

Intercambio de iones metálicos en disolución con metales

POR

J. SANCHO y J. B. VIDAL-ABARCA

(Departamento de Química Física (*).
Universidad de Murcia)

Se ha intentado explicar determinados fenómenos electródicos por intercambio de cationes entre láminas de metales nobles y disoluciones de iones metálicos menos nobles. Concretamente se señala la existencia de dicho intercambio entre disoluciones de Zn^{2+} y los metales Pt, Pd, Au, Ag, Cu y Fe (1). En dichos estudios queda bien patente el hecho de que una lámina metálica sumergida en una disolución de iones metálicos menos nobles retiene en su superficie una determinada cantidad de los mismos que, en ocasiones, llega a ser de importancia. Por el contrario, en ningún momento aparece demostrado experimentalmente el fenómeno de la disolución del metal más noble, hecho imprescindible para poder afirmar que se trata de canje de cationes entre metal y electrolito y no de un simple fenómeno de adsorción.

La importancia teórica que estos resultados puede presentar para los trabajos que sobre procesos electródicos están en curso en este Departamento, nos ha llevado a intentar la comprobación experimental de este supuesto fenómeno de intercambio.

(*) Este Departamento recibe ayudas económicas de la Junta de Energía Nuclear y de la Comisión para el Fomento de la Investigación.



Con este fin, y en una primera etapa, estudiamos la adsorción de iones Zn^{2+} por láminas de Au, usando láminas de Au inactivo y láminas de Au activadas en ciclotrón, y disoluciones de Zn^{2+} y de $^{65}\text{Zn}^{2+}$ (2).

En estas experiencias no hemos podido encontrar, en acuerdo con la teoría clásica, sino únicamente una adsorción incompleta de los iones de la disolución por la lámina metálica.

Un ilustre profesor nos indicó que habíamos elegido precisamente la la única pareja en la que no se verificaba este intercambio. Por ello, nos ha parecido interesante aplicar a otros metales la técnica que inicialmente utilizamos, buscando dos de ellos que se encontrasen próximos en la escala de potenciales. Como, por otra parte, es necesario que el metal de la lámina al ser irradiado por un flujo de neutrones no de más que átomos isótopos del metal expuesto, escogimos el Zn que podíamos conseguir en un estado de extrema pureza. Nos decidimos, pues, por estudiar el supuesto intercambio entre láminas de Zn e iones Mn^{2+} .

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

I) Adsorción de iones Mn^{2+} por láminas de Zn

Hemos utilizado disoluciones de Cl_2Mn^{54} sin portador inactivo («carrier-free») con una actividad específica de 1 microcurio por cc preparadas con la disolución activa suministrada por «The Radiochemical Centre», de Amersham (Gran Bretaña), a través de la Junta de Energía Nuclear.

El Mn^{54} se obtiene bombardeando un blanco de Fe con deuterones acelerados en ciclotrón, según la reacción $Fe^{56}(d, \alpha)Mn^{54}$. Dicho núcleo es beta-emisor y su período de vida media es de 291 días.

Las láminas de Zn tenían un espesor de 1,8 mm y eran de forma rectangular, con dimensiones de 33 x 25 mm para la lámina I, y de 31 x 25 mm para la lámina II. Ambas presentaban una cara con la superficie lisa mientras que la otra aparecía bastante rugosa. El grado de pureza del Zn empleado era del 99,9997 % y contenía como impureza 3 p.p.m. de plomo.

Las láminas se sumergieron completamente en un pequeño volumen de la disolución de Mn^{54} durante 48 horas. Cada lámina estaba unida a un hilo de seda a fin de facilitar su manejo y el recipiente que las contenía se mantuvo cerrado para evitar la evaporación de la disolución.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para el posible intercambio se extrajeron las láminas de la disolución, se secaron a la lámpara de rayos infrarrojos y se determinó su actividad mediante el adecuado equipo de contaje (Equipo «Philips», con sonda PW 4.100). Después se lavaron con 100 cc de agua destilada (50 cc por cada cara), se secaron convenientemente y se llevaron a contaje, repitiendo esta operación varias veces. Cuando se apreció una actividad constante, las láminas se mantuvieron durante 20 minutos en agua, repitiéndose luego las medidas en el contador.

Al comprobar que la actividad de las placas seguía manteniéndose prácticamente constante, se procedió a tratarlas con una disolución de $ClNa$ 0,1 M y con otra disolución de Cl_2Al 0,1 M, midiendo nuevamente

la actividad y, finalmente, se mantuvieron sumergidas en la disolución de Al^{3+} durante dos períodos de 15 minutos, registrando también la actividad después de cada uno de ellos.

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla I.

II) *Experiencias con láminas de Zn activadas*

Se usaron dos láminas de Zn análogas en tamaño, aspecto, grado de pureza y procedencia que las anteriores. Dichas láminas fueron irradiadas con neutrones en el reactor JEN-1 del Centro «Juan Vigón», de la Junta de Energía Nuclear, con el fin de provocar la reacción: $\text{Zn}^{64} (n, \gamma) \text{Zn}^{65}$.

