	5,42	nd	5,48	nd	5,26	nd
2,77	f	2,70	nd	2,76	nd	2,76	nd	2,69	nd
2,50	ff	2,47	ff	2,47	dd	2,50	ff	2,45	ff
2,27	f	2,23	d	2,22	dd	2,26	dd	2,269	d
2,13	f	2,13	f	2,13	f	2,13	f	2,097	f
1,84	dd	1,83	dd	1,83	dd	1,83	dd	1,805	dd
1,77	dd	1,76	dd	1,77	dd	1,77	dd	1,71	dd
1,51	f	1,51	f	1,51	f	1,51	f	1,49	f
1,38	dd	1,37	dd	1,39	dd	1,39	dd	1,36	dd
1,285	f	1,286	f	1,29	f	1,29	f	1,28	f
1,23	dd	1,22	dd	1,22	d	1,229	d	1,23	dd
		1,04	dd	1,05	dd			1,07	dd
0,98	dd	0,97	dd	0,97	nd	0,98	d	0,97	dd
		0,95	dd	0,95	d			0,956	dd
0,86	dd	0,87	dd	0,86	d	0,86	d	0,87	dd
0,82	dd	0,82	dd	0,81	d	0,82	d	0,82	dd

20°C		40°C		60°C		85°C	
5,46	dd	5,66	dd				
3,10	nd	3,06	nd	2,989	nd	3,12	nd
2,82	nd	2,78	nd			2,74	nd
2,61	d						
2,51	ff	2,51	ff	2,51	f	2,51	ff
2,30	nd	2,31	dd	2,44	ff	2,22	dd
2,17	f	2,13	f	2,13	f	2,14	f
1,83	dd	1,81	dd	2,06	nd	1,79	dd
				1,77	dd		
1,52	f	1,51	f	1,51	f	1,519	f
1,30	f	1,29	f	1,285	f	1,29	f
1,24	d	1,24	d	1,22	d	1,23	d
1,05	d	1,06	d	1,08	d	1,06	d
0,98	nd	0,989	nd	1,06	dd	0,97	nd
0,96	n	0,959	d	0,97	nd	0,95	d
0,87	n	0,871	d	0,95	d	0,87	d
0,82	nd	0,822	d	0,87	d	0,82	d
				0,82	d		

Tabla 20.-

DISTANCIAS ENTRE LOS PLANOSCuprita (Cu₂O)

Según A.S.F.M.:

2-1067		1-1142		3-0892		3-0898	
dist.	Int.	dist.	Int.	dist.	Int.	dist.	Int.
3,01	40	3,00	3	3,04	20	3,00	40
2,46	100	2,45	100	2,46	100	2,44	100
2,13	50	2,12	31	2,14	70	2,12	60
1,74	20			1,67	20	1,74	20
1,51	60	1,51	44	1,51	90	1,50	80
				1,42	5		
				1,35	3		
1,28	50	1,28	31	1,28	80	1,29	60
1,23	30	1,23	5	1,23	50	1,23	40
				1,16	3		
1,06	50	1,07	3	1,07	40	1,06	20
0,978	40	0,980	5	0,978	60		
				0,955	50		
0,870	40			0,872	60		
				0,846	3		
0,822	40			0,824	60		

Tabla 21.-

Tenorita (CuO)

3-0874		2-1041		2-1040		1-1117		3-0867	
dist.	Int.	dist.	Int.	dist.	Int.	dist.	Int.	dist.	Int.
		8,25	40						
		2,76	60					2,76	50
2,48	100	2,52	100	2,52	100	2,51	100	2,52	100
2,32	100	2,30	90	2,32	100	2,31	100	2,31	100
		1,95	40						
1,87	30	1,85	70	1,87	60	1,85	20	1,84	80
1,71	5	1,70	50	1,71	20	1,70	8	1,71	50
								1,68	50
1,58	10	1,58	60	1,58	30	1,57	8	1,56	60
1,51	30	1,50	70	1,50	40	1,50	15	1,50	70
1,41	10	1,41	10	1,41	60	1,41	20	1,40	90
		1,41	80						
		1,40	30						
1,38	30	1,37	80	1,38	50	1,37	20	1,36	70
1,31	5	1,30	50	1,30	10	1,30	5	1,30	50
1,26	30	1,26	60	1,26	30	1,26	10	1,26	70
		1,19	20	1,20	10			1,20	20
		1,17	60	1,17	20	1,16	5	1,16	70
		1,15	10						
		1,14	60						
		1,12	20					1,12	20
1,09	10	1,09	60	1,09	10	1,09	3	1,09	60
		1,07	40	1,07	10				
		1,04	40					1,04	100
		1,02	70						
		1,00	60	1,01	10	1,01	3	1,01	60
		0,99	5						
0,978	10	0,98	30	0,98	20	0,98	3	0,981	70
		0,95	10	0,96	10			0,958	50
		0,94	20	0,94	10			0,940	60
		0,93	10						
0,918	5	0,92	20						
		0,91	10						
0,887	5					0,89	3	0,890	80
0,885	5							0,860	70
								0,845	70

Tabla 22.

