

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



OBTENCION DEL GALIO METALICO

ANTONIO BERNARDO ESPINOSA DE
LOS MONTEROS MEJIA

QUIMICO METALURGICO

1973



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis
AÑO 1973
FECHA _____
PROC M. C. 94
9 _____



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	<u>ING. NICOLAS JAIMES VILLAFANA</u>
VOCAL	<u>ING. MANUEL GAVIÑO RIVERA</u>
SECRETARIO	<u>ING. CARLOS ARANGO SOLORZANO</u>
1er SUPLENTE	<u>ING. KURT H. MADLER GUNDEISHEIMER</u>
2o. SUPLENTE	<u>ING. DARIO RENAN PEREZ PRIEGO</u>

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: LABORATORIO DE LA SECRETARIA -
DE HACIENDA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE: ANTONIO BERNARDO ESPINOSA
DE LOS MONTEROS MEJIA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA: I.Q.M. NICOLAS JAIMES
VILLAFANA

A LA MEMORIA DE MI PADRE QUIEN

ME ALENTÓ TANTO EN LA VIDA.

A EL MI CARÍÑO Y MI AGRADECIMIENTO

IMPERECEDEROS.

A MI QUERIDA MADRE A QUIEN LE DEBO

TODO LO QUE SOY, MI CARÍÑO Y MI --

AGRADECIMIENTO.

A PERLITA MI QUERIDA ESPOSA QUIEN
HA SIDO LA LUZ QUE ME HA GUIADO -
POR EL CAMINO DE LA SUPERACION.

PARA MI TIO JUAN JOSE QUIEN ME BRINDO
SIEMPRE SU AYUDA.

A MI QUERIDA HERMANA GUADALUPE.

A TODA MI FAMILIA.

CON TODA ESTIMACION A MIS
APRECIABLES SUEGROS.

SR. VICENTE FRANCO Y ESPOSA.

CON TODO CARIÑO Y APRECIO
PARA MI TIO.

SR. EMILIO VELASCO Y ESPOSA.

CON TODO MI AGRADECIMIENTO
A MI MAESTRO EL ING. NICOLAS
JAIMES VILLAPAÑA Y A SU QUE-
RIDA ESPOSA.

A MI ESTIMADA AMIGA LA LIC. ALTAGRACIA
ALONSO SANCHEZ CON TODO MI APRECIO.

A TODOS MIS MAESTROS Y AMIGOS.

I N D I C E

HISTORIA

ESTADO NATURAL, PRINCIPALES MINERALES

PROPIEDADES FISICAS

PROPIEDADES QUIMICAS

OBTENCION ELECTROLITICA DEL GALIO EN SOLUCIONES $Ga(Ga X_4)$

PRODUCCION ELECTROLITICA POR PRECIPITACION DE SOLUCIONES $Ga(Al Br_4)$

ALEACIONES

TECNICAS DE FABRICACION

PRODUCCION Y ESTADISTICAS ECONOMICAS DEL GALIO

APLICACIONES

GALIO IMPUREZAS

BIBLIOGRAFIA.

H I S T O R I A

El Galio es históricamente único, ya que antes de su descubrimiento se había supuesto dos veces su existencia antes de que el metal fuera separado.

Mendeleeff en sus trabajos sobre la correlación de las propiedades de los elementos con sus pesos atómicos, encontró la evidencia de la existencia de tres elementos.

El asignó tres nombres que fueron: Eka-Baron, Eka-Silicón y Eka-Aluminium, debido a su similaridad de estos elementos, también supuso sus propiedades de cada uno de los tres "Eka" elementos en 1871.

De Boisboudran, durante el mismo período estudiando las líneas espectrales de los elementos y supuso en perioricidad por tener similitud de dichos elementos.

Estos estudios lo ayudaron para concluir que había un elemento que faltaba entre el Aluminio y el Indio; él supuso con exactitud su línea espectral.

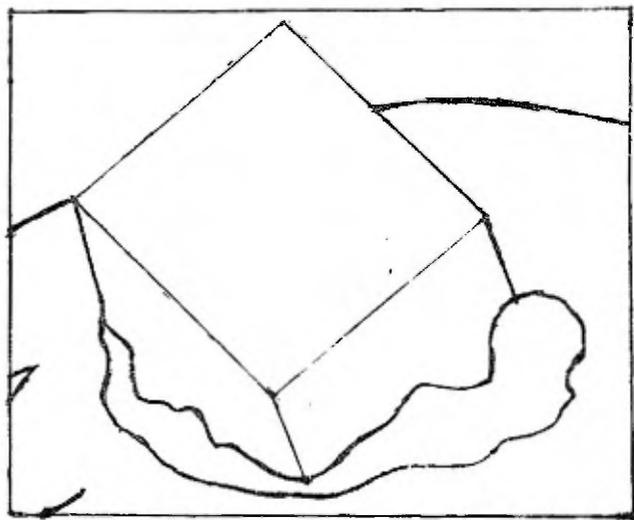
En 1875 mediante múltiples esfuerzos logró separar este elemento en pequeñas cantidades a partir de la blenda del zinc de la Pyrenees. Más tarde De Boisbaudran obtuvo 75 gr del nuevo metal y estudió sus propiedades del nuevo elemento, fueron casi similares con esos que él había publicado antes de su descubrimiento. Similarmente De Boisbaudran encontró que las líneas especiales del galio coincidían con una muestra que él había sugerido.

El primer registro de la producción del galio en los Estados Unidos es por F.G. Molutcheon quien lo separó del residuo metálico obtenido en la redestilación del zinc comercial.

La mena del zinc de la cual obtuvo este galio fue de procedencia Trestate (Missouri-Kansas).

El galio pertenece al grupo III del cuarto período de la tabla periódica y, tiene el número atómico 31 su peso es de 69.72; es uno de los tres metales líquidos a la temperatura ambiente (los otros dos son el Cesio y el Mercurio).

El galio tiene un bajo punto de fusión 29.75°C ($85^{\circ}.5$)
este bajo punto de fusión se muestra en la figura I.



