
Química Industrial

PUBLICACION CIENTIFICA Y TECNICA DE LA
ASOCIACION DE QUIMICOS INDUSTRIALES DEL
URUGUAY

Afiliada a la Agrupación Universitaria del Uruguay
Agraciada 1464 p. 13 — Montevideo, Uruguay

AÑO V OCTUBRE 1951

VOLUMEN II NUMERO 2

EDITORIAL

NORMALIZACION Y PROGRESO

La importancia de la fijación de normas técnicas es reconocida universalmente. La reducción del número de tipos o clases de materiales y productos diversos, el establecimiento de las características que cada uno de estos tipos deben reunir y de los métodos de ensayo a usar, representan economía de esfuerzos, permiten la producción en gran escala y establecen el comercio sobre bases técnicas, a cubierto de fraudes y discrepancias entre comprador y vendedor.

La fijación de normas no está libre de críticas y no pueden negarse ciertos efectos negativos de las mismas. Como ellas fijan un mínimo de calidad o composición a los materiales normalizados, tienden a desalentar al industrial progresista en su esfuerzo por el mejoramiento de sus productos. Para evitar esto se requiere una frecuente revisión de las normas para mantenerlas al ritmo de los progresos de la técnica.

Una deficiencia de las normas que se establecen para ciertos materiales, es la tendencia a establecer composición en lugar de fijar mínimos de calidad. Si bien es cierto que la primera es más fácil de verificar que la segunda, la consecuencia inevitable es impedir la adopción de nuevas composiciones, que la investigación técnico-científica aporta en número creciente. Las especificaciones sobre pinturas son un ejemplo claro de esta tendencia contraproducente. En estos casos, reducir al mínimo las especificaciones de composición, tratando de sustituirlas con las de calidad, medida por

ELECTRODOS DE MAGNESIO Y ALUMINIO EN PILAS ELECTRICAS

Q. I. JORGE GRÜN WALDT RAMASSO

Resumen:

La utilización del magnesio y del aluminio bajo forma de electrodo negativo de pilas eléctricas ha sido intentada repetidas veces como lo demuestra la literatura de patentes. (1) A pesar de los numerosos trabajos llevados a cabo con tal fin, sólo el magnesio ha recibido hasta ahora alguna limitada aplicación.

La idea de valerse del magnesio o del aluminio para formar el ánodo de una pila eléctrica es, desde luego, muy atrayente por poseer estos dos metales elevado carácter electropositivo y bajo equivalente electroquímico. Si las consideraciones teóricas son favorables, se tropieza en cambio, en la práctica, con varios inconvenientes difíciles de salvar.

En su sesión del 27 de Octubre de 1943, el *Chemisch-Physikalische Versuchanstalt* ha dado cuenta de los trabajos efectuados hasta esa fecha con el fin de crear un elemento galvánico apropiado para generar fuerza motriz y alimentar mecanismos auxiliares en los torpedos. Como en esta aplicación se necesitaba un generador liviano capaz de dar corriente sólo por un lapso de tiempo de 5 a 10 minutos, y debiendo ser esta corriente de elevada intensidad, la atención de los investigadores se dirigió hacia el uso de un ánodo de magnesio en electrólito ácido. El Dr. Nippold ha así construído una variante de la pila de bicromato, mediante el sistema carbón-magnesio, empleando como electrólito-despolarizante una mezcla de soluciones de ácidos nítrico, crómico y sulfúrico. Teniendo en cuenta que debido a las altas intensidades requeridas, el cátodo de carbón se polariza rápidamente con importante merma en la tensión, defecto típico de las pilas sistema Poggendorff, fué ensayado posteriormente un modelo de pila con electrólito circulante, exento de ácido sulfúrico, por causar este gran desprendimiento de hidrógeno. Con esta nueva construcción de la pila se obtuvieron corrientes de 40 amperios/dm² de electrodo; otros ensayos demostraron la posibilidad de obtener hasta 200 amp/dm².

Estos elementos galvánicos que pueden proporcionar corrientes de tan elevadas intensidades, pero de corta duración, son el fruto de circunstancias especiales y no parecen aptos a resolver el problema

de la tracción eléctrica por vía electroquímica. Según los ensayos hechos en Alemania, el rendimiento anódico de corriente fué sólo del orden del 40 al 50%; quiere decir pues que más de la mitad del peso de magnesio presente se disuelve por pura acción química del electrólito, y la gran cantidad de calor irreversible que deriva de esta reacción fuertemente exotérmica se traduce en un importante aumento de la temperatura del electrólito; para obviar este inconveniente es preciso establecer un sistema de enfriamiento con agua, lo que complica la instalación. Durante el funcionamiento de la pila, el electrólito se empobrece rápidamente, pasando, en los citados ensayos, y a los 6 minutos de descarga, de una composición inicial de 414,5 gr. de NO_3H y 260 gr. de CrO_3 /litro a una final de 92 y 126 gramos/litro respectivamente. No pudiéndose, sin complicar excesivamente la instalación, renovar el electrólito agotado y eliminar los productos de la reacción, la potencia del generador va bajando rápidamente, pasando, durante el citado lapso de tiempo, de 134 kilovatios iniciales a 71 finales. A igualdad de peso este elemento voltáico de magnesio suministraría una energía doble de la que pueden proporcionar otros tipos de generadores electroquímicos conocidos actualmente (p. e., el acumulador de plomo). Esta superioridad podría ser mucho más marcada de no representar los mecanismos anejos a la pila de magnesio (tanque de alimentación de electrólito, bomba de circulación, enfriamiento, cañerías, etc.) los 15/16 del peso total. El corto lapso de funcionamiento efectivo del generador estudiado en Alemania lo hace pues apropiado a prestar servicios solo en casos especiales, como lo es el de los torpedos, es decir en artefactos auto-destructores de breve vida útil, para los que fué precisamente concebido. En este examen, además, no hemos tenido en cuenta el lado económico pues huelga decir que el magnesio y los ácidos crómico y nítrico son substancias más caras que el plomo y el ácido sulfúrico, si bien que, aun necesitando el acumulador gasto de energía para regenerar su carga inicial, el balance económico es netamente favorable para este último.