DISTANCIA ENTRE LOS PLANOSCobre (Cu)

Según A.S.T.M.:

1-1241		1-1242		2-1225		3-1005		3-1015	
Å	intens.	Å	int.	Å	int.	Å	int.	Å	int.
2,08	100	2,08	100	2,08	100	2,07	100	2,08	100
1,81	53	1,80	86	1,81	80	1,81	100	1,81	50
1,28	33	1,27	71	1,28	80	1,28	100	1,275	40
1,09	33	1,08	86	1,09	80	1,09	100	1,088	40
1,04	9	1,04	56	1,04	50	1,05	80	1,043	10
0,91	3	0,90	29	0,90	20	0,907	40	0,903	5
		0,83	56	0,83	40			0,828	5
		0,81	42	0,81	40			0,808	5
		0,74	42	0,74	20				

Tabla 23

DISTANCIA ENTRE LOS PLANOS

Cloruro cuproso

Cloruro cuproso

Hidróxido cúprico

A.S.T.M. 1-0793		A.S.T.M. 1-0759			
Å	intens.	Å	intens.	Å	intens.
3,12	100	3,18	100	5,2	
2,70	8			4,4	
1,91	60	1,93	80	3,71	100
1,63	30	1,65	70	2,64	100
1,35	6			2,50	80
1,24	8	1,26	3	2,27	100
1,10	6	1,14	1	2,07	
1,04	4			1,92	
				1,72	100
				1,47	80
				1,42	
				1,37	5
				1,29	5

Tabla 24

DISTANCIAS ENTRE LOS PLANOSARACANITA

5,40_____s	1,780_____vw	1,347_____ew
5,00_____s	1,741_____w	1,315_____ew
2,82_____s	1,706_____vw	1,285_____ew
2,75_____s	1,665_____vw	1,246_____vw
2,62_____ew	1,603_____m	1,193_____ew
2,52_____vw	1,556_____m	1,125_____ew
2,26_____s	1,500_____ew	1,098_____ew
2,19_____vw	1,465_____ew	1,058_____ew
2,13_____w	1,440_____ew	1,047_____ew
2,03_____ew	1,414_____w	1,015_____ew
1,945_____vw	1,387_____ew	0,960_____ew
1,815_____m	1,368_____ew	

Referencias:

sstrong
mmedium
wweak
vwvery weak
ewexceptionally weak

Tabla 25

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

VOLTAJES DE DESCOMPOSICION:

Del estudio de los datos obtenidos, y de las curvas resultantes en las determinaciones de los Voltajes de descomposición, se pueden hacer las siguientes deducciones:

- 1) A medida que aumenta el pH del electrolito, mayor resulta el Voltaje de descomposición.
- 2) Cuanto mayor es la Concentración del electrolito, mayor es el Voltaje de descomposición.
- 3) Con respecto a la relación que existe entre la Temperatura del electrolito y el Voltaje de descomposición, cabe decir que, dada la proximidad de los valores obtenidos no es posible extraer conclusiones precisas.

RENDIMIENTO:

Con relación al estudio de la influencia que tienen las diversas variables puestas en juego durante la producción del óxido cuproso, se puede decir, en lo que al Rendimiento en sí se refiere, lo siguiente:

- 1) En general, cuanto más elevada es la Temperatura, mayor es el Rendimiento.
- 2) A Concentraciones menores del 5% los Rendimientos son, en general más bajos.
- 3) El pH alcalino del electrolito favorece el Rendimiento.
- 4) En cuanto a la Densidad de corriente se refiere, parece no tener mayor influencia en el Rendimiento.

ANALISIS QUIMICO:

- 1) En general, cuanto mayor es la Temperatura del electrolito, tanto más puras en óxido cuproso son las muestras obtenidas.
- 2) Trabajando con Concentraciones menores del 5%, las muestras obtenidas presentan un porcentaje algo menor de óxido cuproso.
- 3) El pH del electrolito parece no tener una influencia notable en cuanto a la pureza (en óxido cuproso) de las muestras se refiere, pero, en términos generales, se puede decir que el pH alcalino favorece dicha riqueza.