El metal se derrite en la mano.

ESTADO NATURAL, PRINCIPALES MINERALES

El galio se encuentra ampliamente distribuido sobre la superficie terrestre, se calcula aproximadamente 15 gr de galio se encuentran en 1 tonelada de litósfera.

Como podría separarse su similitud con el aluminio el galio se encuentra en pequeñas cantidades en materiales arcillosos. Einke presenta un estudio del estado natural que se encuentra en varias menas, rocas y minerales de galio.

El galio que se encuentra en materiales que lo contienen está en pequeñas cantidades tales como 0.01%.

Un estudio en la tabla periódica sugiere que el galio podría encontrarse en un mayor porcentaje en las menas que contienen aluminio, zinc y germanio. La germanita es un mineral que contiene sulfuro de zinc-cobre-arsénico-germanio y galio en un porcentaje de 0.1 a 0.8%.

El galio es un mineral que se encuentra en las menas de plomo y cobre que situadas en Tsumeb (sureste de Africa) Distrito.

La renierita es un mineral con los mismos caracteres generales que la germanita, ha sido encontrada con menas de zinc- plomo- cobre en el Congo, Belga. Estas menas han sido reportadas con un contenido de galio por encima del 1% cuyos minerales no se encuentran aparentemente en grandes volúmenes; sin embargo, estos minerales son los que han reportado con mayor cantidad de galio.

Las menas de zinc Tri-state (Missouri- Oklahoma- Kansas) Distrito han sido estudiadas y se ha encontrado que contienen galio, germanio, cadmio y también estudiando numerosos cristales de Esfalerita de los germanitos.

Con numerosos elementos, el galio se encuentra en muchos carbones en pequeñas cantidades, el porcentaje de galio varía bastante de acuerdo a los carbones que se traten.

Goldschmidt ha demostrado que los constituyentes del carbón absorben galio preferentemente y por eso lo concentra, dicha concentración no es tampoco de tomarse en cuenta Morgar y Davies han presentado reportes de

porcentajes de galio de 0.05 a 0.5% que corresponden a polvos concentrados de carbones, dichos carbones han sido de Rusia y Estados coordinados se encontró que contienen un porcentaje de galio de 0.001 a 0.02% el promedio total fue de 0.005%, otro sulfuro de zinc se reportó certificado que contiene galio sin embargo, pocos de ellos han sido estudiados.

Algunas muestras minerales de aluminio contienen pequeñas cantidades de galio tales como 0.001 a 0.01%. Los Bauxitas que se utilizan para la extracción de la mayor cantidad de aluminio.

No todos los minerales de zinc y aluminio contiene cantidades convenientes de galio que economicamente convenga. Es solamente costeable cuando se obtienen bastantes concentrados de estos minerales, y se obtiene este galio como subproducto del proceso.

PROPIEDADES FÍSICAS

El más grande rango del galio es su estado líquido (uno de los más extensos que cualquier metal) y su baja presión de vapor aún a altas temperaturas. Es también considerable que la densidad del galio líquido es más grande que la del sólido. Esta característica debe considerarse. Es muy digna de tomarse en cuenta.

El galio puede ser empacado en bolsas selladas de plástico, la elasticidad y la fuerza del plástico debe prevenirse por cualquier ruptura.

Las propiedades físicas del galio se pueden observar en la siguiente tabla.

CONSTANTES FÍSICAS DEL GALIO

Número atómico	31
Peso atómico	69.72
Isótopos y abundancia	(%)
Masa No. 69	61.2
Masa No. 71	38.8
Color	Gris metálico

Estructura Cristalográfica	Ortorombico
Dureza	Pseudo trectagonal
Dureza de la escala de Mohs (sólidos)	1.5 - 2.5
Ductibilidad (sólido)	Quebradizo frágil
<u>Densidad</u>	
20°C (68° F)	5.907
29.65°C (85.37° F)	5.9037
29.8°C (85.6° F)	6.0948
1100°C (2012° F)	5.445
<u>Volumen específico (cc/g)</u>	
29°C (84°F)	0.1694
30°C (86°F)	0.1641
<u>Punto de fusión</u>	29.75°C (85.55°F)
<u>Punto de ebullición</u>	1983°C (3601°F)
<u>Calor latente de fusión</u>	
(g- Cal/g)	19.16
<u>Calor latente de vaporización</u>	
(g- Cal/g)	1014
<u>Presión de vapor</u>	
1315°C (2399° F)	1
1726°C (3139° F)	100
1983°C (3601° F)	760
<u>Viscosidad (Dyne-Sec/cm)</u>	

Equilibrio

97.7°C (207° F)	0.01612
1100°C (2012° F)	00578

Tensión superficial

Dynes/cm

Hidrógeno bioxido de carbón

30°C (86° F)	735
(-1-0.2 a ácido hidrociorhídrico)	
35°C (95° F)	636

PROPIEDADES QUIMICAS

Las propiedades químicas del galio son semejantes a las del aluminio. Usualmente se forma una pequeña capa de óxido en la superficie del metal galio, pero se lleva a cabo una ligera oxidación en aire u oxígeno el galio libre de óxido puede humedecer algunas superficies; se han hecho deficientes investigaciones al respecto y no se han llegado a conclusiones definidas.

El galio no se descompone en el agua a 100°C. El galio se disuelve lentamente en minerales ácidos; el ácido nítrico caliente oxida al metal y disuelve el óxido.

El agua regia es también un solvente para el galio. Las soluciones de hidróxido de sodio o potasio disuelven al galio con un desprendimiento de hidrógeno, el galio se combinará directamente con los halógenos.

El fluoruro de galio se puede preparar tratando el metal con ácido hidrófluórico concentrado, la valencia del galio es normalmente 3, se han reportado compuesto mono y divalentes pero son aparentemente inestables.