El Zn^{65} es un isótopo beta-emisor con un período de vida media de 245 días.

La actividad que presentaban las placas a su recepción fue la siguiente:

	<i>Cara lisa</i>	<i>Cara rugosa</i>
Lámina I	49.814 c/min	49.787 c/min
Lámina II	49.849 »	49.706 »

Con el fin de averiguar si se produce realmente el intercambio entre el metal y los iones de la disolución, las láminas activas se sumergieron en 10 cc de una disolución de Cl_2Mn 0,1 M inactiva, de $\text{pH} = 5,2$, por un período de 72 horas, al cabo de las cuales se retiraron del líquido, se secaron a la lámpara de infrarrojo y se procedió a su contaje.

Por otra parte, las disoluciones de Mn^{2+} en las que estuvieron sumergidas las láminas de Zn activadas se evaporaron a sequedad y se registró su actividad.

Los resultados de dichas medidas se presentan en la Tabla II.

TABLA I

	<i>Lámina I</i>		<i>Lámina II</i>	
	Cara lisa (Actividad: c/ min)	Cara rugosa (Actividad: c/ min)	Cara lisa (Actividad: c/ min)	Cara rugosa (Actividad: c/ min)
Sin lavar	19.340	11.102	6.440	11.617
Después de 1 lavado con H ₂ O	18.602	10.653	6.342	11.317
2	18.326	10.409	6.100	11.241
3	18.144	10.342	6.308	10.640
4	18.001	10.264	6.328	11.172
5	17.600	10.128	6.234	10.932
6	17.536	9.973	6.216	10.785
7	16.768	10.004	6.123	10.709
8	17.350	9.826	—	—
9	17.046	9.983	—	—
10	16.692	9.541	—	—
Después de sumergir en H ₂ O durante 20 minutos	16.346	9.536	6.131	10.652
Después de lavar con dis. de ClNa 0,1. M	12.561	7.088	6.083	10.547
Después de lavar con dis. de Cl ₃ Al 0,1 M	11.534	6.530	4.340	8.069
Después de sumergir en Cl ₃ Al durante 15 minutos	6.326	3.516	3.173	5.882
Después de sumergir en Cl ₃ Al durante otros 15 minutos	3.389	2.038	3.006	5.536

Los valores incluidos en la tabla anterior son valores medios de varias medidas y están corregidos para la radiación fondo.

TABLA II

	<i>Lámina I</i>		<i>Lámina II</i>	
	Cara lisa (Actividad: c/min)	Cara rugosa (Actividad: c/min)	Cara lisa (Actividad: c/min)	Cara rugosa (Actividad: c/min)
Actividad antes de ser sumergida en la disolución de Mn^{2+}	49.814	49.787	49.849	49.706
Actividad después de 72 horas de inmersión en la disolución de Mn^{2+}	48.234	48.904	49.031	49.230
Actividad de la disolución evaporada a sequedad	116 ^a		117 ^b	

(a) Radiación fondo: 88 c/min.

(b) Radiación fondo: 97 c/min.

DISCUSION

El examen de los datos contenidos en la Tabla I permite apreciar la distinta eficacia entre un lavado con agua y otro con disolución de Al^{3+} . A fin de tener una visión más exacta de estos hechos hemos calculado los porcentajes de disminución de la actividad para las dos caras de ambas placas de Zn y con los dos tratamientos empleados.

Porcentajes de disminución de actividad

Lámina I		Lámina II	
Cara lisa	Cara rugosa	Cara lisa	Cara rugosa
<u>Tratamiento con agua destilada</u>			
15,48	13,29	4,79	8,30
<u>Tratamiento con Al^{3+}</u>			
73,09	71,24	50,58	47,49

Puede comprobarse que el lavado con disolución de iones Al^{3+} disminuye la actividad de las placas en porcentajes muy superiores a aquellos encontrados cuando se lavan solamente con agua. Podemos afirmar, por tanto, que sólo la disolución de iones trivalentes es capaz de desplazar a los iones Mn^{2+} retenidos en la superficie de las láminas de Zn y consideramos, por consiguiente, demostrado que se trata de un fenómeno de quimiadsorción.

Por otro lado, el estudio de los datos incluídos en la Tabla II pone de manifiesto que la actividad de las disoluciones de Mn^{2+} en las que permanecieron sumergidas las láminas irradiadas es prácticamente despreciable frente a la de éstas, y que la ligera actividad que se registra puede atribuirse a un ataque químico debido a la acción de los iones OH_3^+ presentes en el medio. No hemos encontrado, por lo tanto, evidencia experimental de fenómenos de intercambio, tanto en la pareja Zn - Au como en la Zn - Mn.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BAPTISTA, A. M.—Anal. Real Soc. Esp. de Fís. y Quím. XLIX (B), 479 (1953).
- (2) SANCHO, J.—Idem., ídem., L (B), 809 (1954).