- 4) La Densidad de corriente más conveniente en cuanto a la pureza del producto se refiere, parece ser de $1,5 \text{ Amp./dm}^2$.

MIOROSCOPIA ELECTRONICA:

Las conclusiones que se han obtenido del trabajo sobre microscopía electrónica efectuado a las muestras ya citadas, son las siguientes:

- 1) En las muestras de óxido cuproso obtenidas a distintas temperaturas, el tamaño de las partículas va en aumento a medida que la temperatura aumenta. Esto está de acuerdo con la intensidad del color de las muestras obtenidas: a mayor temperatura, mayor intensidad en el color, mayor tamaño de los cristales obtenidos.

Es interesante hacer notar que en las fotografías de las muestras obtenidas a las temperaturas de 40° , 60° y 85°C , ya se pueden apreciar partículas de óxido cuproso perfectamente bien cristalizadas. (La estructura cristalina del óxido cuproso es de cubos de caras centradas).

- 2) En las muestras obtenidas a distintas densidades de corriente, el menor tamaño de partícula es el obtenido a $1,5 \text{ Amp./dm}^2$. Densidades de corriente menores, y más elevadas, presentan partículas de tamaño mayor.

También esto concuerda con el grado de intensidad de color de las muestras: el color menos intenso ha sido el obtenido a $1,5 \text{ Amp./dm}^2$.

RÖNTGENOMETRIA:

Del estudio de los datos encontrados aplicando el método de Debye y Scherrer, se deducen las siguientes conclusiones:

- 1) Podemos decir, con seguridad, que el material examinado es óxido cuproso, acompañado, como principal impureza, con cierto porcentaje de óxido cúprico.
- 2) Este porcentaje de óxido cúprico se hace más evidente en la muestra obtenida a una densidad de corriente de $3,0 \text{ Amp./dm}^2$.
- 3) Las muestras obtenidas a las temperaturas de 40° , 60° y 85°C , presentan debyegramas de líneas bien nítidas, lo que indica que se trata de muestras de óxido cuproso bastante puras, y

que la mezcla con óxido cúprico es en ellas menor que en las otras muestras examinadas. Esto, por otra parte, se ve confirmado por el análisis químico.

- 4) A excepción de las muestras obtenidas a las temperaturas de 60° y 85°C , en todas las demás muestras examinadas aparece en los debyeogramas una primera línea que tiene valores (distancia entre los planos) comprendidos entre $5,26 \text{ \AA}$ y $5,73 \text{ \AA}$. Esta línea no figura en los valores encontrados por los distintos investigadores que han trabajado con Cuprita (óxido cuproso) y Tenorita (óxido cúprico).

Esta línea podría corresponder a alguna combinación de los elementos que tenemos en juego, es decir: cobre, oxígeno, sodio, cloro e hidrógeno.

Se ha consultado la bibliografía y se encontró que el A.S.T.M. (2-0146) da los siguientes valores para la Atacamita $\{\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2\}$: distancia entre los planos; $5,40 - 5,00 - 2,82 - 2,75$.

No se puede decir, con certeza, que esa primer línea de los debyeogramas corresponda a la composición de la Atacamita, y que, por consiguiente se tenga esta combinación en las muestras nombradas, pues una sola línea no es suficiente para dar esa seguridad, pero sí se puede hablar de que, probablemente, exista esa combinación, aunque en muy pequeña proporción dada la poca intensidad de la línea obtenida.

- 5) Comparados los datos encontrados (distancias entre los planos) con los valores para el cobre metálico, se encontró que las líneas más fuertes no coinciden, por lo cual se puede decir que no existe cobre libre en las muestras.
- 6) Se ha encontrado en todos los debyeogramas algunas líneas cuyos valores, comparados con los del hidróxido cúprico $\{\text{Cu}(\text{OH})_2\}$ se vé que corresponden más ó menos bien en todas las muestras obtenidas a baja temperatura, pero son menos precisas en las muestras obtenidas a 40° , 60° y 85°C ; por lo cual se puede decir que existe el Hidróxido Cúprico en las muestras examinadas, pero especialmente en aquellas obtenidas a temperaturas bajas.

- 7) La presencia de cloruro cuproso (CuCl) es dudosa, puesto que no se ha encontrado líneas lo suficientemente precisas que correspondan a este compuesto como para hablar de su presencia.