En la detección química cualitativa el cloruro de galio se reporta de la mayor parte de otros cloruros mediante la extracción de una solución de ácido hidrocloreico de normalidad 6.5 con cualquiera de los siguientes, mediante una evaporación de eter, el cloruro de galio se puede recobrar e identificar mediante la precipitación con un ferrosianido.

El galio puede ser determinado cualitativamente a partir de una solución ácida con una solución de cloroformo (8-hidoxi-quinolina), seguida de una determinación espectrofotométrica.

Otra determinación cuantitativa utiliza en principio diferente. El galio se extrae de una solución con eter dietético con agua. Esta solución acuosa se ajusta a un P H de 2.8 y en seguida se trata con galloxyanina para formar una pintura azul, esta pintura azul se destruye con la combinación del galio con EDTA, este método nos da un resultado exacto en la determinación del galio.

Los métodos espectrográficos son los que se usan más comunmente para el análisis cuantitativo. Un óxido

de berilio como un standard interno y polvo de carbón como un agente dispersor calentando en un arco D-E y usando 2943.6 Å para la localización de la línea del galio para la determinación de impurezas en el galio de pureza (99.9999%) se determina por medio de los siguientes métodos: método espectrográfico, análisis de activación y medidas de resistividad.

En seguida se muestran algunos metales específicos y no metales que presentan resistencia al ataque del galio que se caracteriza por atacar a la mayor parte de los metales sólidos.

PROPIEDADES QUÍMICAS

Colombio.- Presenta una buena resistencia para el galio por encima de 400°C (732 F), el columbio ataca al galio al aumentar la temperatura ya mencionada.

Molibdeno.- Esencialmente el mismo como el columbio

Cromo.- Se desintegra en el galio a 600°C (1112°F).

Titanio.- Se desintegra en el galio a 450°C (842°F).

Plomo.- Presenta cierta resistencia al galio a una temperatura de 300°C (572°F).

Datos elementos metálicos: (Cu, Pt, Zr, N, V, Mn, Ag, Au, Co, Pr, Cd, Fe, Ge, Sn, y In) todos estos elementos reaccionan fácilmente con el galio para formar compuestos o soluciones sólidas.

Acero.- El acero limpio completamente (18-8) sujeto a severas aleaciones es atacado por el Galio a 600°C (1112° F).

Inconel.- Este tipo de aleación es más severamente atacada por el Galio que por el acero. El Grafito presenta una satisfactoria resistencia al Galio a menos de (800°C) (1472° F).

Vidrio pyrex.- No se presenta evidencia respecto a que sea atacado por el Galio a 500° (932° F).

Zirconio.- Se puede usar con el Galio por encima a la temperatura de 500°C.

Magnesio.- Es pobre en resistencia a 500°C, no se recomienda.

OBTENCION ELECTROLITICA DEL GALIO EN SOLUCIONES



Varias investigaciones experimentales han sido dirigidas a la purificación o refinamiento del galio por procesos electrolíticos. Entre los métodos de purificación (refinamiento) conocidos están el de precipitación de intermediarios acuosos, así como el de baño fundido electrolítico el cual tiene una alta pureza de galio separado, esta pureza viene dependiendo de potenciales eléctricos.

SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AG

Un proceso desarrollado por S. Leibenzedel (patente estadounidense) 3,170,856; febrero 23 de 1965; asignada a SIEMENS-SCHUCKERKE AG, Alemania usa electrolitos para la precipitación electrolítica, la solución del complejo $\text{Ga}(\text{Ga X}_4)$ en un solvente no acuoso, donde X denota un elemento halógeno, el cual usado aquí se entiende que es cloro, bromo o iodo).

Particularmente adecuado el solvente orgánico no acuoso es la bencina tolueno y el xileno y como galio es tan $\text{Ga}(\text{Ga Cl}_4)$, $\text{Ga}(\text{Ga Br}_4)$, y $\text{Ga}(\text{Ga Cl}_4)$.

El efecto purificador obtenido no está principalmente basado sobre una acción de refinamiento como la necesidad de la electrólisis de soluciones acuosas o sal fundida.

Está basada la insolubilidad de muchas sales en solventes orgánicos que se van a emplear. Esto tiene una considerable ventaja sobre los métodos conocidos.

Señaladamente el hecho por la acción purificadora no depende de la separación potencial así que pueden relativamente en las celdas para obtener un galio altamente purificado, que se obtiene rápidamente con un proceso de separación.

Los complejos del galio ya mencionados tienen buena solubilidad así como conductibilidad eléctrica en solventes aromáticos, orgánicos no acuosos por ejemplo bencina, tolueno y xileno y el uso de tales soluciones como un resultado electrolíttrico en la precipitación de galio. Esto era inesperado ya que los complejos arriba mencionados tienen una salitrosa estructura aparente.

De hecho, se ha encontrado que por ejemplo una solución de $Ga(Br_4)$ en bencina a $20^{\circ}C$ es aproximadamente de 1,200 gr por litro, y es únicamente menos ligero que la solubilidad en tolueno y xileno. La conductibilidad específica (electrolito) (S. en ambos por cm.) de los electrolitos usados de acuerdo a este proceso están indicados en la tabla siguiente:

	Concentración en porcentaje por peso.	S.a 22 $^{\circ}C$	S.a 40 $^{\circ}C$
Ga (Ga Cl ₄)	53.4	0.05	0.07
	57.0	0.06	0.09
Ga (Ga Br ₄)	50.9	0.02	0.04
	57.8	0.04	0.06

Otra ventaja sobre los métodos hasta ahora conocidos reside en la obtención del electrolito, la purificación del complejo de galio que al usarse es afectado de manera conocida a través de la reducción de $Ga X_3$ (donde en X denota un elemento halógeno) con galio en concordancia con las siguientes ecuaciones de reacción:



Un ejemplo de la técnica está dado para la obtención del complejo galio-bromo.