Puede sin embargo preguntarse si con oportuna modificación del electrólito, la pila C/Mg no podría ser susceptible de perfeccionamientos que la hicieran apta para los usos de las pilas corrientes (iluminación, baterías anódicas, señales, prótesis auditiva, etc.). En este sentido los laboratorios norteamericanos han ensayado un electrólito compuesto por una mezcla de ácidos fosfórico y crómico, con o sin el agregado de vestigios de ácido sulfúrico. Una reseña de estos trabajos ha sido hecha por G. Génin. (2)

Si por ahora forzoso es apartarse de las soluciones ácidas puede desviarse nuestra atención hacia los electrólitos salinos cuy pH poco difiera de la neutralidad. En este orden de ideas, T. P. Dirkse (3)

ha efectuado ensayos sistemáticos con el sistema (+) AgO /solución salina/ $Mg(-)$. De las cincuenta y tres soluciones empleadas solo las de los nitratos de sodio, potasio, calcio y estroncio permiten el uso del magnesio sin desgaste sensible en circuito abierto. Cuando el anión del electrólito es carbonato, fosfato, pirofosfato o arseniato, la descarga resulta prácticamente nula. Esto es debido a que la ionización del magnesio es trabada por la formación de sales básicas no conductoras que adhieren al electrodo. Con las soluciones de álcalis cáusticos el magnesio se vuelve pasivo y no suministra corriente; en presencia de halogenuros alcalinos cesa esta pasividad, pero el efecto es sólo temporario.

Atacado y disuelto por los álcalis cáusticos, el aluminio debe descartarse cuando se empleen dichos compuestos; resiste bien en cambio a la acción, en frío de los ácidos nítrico, crómico y sulfúrico, y de una manera general al contacto con toda solución que provoque la formación de una capa de alúmina, siempre y cuando esta no se disuelva como en el caso de las lejías. Hacè ya muchos años, A. J. Paine ha propuesto substituirlo al cinc en la pila Leclanché ⁽⁴⁾, pero no tenemos noticias de aplicación práctica. Dirkse ⁽⁵⁾ ha experimentado con este metal cincuenta y ocho electrólitos salinos, con electrodo positivo de óxido argéntico. Con las ocho soluciones en las cuales el desgaste del ánodo en los períodos de inactividad es relativamente tolerable en una pila, la fuerza electromotriz es inferior a 1 voltio. Con los aniones NO_3' , CH_3COO' , CO_3H' , CO_3'' , SO_4'' , CrO_4'' , Cr_2O_7'' , PO_4''' , y P_2O_7'''' no se obtiene corriente. Para el caso del CO_3'' y PO_4''' , el autor sugiere que la ausencia de descarga pueda ser debida al hecho de ser inactivo el cátodo de óxido de plata en soluciones que contengan dichos aniones. Esta suposición está, sin embargo, en contraposición con el funcionamiento de una pila AgO/PO_4''' o CO_3'' alcalino// KCl/Al , lo que demuestra que el aluminio (como también el magnesio) se vuelve pasivo durante la descarga de aniones PO_4''' o CO_3'' . En la pasivación del aluminio están fundados precisamente los rectificadores electrolíticos y algún tipo de condensadores. Los álcalis cáusticos en los cuales el ánodo de magnesio se vuelve pasivo, permiten en cambio el funcionamiento de una pila con aluminio porque se forman aluminatos solubles y la superficie de ataque del metal es renovada constantemente; pero estas pilas no son apropiadas, pues la disolución del metal anódico se produce también en los períodos de inactividad.

Muy difícil aparece pues la utilización del aluminio como electrodo negativo. Según los ensayos efectuados hasta ahora, resulta que entre los metales de gran afinidad, el cinc es todavía el metal más conveniente para formar el ánodo de elementos galvánicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) *Lake*. B. P. (patente inglesa) 484 (1901).
Rittberger. D. R. P. (patente alemana) 190791-1907.
Sandrini Sanguinetti. B. P. 9528-1911.
Garaca. U. S. P. (patente norteamericana) 1316836-1919
Cellini. B. P. 225197-1924.
Cellino. U. S. P. 1609692-1926.
Boehm Werke. D. R. P. 475431-1927.
Ferrabino. D. R. P. 495799-1928.
Ferrabino. B. P. 301923-1928.
Schimd. B. P. 293299-1928.
Wood. U. S. P. 1696873-1928.
Viel. B. F. (patente francesa) 753382-1933.
Gordon. B. F. 770930-1934.
Chauvac. B. F. 863772-1941.
Belin, Fiorillo y Monin. B. F. 867151-1941.
Maque. B. F. 880119-1942.
Audubert. B. F. 919084-1946, 919122-1946.
Djounkovsky. B. F. 921417-1947.
Pautou. B. F. 935727-1948.
- 2) *La Nature*, N^o 3155, 70, 1948.
- 3) *Informe del U. S. Naval Research Laboratory*, 1945.
- 4) *The Electrician*, LXXII, 258, 1913.
- 5) *Loc. cit.*