

NUEVAS IDEAS Y POSIBILIDADES TECNICAS DE CREAR UN GENERADOR ELECTROLITICO DE BAJA FRECUENCIA Y DE INTENSIDAD ILIMITADA

HACE muchos años, se determinó en las primeras observaciones que ciertos elementos electrolíticos no dan una corriente uniforme sino oscilante de modo irregular. Varios autores demostraron que dando paso a la corriente continua por ciertas soluciones electrolíticas, se producen oscilaciones tanto de la tensión como de la intensidad de la corriente propia del elemento electrolítico dado, causada por su polarización. Así dos sabios checos observaron períodos de duración de dos hasta tres días para cada oscilación particular. En una serie muy extensa de investigaciones E. S. Hedges (1) se ha preocupado en este estudio y ha observado en la solución electrolítica del cobre en HCl concentrado períodos de oscilaciones que duraban apenas unos segundos.

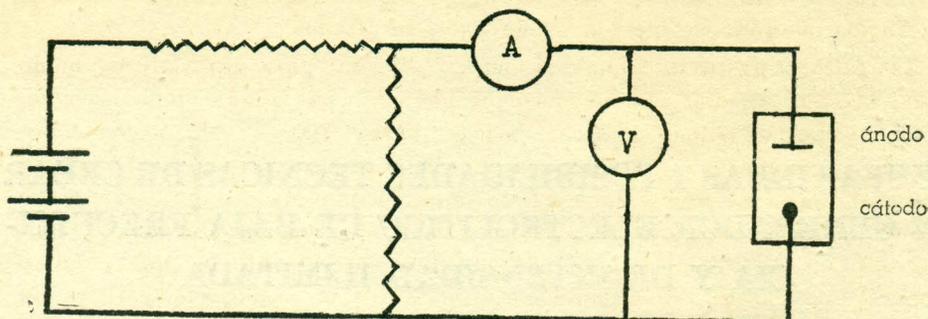
El fenómeno ocurre solamente en condiciones especiales, cuando tanto la tensión como la densidad de la corriente están exactamente determinadas. Sucede entonces que la intensidad baja espontáneamente y la tensión en los bornes del voltámetro sube; luego la tensión cae a un valor más débil mientras la corriente crece. El fenómeno llega a ser bastante regular; la frecuencia de las oscilaciones, en el caso del Cu y HCl, depende de la densidad de la corriente; más arriba de una cierta densidad la frecuencia es casi constante, después cae. Hedges, que estudiaba estas oscilaciones a fin de eliminarlas como un inconveniente para el procedimiento de la galvanización, tuvo la idea de hacer rotar el ánodo; al aumentar la velocidad de rotación, la frecuencia, al principio constante, aumenta, e igualmente la densidad crítica de la corriente. Hedges propone admitir que una capa poco soluble (Cl Cu para el cobre) se forma sobre el ánodo; hasta una cierta densidad de corriente esta capa puede quitarse haciendo rotar el ánodo, pero si la densidad es demasiado fuerte, no se llega a eliminarla.

En el curso de otras investigaciones encontré lateralmente un fenómeno semejante en la solución que estaba compuesta por:

Agua	1000 g.
AgNO ₃	45 „
KCN	150 „
KOH	20 „

(1) E. S. Hedges y colab., J. Chem. Soc., 1924-1929.

El montaje era el siguiente:



Dos láminas de plata sirvieron de electrodos. Los experimentos preparados de este modo permiten completar la explicación de Hedges, puesto que la suposición de la existencia de la capa anódica no explica todavía la periodicidad del fenómeno. La corriente continua pasando por una célula electrolítica, puede crear en ella una corriente de polarización en caso de que provoque la formación de capas, químicamente diferentes, sobre los electrodos. Tal caso se presenta en el acumulador de plomo. La producción de la corriente de polarización está estrictamente ligada con la disolución química de la capa anódica. La disolución del PbO_2 en el caso del acumulador se produce sin ninguna complicación, pero otras veces hay que tomar en consideración el grado de solubilidad de la capa anódica, como así la variación de densidad del electrólito alrededor de los electrodos a consecuencia del intercambio químico que ocurre. Así la citada solución con sus dos placas de plata se transforma, bajo una tensión y con una densidad de corriente especiales, en una pila de muy poca duración pero fácil de volver a cargar. Primeramente se forma la capa anódica de modo clásico y simultáneamente empieza la acción de la corriente polarizada, siempre ligada con la disolución de la capa; pero si el electrólito no tiene propiedad de disolver esta capa en cualquier proporción, entonces sucede la saturación y desde este momento la capa anódica puede de nuevo formarse bajo la influencia de la corriente continua exterior, por lo cual el fenómeno llega a tomar un carácter cíclico.