El galio metálico es calentado en una corriente de nitrógeno cargado con vapor de bromo; el resultante GaBr_3 se convierte a $\text{Ga}(\text{GaBr}_4)$ en galio metálico. El complejo se prepara en un extractor apropiado por ejemplo en un aparato Soxhlet con un solvente aromático orgánico no acuoso por ejemplo bencina, tolueno o xileno obtenido el electrolito requerido debido a la insolubilidad de muchos organo-metales en el agente de extracción, por esta razón una sola operación de purificación ya en concordancia con el método del proceso.

T A B L A

Elemento	Concentración de los elementos extraños del Ga anódica en ppm (10-4%)	Concentración de los elementos extraños del precipitado catódico Ga en ppm (10-4%)
Pb	49	10
Fc	3.3	NO DETECTABLE
Ag	2.4	" "
Hg	66	1
Cu	14	0.08
Si	5	4
Mg	0.2	0.05
Zn	14	0.03

Para una segunda operación de purificación, el efecto purificador puede tener mayor rendimiento como se muestra en la siguiente tabla. Aparentemente del aparato descrito anteriormente la extrema pureza arriba mencionada del producto purificado se obtiene con el mínimo de equipo y con un buen rendimiento por unidad de tiempo.

T A B L A

Elemento	Concentración de los elementos extraños del doble catódico precipitado Ga en ppm.	
Fb	NO DETECTABLE	
Fe	"	"
Ag	"	"
Hg	"	"
Cu	"	"
Si	"	"
Zn	"	"
Mg	0,05	

IMPLICA EL APARATO MOSTRADO EN LA FIGURA "L". El dibujo muestra esquemáticamente y seccional de un invento electrolítico para llevar a cabo un método descrito arriba. El ánodo está formado por galio derretido localizado en el fondo de la celda electrolítica se suministra corriente al ánodo por su cable platino 2 el cual se sumerge por la punta más baja el galio fundido.

El cátodo es señalado por el 3 y el embudo colector por el 4. El embudo está conectado a un tanque receptor 5 por una capilaridad 6 el electrolito 7 cubre el ánodo 1 y forma parte del sistema termosifón el cual sirve para mantener el electrolito en circulación. Este sistema abarca los dos soportes 8 y 9 los cuales están interconectados por una porción transversal 13. El soporte que está circundada por un enfriador 10 la pita 8 está baja y ancha para formar una porción de embudo invertido y arriba del cátodo 3 y un espacio relacionado hacia arriba del embudo 4 conectado al sistema de circulación del electrolito está el condensador de reflejo 12. El tubo (llave) de sección del condensador de reflejo 12 está señalado por el 14, para prevenir contaminación, el tubo (llave) 14 se encuentra cerrado por una cubierta protectora 15 durante la operación del invento.

Una llave (grifo) se encuentra en el 16 un tanque se hallan las celdas, en el 17 con teta o tubo cónico a través del cual el flujo de corriente anódica sale y entra en el tanque. El tubo(I) también sirve para suministrar al tanque para el galio purificado 19 es sellado por un tapón 18, juntas cónicas 21 conectadas a la

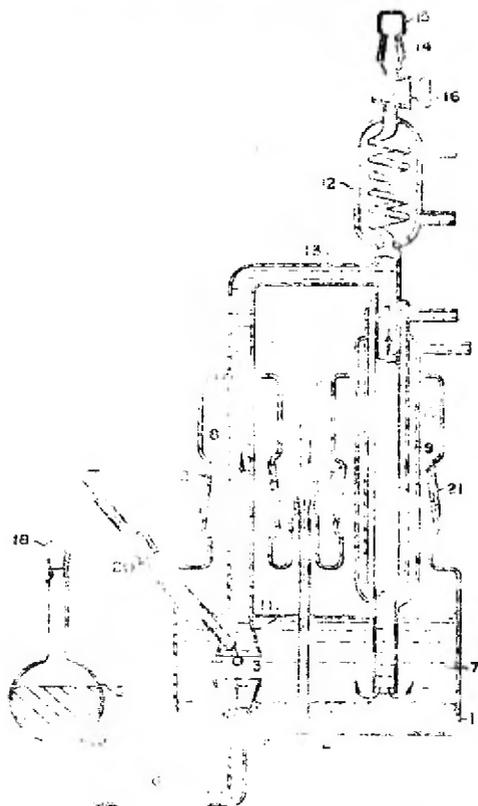
porción más baja de la caída electrolítica con la porción más alta, el cual contiene el complejo sistema de circulación electrolítico.

Para empezar el proceso se requiere una cantidad de galio fijado, es suministrado por el recipiente 5, de manera que el capilar 6 y el embudo recibidos 4 estén llenos de galio reconductor. El galio anódico 1 es suministrado a través de la tela control 17 en una cantidad suficiente para tener el nivel del galio anódico a un nivel casi unos cuantos milímetros debajo de la parte más baja del tubo 9.

Figura 12 celda electrolítica para la obtención de galio electrolítico en soluciones $Ga(Ga X_4)$.

Con la llave 17 abierta, el electrólito se induce por la solución de la llave 14 hasta arriba a la llave 16. De ahí la llave 16 esta cerrada, la línea de sección removida de la llave 14, simultaneamente los condensadores 10 y 12 se ponen en operación, la salida del abastecimiento de corriente anódica 2 se inserta cerrando la abertura de la llave 17 y el cátodo 3 se inserta a la llave 20. Un voltaje de 15 a 20 y se aplica

CELDA ELECTROLITICA PARA LA PRODUCCION DE GALIO HIPERPURO A PARTIR DE
DE SOLUCIONES $Ga(GAX)_4$



a la celda entre cátodo y ánodo. Esto resulta en el flujo de un promedio del valor de la corriente de 0.4 amp precipitación de 1 g. por hora de galio. Hiperpyro toma lugar con un rendimiento de 100%. A parte de la adición de galio ánodo y la eliminación del galio catódicamente precipitado. El invento opera prácticamente en forma automáticamente y continúa libre de mantenimiento por un largo período de tiempo. Después de comenzado el proceso el conductor de platino del cátodo queda recubierto de una capa de galio fundido, hasta que una gota de galio se forma en la parte más baja y gotea en el embudo. La precipitación es preferentemente levada hacia afuera con una alta densidad de corriente catódica la cual no deberá ser debajo de 200 amperes 1 decímetro cuadrado coadyuriado.