CONCLUSIONES FINALES

- 1) Queda demostrada, en primer lugar, la importancia fundamental que tiene el conocimiento amplio de las variables puestas en juego durante la fabricación de un producto por vía electroquímica.
- 2) El conocimiento aludido permite establecer, en el caso estudiado, límites ó condiciones, más ó menos precisas, para obtener un producto de determinadas características físico-químicas, como asimismo, en lo que al rendimiento de la operación se refiere.
- 3) Como una conclusión que podríamos titular secundaria, puesto que no se hizo el trabajo con esa finalidad, y en razón de la gama de colores de los polvos de óxido cuproso obtenidos y del estudio efectuado sobre el tamaño de partícula de las muestras, quedaría abierto el camino para estudiar la aplicación de este método con miras a la obtención de óxido cuproso para pigmentos de pinturas.

B I B L I O G R A F I A

- 1) von ABEL E. und REDLICH O.: Über die Elektrolytische Herstellung von Kupferoxydul.- Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie - 34, 523 - 6 (1928).
- 2) ALLMAND A. J. ; The Electromotive Behaviour of Cuprous Oxide and Cupric Hydroxide in Alkaline Electrolytes.- Journal of The Chemical Society - 95, 2151 (1909).
- 3) БОЙДЫРЕВ А.К. ; Кристаллография.- Trad. Dr. Rafael Candel Vila-Edit. Labor año 1934.
- 4) BOLTON W. ; Die Wertigkeit von Quecksilber und Kupfer in Elektrolyten Verschiedener Konzentration.- Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie - 2, 185 (1895 - 1896).
- 5) BONNER W. D. and BAL DEV KAURA ; Determination of cuprous oxide and metallic copper in mixtures containing both.- Chemical Abstracts - 366 (1928).
- 6) BRASSEUR H. and TOUSSAINT J. ; Structure cristalline de l'atacamite.- Bull.Soc.Roy.Sci.Liège, 11, 555 (1942).
- 7) CASCARINI de Torre, Lydia Ethel ; Estudio con el Microscopio Electrónico de la granulometría del Tungsteno en polvo - año 1955.
- 8) DANA'S ; Textbook of Mineralogy, by W.E.Ford- New York, 4ta. Edic. año 1932.
- 9) DE NOVA V. and SESSI G.E. ; Electrolytic production of cuprous oxide and of $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.- Chemical Abstracts - 8680 (1948).
- 10) EL WAKELD (S.E.S.) and (Miss) SAKEDA H.EMARI ; The Anodic Oxidation of Metals at Very Low Current Density - Part. III - Copper.- Journal of The Chemical Society - 705, 3508 (1953).
- 11) FEITKNECHT W. and SCHUTZ E.W. ; Chemical study of the corrosion of copper in sodium chloride solutions.- Chemical Abstracts- 15.710 g. (1955).
- 12) GLASSSTONE Samuel ; Tratado de Química Física - Trad. Juan Sancho Gómez - Edit. Aguilar, S.A., Madrid.
- 13) HIRA LAL (Natl.Chem.Lab.India Poona) ; Electrolytic preparation of cuprous oxide.- Chemical Abstracts, 4335 (1954).

- 14) HIRA LAL and THIRSK H.R. : The Anodic Behaviour of Copper in Neutral and Alkaline Chloride Solutions.- Journal of The Chemical Society - 538, 2638 (1953).
- 15) LOREN C.HURD and ARTHUR R.CLARK : Determination of Metallic Copper in Cuprous Oxide-Cupric Oxide Mixtures - Ind.Eng.Chem.- Anal. Ed., 8, 380 (1936).
- 16) LOREN C.HURD : Electrolytic production of dry yellow cuprous oxide, Chemical Abstracts 3738 (1942).
- 17) MAMELL C.L. ; Electroquímica Industrial - Trad. Rafael Hernández O.M.M.- Edit. Reverté S.A., Barcelona, año 1953.
- 18) NAKAJIMA MASAMI : The electrolytic deposition of cuprous oxide films.- Chemical Abstracts 712 (1934).
- 19) STARECK J.E. (Kansas City Testing Laboratory) ; The electrolytic deposition of cuprous oxide.- Chemical Abstracts- 4974 (1943).
- 20) TOURKY RIAD A. and EL WAKKAD (S.E.S.) : Journal of the Chemical Society - 146, 740 - 749 (1948).
- 21) The American Mineralogist - Journal of the Mineralogical Society of America - Vol. 20 - August, 1935.
- 22) WELLS A.F. : The crystal structure of atacamite and the crystal chemistry of cupric compounds.- Acta Cryst. - 2, 175 - 180 (1949).

W. Wells