Volviendo a las pruebas de Hedges con el ánodo rotatorio hay que subrayar que aun cuando se suprimen las oscilaciones, no se llega todavía a la supresión de la capa anódica, debido a la cual no se puede lograr una cubierta suficientemente gruesa, adherente, no porosa, no granulada y sin colores indeseados. Es por ello que los establecimientos de galvanización se cuidan de guardar el "secreto" de la composición de sus electrólitos, cuando obtienen mejor resultado que otros. Sin embargo, una variación de la composición del baño cianico tiene como consecuencia más bien una variación del grosor de la capa que su eliminación. Fuera de Hedges, otros como Gilbertson y Fortner (2) encontraron estas capas anódicas y trataron también

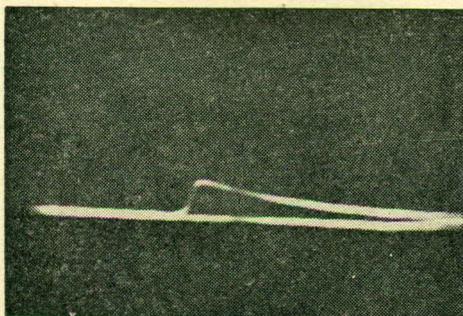
(2) Trans. Electroch. Soc., 81, 1942, p. 199.

de disminuirlas haciendo rotar el ánodo en el electrólito. Desde esta época se nota un mejoramiento en el arte de la metalización galvánica, aunque para varios metales ese método no ha dado resultados.

Así faltaba hasta la fecha un método especial para suprimir de modo radical la capa anódica. Yo lo conseguí haciendo pasar por ambos electrodos vibraciones acústicas o ultraacústicas: basta fijar los electrodos en el brazo de un diapasón (sostenido en vibraciones eléctricamente) para que la capa anódica sea prácticamente suprimida. Fijándolos en una varilla de hierroníquel de un aparato ultrasonoro a magnetostricción, llegamos a conseguir no sólo un cómodo método de suprimir enteramente la capa anódica de un modo inaudible sino también de conseguir el pulido electrolítico de metales. En particular agregaré que el pulido electrolítico (descubierto en 1935 por P. A. Jacquet, Francia), que tiende a reemplazar en la industria y en la ciencia al pulido mecánico, es ahora objeto de estudio en muchos laboratorios y no ha salido todavía del estado experimental.

La formación de la capa anódica, tan indeseable para la galvanización, presenta no obstante un gran interés por estar ligada a la formación de misteriosas oscilaciones espontáneas de relajación, aunque muy irregulares. Las experiencias preliminares descritas permiten sacar la conclusión de que si tales oscilaciones se dejaran estabilizar, presentarían un enorme interés, pues los generadores catódicos contemporáneos de ondas eléctricas de baja frecuencia no pueden acarrear más que pocas fracciones de kilovatio en condiciones de laboratorio. Por el contrario, las oscilaciones provenientes de la electrólisis podrían ser de una tensión e intensidad ilimitada pues dependerían solamente de la cantidad de elementos y de su disposición.

Antes de presentar mis experiencias en este ramo, describiré la obtención de las oscilaciones espontáneas en el baño citado: las conexiones aseguran en los bornes del voltámetro una diferencia potencial de 2,5 voltios con una densidad de corriente de 0,03 amperios por cm^2 . En estas condiciones el período de oscilación es aproximadamente de $1/3$ de segundo. El registro de la oscilación (fot. 1) muestra que el potencial sube muy rápidamente (0,01 seg.), después desciende lentamente. Los resultados dependen de



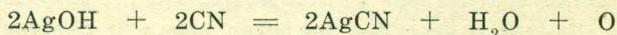
Fot. 1. - Pulsaciones electrolíticas de la forma conocida actualmente.

las proporciones de los componentes en la solución; por ejemplo, cuando se hace aumentar la proporción de KOH, la frecuencia de las oscilaciones disminuye; asimismo ellas pueden ser suprimidas utilizando la siguiente composición:

H_2O	1000 g.
AgNO_3	35 „
KCN	100 „
KOH	40 „

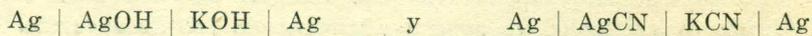
Siendo investigador del Centro

Nacional de la Investigación Científica en París, he publicado con el director del laboratorio E. Darmois la explicación siguiente (3): la electrólisis sería del KOH. En el cátodo habría un desarrollo de hidrógeno; en el ánodo habría una descarga de OH que se combina en seguida con la plata para dar AgOH. Según las cifras arriba indicadas, dispondríamos por cm². en 0,01 de seg. $6.10^{23} \cdot 3.10^{-9} \text{ OH} = 0,18 \cdot 10^{16} \text{ OH}$. Según los datos de tablas físicas, el radio de OH no cargado sería vecino de 1Å. Sobre un centímetro cuadrado se puede luego poner $10^{16} : 4 = 0,25 \cdot 10^{16} \text{ OH}$. Es entonces probable que en 0,01 de seg. se haya formado una capa monomolecular. La experiencia muestra por sí misma que la capa visible que se forma sobre el ánodo está coloreada; ella toma sucesivamente los tonos del primer orden de las láminas delgadas y con la composición dada en primer lugar ésta se destruye cuando la coloración es el violado de primer orden, cuyo espesor es alrededor de $1/2\mu$; se debían pues añadir otras capas sobre la primera. Estas capas no serían continuas ya que la corriente pasa por los agujeros cuando se aumenta la densidad de corriente. Cuando ésta tiene un valor suficiente, la descarga de CN⁻ debe ser posible con la formación de AgCN siguiendo la ecuación.



AgCN se disuelve entonces en KCN. El aumento de la diferencia de potencial se aplicaría por la polarización de los electrodos y sobre todo por la del ánodo. Cuando se ha obtenido una capa durable con el segundo baño indicado, se cierra el voltámetro sobre el voltímetro; la tensión cae inmediatamente de 2,4 voltios a un voltio, y después de 15 segundos cerca de 0,7 voltios, el ánodo continúa siendo casi incoloro, después la tensión cae bruscamente a 0,12 voltios, tensión que puede subsistir durante 1/2 hora.

Estos saltos inesperados, logré explicarlos recién después de dicha publicación: construí dos pilas



La primera pila desarrolla una fuerza electromotriz del orden de 0,2 voltios con su polo + del lado AgOH; la segunda desarrolla 0,1 voltios con su polo + del lado AgCN. Dado que ambas pilas se encuentran en el primer baño arriba indicado, tenemos aquí un ejemplo de una doble polarización, en donde, cuando la primera pila se agota, subsiste la segunda, hecho que explica las caídas descriptas de la tensión.

PRIMEROS ENSAYOS DE ESTABILIZACION

Aunque estamos todavía lejos de la solución de este problema, ya las fotografías situadas más abajo atestiguan que es no solamente posible esta-

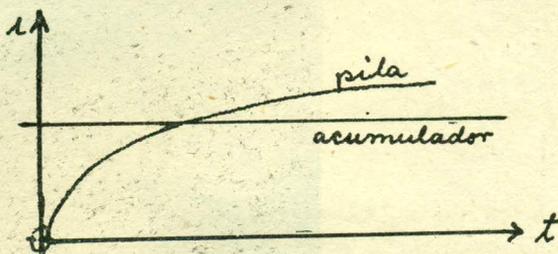
(3) E. Darmois y E. Doliński: Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. 228, p. 389-390, 1949.

bilizar las oscilaciones espontáneas sino también alcanzar una variación de su frecuencia de cero hasta 2000/seg. por lo menos.

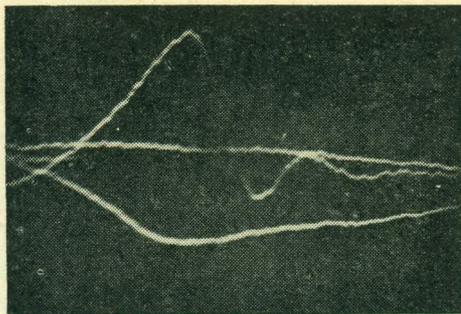
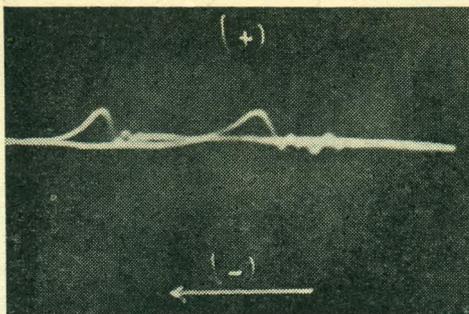
Comparando la teoría de la corriente alternada con la de las ondas acústicas, percibimos que a cada concepto y a cada cantidad de corriente alternada corresponde un cierto concepto y una cierta cantidad acústica. Esta analogía es exacta en tan alto grado que produciéndose un descubrimiento en uno de estos ramos, se puede prever con toda seguridad un descubrimiento correspondiente en el otro. Hasta ahora, por ejemplo, muchas conquistas de la acústica moderna se han hecho aplicando los axiomas de la teoría de la corriente alternada.