Esto por el hecho que la superficie catódica es muy-pequeña en comparación con la superficie anódica.

Sin embargo la densidad de la corriente catódica es considerablemente bajada debajo de la cantidad arriba mencionada, entonces el galio se precipita como un fino metal, En polvo es adecuado por ejemplo para la producción del galio.

Conteniendo elementos semiconductores, los cuales han sido recientemente empleados para propósitos termoeléctricos. La realización del sistema de circulación electrolítica implica el principio termoeléctrico. Esto es el electrolito calentado por el bacio caliente se eleva en la torre 8 y pasa a través de la columna fría 9 de regreso a la porción más baja de la celda electrolítica. Esto necesita un diseño relativamente simple no obstante del requerimiento de sellado completo de la celda electrolítica montando el cátodo a la entrada del embudo II del pie circulatorio 8 una considerable cantidad de calor Joule el cual ocurren en la proximidad del cátodo en el electrolito es ventajosamente usado para amplificar el efecto termosifón.

El sistema circulatorio proviene la ayuda de un cuerpo sólido inferior de Ga(Ga X4) arriba del galio ánodo. Tal cuerpo aumentaría considerablemente la resistencia atómica de la celda y para el voltaje de la misma celda resultaría un reducción en densidad de la corriente.

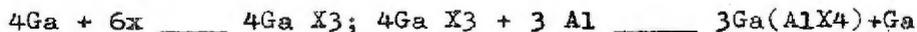
PRODUCCION ELECTROLITICA POR PRECIPITACION DE SOLUCIONES

Ga(Al Br4)

SIEMENS SCHUCKERTWERKE AG

Es un proceso desarrollado por S. Leidenzender (patente estadounidense 3,325,380 junio 13 1967. asignada a SIEMENS SCHUCKERTWERKE AG

Alemania, implica la sustitución de aluminio por otra parte del galio en el complejo del proceso apenas descrito. En otras palabras el método que se realiza usando el complejo $(Ga AlX_4)$, la solubilidad de este complejo por ejemplo si el halógeno X es bromo en bencina 20° es como 1200 gr por el litro, las conductibilidades eléctricas específicas de electrolitos de este modo empleando una concentración de 60% por peso de $(Ga AlBr)$ y temperaturas respectivas de 22° y 40° C. Han sido medidas respectivamente a 0.015 y 0.102 (ohm - 1 cm⁻¹). La producción se realiza de acuerdo con la siguiente ecuación reactiva.



El complejo se extrae con un solvente orgánico no acuoso, preferentemente solventes aromáticos por ejemplo: bencina, tolueno, o xilol en un extractor como el apa

rato SOXHLET, de este modo llega al electrolito para producir el complejo $Ga(AlBr_4)$, aluminio comerciable asegurable, se calienta en un flujo de nitrógeno cargado con vapor de bromo el resultante $AlBr_3$ se convierte a $Ga(AlBr_4)$ al añadirle metal galio.

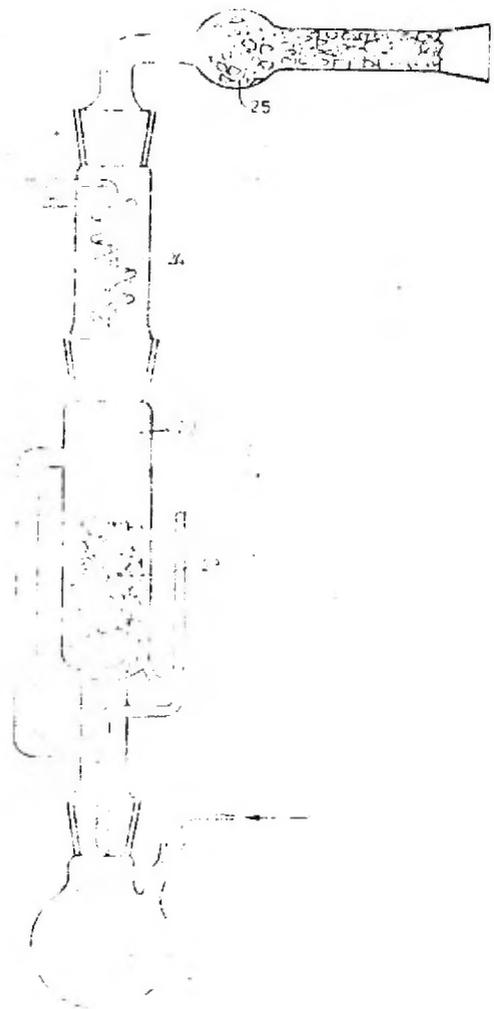
El complejo se extrae con la ayuda de un solvente orgánico aromático, no acuoso por ejemplo; bencina, tolueno o xilol, usando preferentemente el aparato Soxhlet.

El aparato Soxhlet se muestra en la figura 13, comprende una porción media marcada con el No. 22 en la cual la manga de extracción 23 con un complejo de galio para ser extraído se localiza la porción media 22 está cerrada hacia arriba por un enfriador 24 y un tubo secador adyacente 25, la cerradura de abajo de la porción 23 es representada por un frasco 26 en el cual el agente extractor se localiza.

OBTENCION DE GALIO POR ELECTROLISIS A PARTIR DE SOLUCIONES DE ACIDO GALICO. MONSANTO.

Proceso desarrollado por R.I. Stearns (patente estadounidense 3,423 301: febrero 21 de 1969; asignada a Mon-

APARATO PARA LA PRODUCCION DEL ELECTROLITO $\text{Ga}(\text{AlBr}_4)$



F. 5 13

santo Co). Se refiere a un aventajado proceso para la purificación y producción del galio de alta pureza cuyo proceso comprende a la electrodeposición del galio electrolítico en una solución ácida.

Previas electrodeposiciones de galio se saca a partir de medios alcalinos utilizando electrolitos tales como galatos de sodio.

Tal proceso requiere el uso de un material alcalino tal como hidróxido de sodio, cuyo uso resulta con otras sustancias como impurezas.

La eliminación de estos contaminantes pueden resultar un producto superior para la preparación de materiales semiconductores uno de los principales usos del galio hoy día. Teóricamente la electrólisis un medio ácido es capaz de producir galio libre de impurezas, debido a las ventajas inherentes de una electrólisis ácida de una solución de galio, mucho tiempo y esfuerzo han sido gastados por investigadores en un intento de inventar un proceso practicable de acuerdo al MANUAL DE METALES RAROS DE HAMPPEL'S (1961).

" No hay ningún record de éxito en el intento de elec
trolizar soluciones de galio".

Como resultado de producción. La principal dificultad
para una electrodeposición completa.

La continua electrólisis de una solución de ácido acuo
so de iones Ga resultante de la depositación de metal
Ga se realiza añadiendo a la solución durante la elec
trólisis bastantes iones Ga y aniones para mantener el
(RAZON MOL) de (anión) (Ga + 3) entre 2.5 al 3.5 du-
rante el proceso. Las sales de galio tienen una este-
quiometria (unión) (Ga + 3) razón de 3 a 1. Esta razón
debe de ser mantenida tan cerca como sea posible a su
valor original a través de la electrolisis cuando una
sal de galio se usa como electrólito.

Un limite estequiométrico de 2.9: la 3.1: 1 también
entre limite no dará tan buenos resultados como una ra-
zón más cerca aproximadamente de la razón esquinométri-
ca de 3.0 a 1. cuando la razón cae debajo de 2.5 o su-
be arriba de 3.5 a 1., las dificultades en el arte an
terior se manifiestan a tal extensión que los objetos
del presente proceso son realizables.

A L E A C I O N E S

En un compendio de publicidad data de las aleaciones del galio que está en el Laboratorio de Argonaen el reporte 41.09 la información pertinente es abstracta.

Aleación Aluminio- Galio, está reportado como insoluble en el metal aluminio un auténtico contenido 13% de galio derretido a 26.30C. (78.34°F) la suma de 2 a 4% de galio mejorará las propiedades mecánicas del aluminio. El aluminio aleado con galio puede ser enriquecido con Mg, Zn y Li.

Aleación Antimonio-Galio Ga Sb (36.4% por peso de galio) es reportado. Aleación Arsénico - Galio Ga As (48.2%) por peso de galio es reportado. Aleación Bismuto-Galio es insoluble en galio, su punto de fundición es (300C) (86°F) a 2256° (437°F) a cerca de 11% de Ga puede disolverse en bismuto.

Aleación Cadmio-Galio, es un elemento insoluble en el galio a (300C) (86°F) el cadmio puede ser disuelto al 12% ó 13% de galio para formar una aleación que se congela a 2580C (496°F).

Aleación Calcio-Galio. Es una aleación de Ga Ga₂ se reporta en compuesto Gc Ga 2 es reportada cobre galio no se disuelve apreciablemente en cobre a 2000 (380F) el cobre galio paso diagrama, ha sido estudiando por Eeibke y Hlume Rother estos diagramas están producidos en los reportes A. N L, estas aleaciones contienen tanto como 57 5% de galio, cobre, Zn, Ga y (Cu, Ga, Ge-aleados), han sido investigados; el cobre es el mejor constituido de estas aleaciones.

La sensibilidad el oro en el galio llega al máximo de 4.8% en peso a 4550C (8510F) cerca de 0.65% de galio puede mantenerse en solución sólida con el oro.

Aleación Indio-Galio, las bajas funciones de aleaciones de galio Indio, contiene de 24 a 71% en peso de galio se reportan las aleaciones de Galio-Indio son gradualmente atacadas por el agua.

Una aleación de hierro contiene el 3% de galio, 14% de níquel se parece mucho a un acero que contenga Barilio y Titanio.

Se menciona una aleación de la Ga₂ en el caso del lontanano.

Aleación Plomo-Galio. Las aleaciones del plomo se limitan en el plomo líquido (cerca del 5% a 317°C (603°F)).

El polvo es insoluble en el galio en el punto de fundición del galio así mismo el galio es poco soluble en el plomo sólido.

Aleación Latio-Galio, es una aleación con un porcentaje de 91% está reportado.

Aleación Magnecio-Galio. Esta aleación se realiza fácilmente, una solución sólida con 46% de galio mediante un descenso de temperatura.

Aleación Mercurio-Galio, en esta aleación se observa que estos dos elementos son mutuamente solubles a temperatura ambiente.

Aleación Niquel-Galio, esta aleación se realiza fácilmente una aleación de níquel con galio contienen un porcentaje de 1.3% de galio según investigaciones realizadas.

Aleación Platino-Galio, las aleaciones platino-galio se realizan a altas y bajas temperaturas.

Aleación Potasio-Galio, este elemento es prácticamente insoluble en el galio a temperaturas de 30°C (86°F).

Aleación Plata-Galio, contiene por encima del 30% de galio según reportes.

Estas aleaciones contiene por encima de 14% de galio, que por cierto se asemejan a la plata en apariencia y en su ductibilidad y maleabilidad.

Las aleaciones de plata-galio que contiene de 18 a 25% de galio son quebradizas y son menos quebradizas cuando contienen 25% de galio.

Aleación Sodio-Galio, este elemento es prácticamente insoluble en galio a 30°V (86°F) a más altas temperaturas. Las aleaciones galio-sodio se forman cuando han reaccionado completamente.

Aleación Telurio-Galio, los compuestos $Ga-Te$ ($35^{\circ}30\%$) de galio y $Ga_2 Te_3$ (26.7%) son conocidos la existencia de otros compuestos es dudosa.

Aleación Estaño-Galio, en la condición líquida de el sodio y el estaño miscibles en todas sus proporciones tenuemente fundidos aleados y conteniendo el 69% de galio.