Esta vez, sin embargo, tratando de estabilizar las oscilaciones de relajación en electrólisis, procederemos justamente al revés basándonos en consideraciones de la acústica: Sabemos que todas las oscilaciones en la naturaleza se crean cuando dos fuerzas influyen recíprocamente una sobre otra, modulándose mutuamente. Cuando una de las fuerzas prepondera ligeramente sobre la otra, las oscilaciones llegan a ser irregulares, y si aumenta su preponderancia, las oscilaciones crecen hasta una erupción. Un ejemplo clásico de las mismas se presenta en el fenómeno de Tyndall, donde un tubo de vidrio puesto en vibraciones demasiado fuertes se fragmenta en anillos. En nuestro problema hay también dos fuerzas que se modulan mutuamente: 1) la corriente continua exterior que da origen a la polarización de la pila y 2) la corriente de polarización de la pila que obra contra la corriente anterior hasta el momento de su propia extinción. Entonces, para llegar a la obtención de oscilaciones, hay que igualar estas dos fuerzas. Basándome en estas consideraciones de proveniencia acústica, tuve la idea de cortar la corriente de la pila para destruir la capa y observar mediante un oscilógrafo su regeneración que se cumple en pocos segundos. Y, como la corriente exterior es constante (fig. 1) y

Figura 1



la de la pila crece con la regeneración de la capa aproximadamente según la ley de Mitscherlich, llegamos al momento deseado, en el cual ambas corrientes se igualan. Este momento debería dar, según la analogía con la acústica, ondas sinusoidales eléctricas. Las fotografías que siguen demuestran la conformidad entre las previsiones y la realidad y sugieren la posibilidad de crear un generador electrolítico de baja frecuencia. Cuanto más despacio crece la corriente de la pila, es decir cuanto más suave es la pendiente en el punto de cruce (fig. 1), más largo es el tiempo de la influencia mutua de ambas corrientes.

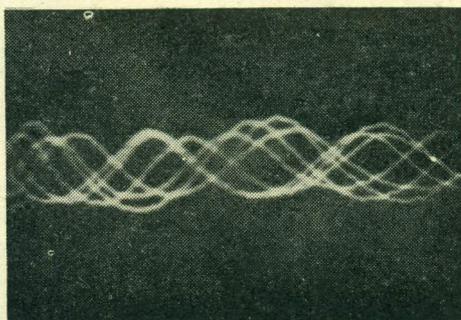
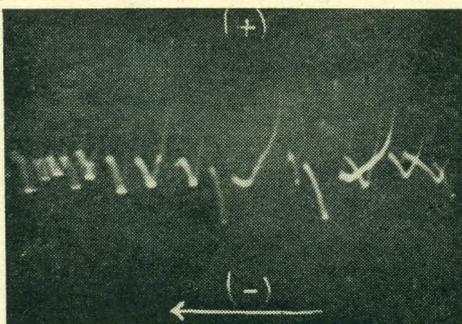


Fot. 2

Fot. 3

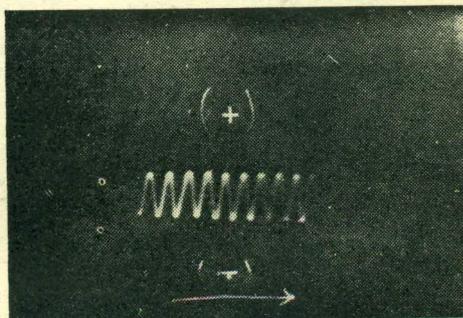
Oscilaciones espontáneas en la pila de composición mejorada

Fotografías obtenidas algunos segundos después del cortocircuito:



Fot. 4. - Frecuencia aproximada 1250/seg. Ascensión de la corriente de polarización muy repentina. Oscilaciones de forma muy eruptiva.

Fot. 5. — Frecuencia de casi 200/seg. Ascensión suave. Siete pasajes del punto brillante por la pantalla del oscilógrafo.



Fot. 6. - Frecuencia aproximada 2250/seg. Ascensión casi nula. Obtención de oscilaciones muy regulares.

Con ésto, termino la descripción de mis resultados recientes. Actualmente estoy buscando un sistema en el cual tanto las tensiones como así las intensidades de las corrientes de influencia mutua serían iguales y, en el cual la corriente de polarización en su acción retrógrada podría provocar cambios posiblemente más pronunciados en la corriente continua exterior.