Aleación Titanio, es compuesto $Ga_3 Ti$ a sido reportado.

Aleación Zing y Galio, son miscibles en todas las propiedades en su estado líquido tenuemente fundido, aleaciones conteniendo arriba del 72% de galio está reportado un auténtico del 5% de Zinc y de 94 a 95% de galio fundido a $25^{\circ}C$ ($77^{\circ}F$).

Aleación Sirconio-Galio, es un compuesto $Ga Zr$ ha sido reportado.

TECNICA DE FABRICACION

El galio se puede utilizar en forma líquida y sólida, debido a su bajo punto de fusión; su obtención en varias formas no ha sido considerado para ningún propósito comercial.

A partir del galato de sodio se obtiene la electrodeposición del galio.

Es consevible que la solución de galato de potasio podría utilizarse para al electrodeposición del galio pero no hay ningún método publicado que nos permita hacer la extracción de este metal a partir del galato de potasio.

En la actualidad no se encuentran métodos que traten de electrolizar soluciones ácidas de galio.

PRODUCCION Y ESTADISTICAS ECONOMICAS
DEL GALIO

La producción del galio en 1959, fue calculada en 200 libras por año en Estados Unidos, pequeñas cantidades se produjeron en Inglaterra y Europa.

Las ventas en Estados Unidos en 1958 se estimaron también en 200 libras. La mayor parte de galio en Estados Unidos se produjo en las siguientes compañías: la compañía Eagle Picher y la compañía de Aluminio de América, el precio en los Estados Unidos en 1958-1959 fue de 3 Dlls. por gramo para grandes cantidades de alta pureza por ejemplo 99.999%, el galio de menos pureza es más barato, se ha estimado que el potencial de producción de 20 toneladas por año se podría producir en los Estados Unidos si tuviera la demanda necesaria, por supuesto si se producen en grandes cantidades disminuye su costo en el mercado.

Otra fuente donde podemos encontrar galio es el carbón (antracita). No se han reportado estudios en el carbón de América, algunos carbones Asiáticos se han reportado conteniendo galio.

APLICACIONES

El más prominente uso del galio está en los compuestos intermetálicos que se usan como semiconductores. La disponibilidad de la alta pureza del galio para poder alearse con otros elementos altamente puros, tal como es el caso del arsénico, antimonio, fósforo, se ha logrado aleaciones producidas por medio de dichos metales semiconductores con propiedades aprovechadas que han sido predichos por medio de teorías.

Los compuestos intermetálicos con galio, son metálicos que tienen aplicación como rectificadores a altas temperaturas y como transmisores, también tienen uso como baterías solares, otros inventos fueron también el efecto del fotovoltaje, puede ser utilizado y los óptimos infrarrojos.

Muchos trabajos intensivos se han desarrollado en recientes años con dichos materiales.

Estos materiales son el inicio de una serie de producciones a nivel comercial.

Debido a sus únicas propiedades de estos materiales han llegado a tener múltiples usos y por supuesto que encontrarán más.

Probablemente el primer uso se le pensaba dar al galio fue como material de relleno en los termómetros de altas temperaturas, sin embargo las dificultades en la fabricación de dichos termómetros han atrasado el desarrollo comercial de estos instrumentos.

El uso del galio, como material de refuerzo en los espejos óptimos se ha sugerido, por reflejar un alto porcentaje de luz incidente. Esta reflectibilidad del galio es una propiedad que se le ha encontrado.

La Comisión de Energía Atómica ha investigado al galio y ha determinado que puede ser un intercambiable medio de calor.

Su facilidad para transformarse en líquido y su baja presión de vapor son características que se desean para los usos ya mencionados; la alta absorción del neutrón a través de una sección no es una gran desventaja.

La considerable reactividad del galio con la mayor parte de los metales a altas temperaturas, podría aprovecharse siempre que se encontrase un contenedor apropiado para este metal.

Muchas aleaciones del galio podrían ser útiles para ciertas aplicaciones pero en virtud de existir otras más baratas y satisfactorias no se emplea para esos fines.

Una aplicación reportada a cerca del galio en Alemania, ha sido síntesis orgánica, el cloruro de galio actúa como catalizador en la reacción de Friedel-Crafts.

En algunos casos una pequeña cantidad de catalizador de galio se requiere cuando se han usado otros cloruros.

Aunque no tiene aplicación comercial es interesante saber que el Ga 72 ha demostrado que sirve en el estudio dentro del cáncer.

Susceptibles compuestos radioactivos del galio son aplicables para su destrucción ya que al experimentar lo detiene la evolución de la enfermedad.

G A L I O
I M P U R E Z A S

En un kg. de metal de galio se han encontrado impurezas en las siguientes proporciones:

Zn	22.7
Pb.	15.7
Al	0.06
Cu	0.02
V	0.007

Se introduce dentro de un reactor forrado de vidrio 6 del aparato ilustrado y calentado a 300°C como para fundir metal. Entonces separa cloro seco gaseoso a través del metal líquido a una velocidad de flujo 1 2 kg. por minuto durante 25 minutos, a esta velocidad el cloro es casi absorbido.

La velocidad flujo puede fácilmente ajustarse observando el escape de las burbujas de cloro en la superficie del líquido. La temperatura en reactor se eleva a más o menos 200°C sin calentamiento externo debido a la reacción exotérmica entre el galio y el cloro con la

formación de Ga G12, en cuanto al 5% (50gramos) del metal se haya convertido a cloruro de galio que puede determinarse observando la parte nebulosa del nivel del metal líquido debajo de la escoria que se ha formado. La capa de grasa I se separa del reactor 1 a través de la red (sifón 6). El líquido metálico en el reactor todavía contiene muchas impurezas por kilogramo como este galio parcialmente purificado.

	Gramos
Zn	0.007
Pb	0.375
Al	0.06
Cu	0.005
V	0.005

La introducción del gas cloro a través de un tubo es continuo hasta que todo el metal galio se convierta a Ga G12. Concurrentemente Ga12 es convertido a Ga G12 y recibiendo la presión en el reactor de 1 a 100 y calentando el reactor para mantener la temperatura en su interior como a 180°C.

Zn	menos que	0.001	gramos o	1	1	ppm
Pb	"	"	"	"	"	"
Al	"	"	0.012	"	12	ppm
Cu	"	"	0.005	"	1	ppm
V	"	"	0.005	"	5	ppm

Rociando el tricloruro de galio con agua, se obtiene una solución de tricloruro de galio acuoso que entonces se electroliza como lo depositaba H.C. Gragg en Trans Am. Electrochem, Soc, 86 (1934) una solución acuosa de tricloruro de galio conteniendo 200 gr por litro de electroliza con un voltaje de 8 voltios y una densidad de corriente catódica de 100 amperes por decímetro cuadrado.

Un análisis cuantitativo de insición de espectro ultravioleta revela que el metal galio puro contiene como impurezas los siguientes elementos:

	Partes por millón
Zn	menos de 1
Pb	menos de 1
Al	menos de 5
Cu	menos de 1
V	menos de 5

Un análisis electrográfico de masas demuestra que ninguna de estas o de otras impurezas esta contenida -- con la tremetina obteniendo el galio electrolítico en cantidades arriba de $(10^{-7}$ partes 10 ppm).

La temperatura de metal galio obtenido es por lo tanto erelente para el uso en el arte electrolítico y se miconductor.

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

1. Ahrens, L.H.S. African J. Sci 41,152-160
2. Atomic Energy Commission "Liquid-Metals Handbook"
2edEd, Washington, D.C., Government Printing Office,
1952.
3. De Boisbaudran, L., Ann. Chim et phys, (5) 10,100-41
(Jan 1877).
4. De la Ereteque, Pierre, Etudes sur lo Gallium.
Doctoral Thesis, University of Aix Marseille (1955).
A lengthy abstract is gives in Chemical Engineering
News, 34,4300-4301 (1956)
5. Dudley H.C. "The Biological Significance of Radioga
llium (Ga^{72}), Proyect N.M 011 013, Naval Medical Re
search Institute National Naval Medical Center, Be-
thesda, Maryland, 1949.
6. Einecke, Erich, "Das Gallium" Leipzig, Verlag Von
Leopold Voss, 1937. (Photolithoprinted by Edwards
Bros., Ann Arbor, Mich.)
7. Frary, F. C., U.S. Patent 2,583,376 (Jan 15, 1952):
Brown R.W., U.S. Patente 2,582,377 and 2,582,378
(Jan 15, 1952).
8. Goldschmidt, V.M. Ind. Eng. Chem., 27, 1100-2m(1935).
9. Goldschmidt, V.M., Nat-naturw. Klasse, No. 4 (1937).

10. Hildebrand W. F., and Scherrer, J.A., J. Ind. Eng. Chem., 8,225 (1916).
11. Hoffman, J.I., and Scribner, B. F., Research Nat. Bra. Standards, 15 (205-9) (1935).
12. Hopkins, B.S., Chapters in the Chemistry of the Less Familiar Elements, Chap. 8 Champaign, Ill., Stipes Publishing Co., 1939.
13. Hume-Rothery, W., Mabbott, G.W., and Evans, K.M.C., Roy. Soc (London) 233A 1-97 (1934).
14. Isaac, E. and Tammann. G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 60,61 (1907)
15. Isagaki, Masaru, U.S. Patent 2,848,398 (Aug 19,1958)
16. Jaffee, R.I., Evans, R.Y., Froms, E.A., and Gonser, B.W., "Gallium in Nuclear Reactors: Consideration for Use as a Primary Coolant", AEGD-3317, Washington, Department Commerce, 1949.
17. Kelly, K.K., "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy X. High-Temperature Heat- Content, Heat-Capacity, and Entropy Data for Inorganic Compound", Bur. 476, Washington, Government Printing Office, 1949.
18. Levine, M.D., and Budley H.C. "Studies of the Acute Toxicity of Gallium" Project NM 011 013 rept No. 3 Naval Medical Research Institute, National Naval Medical Center, Bethesda Maryland, Jan 13, 1949.

19. Mack, G.L. Davis, J.K. and Bartell, F.E.J. Phys, Chem, 45,846 (1941).
20. Meek, S. F. Harrold, G.C. and Mccord, C. P., Ind. Med, 12.7-9 (1943).
21. Mellor, J.W., "A Comprehensive Trestise On Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol 5, Chap, 34, New York, Longmans, Green & Co., End., 1929.
22. Mendeleeff D. I. Ann., Supplementhand 8,196-206 (Heft 2) (1871).
23. Mendeleeff D.I. Compt. rend., 81,969-72 (Nov. 22, 1875).
24. Milner, G.W.C. Analyst, 80,77-78 (1965).
25. "Minerals Yearbook, U.S. Bur Mines" p. 1332. Washing ton.D.C. Government Printing Office. 1948.
26. Ibid., pp. 1310-11, 1949
27. Moeller T., and Cohen. A.J. Anal Chem., 22-286-690 (1950).
28. Morgan G. and Davies, G. R. Chemistry & Industry, 56,717-21, (1937).
29. Noyes, A.A. and Bray, W.C. "A System of Qualitive Analysis for the Rare Elements". New York, The Macmillan Co., 1927.
30. Powell, A.R. Lever, F.M. and Walpole, R. E.J. Applied Chem., 1 1, 541-51, (1951).

31. Richards, T. W., and Boyer, Sylvester, J. Am Chem. Soc. 33,274 (1921)
32. Spells, K.E., Proc, Phys, Soc. (London), 48,299-311, (1936)
33. Strock L.W.Inst. Mining Met. Engrs., Tech. Pub. No. 1866 (1945).
34. Swift, E.H.J. Am., Chem. Soc. 46-2375-81, (1924).
35. Thompson. A.P., and Harder H.R., Metals, 191, 91-94, (1951).
36. Trompson, A.P., and Harner, H.R., "The Recovery, Production and Potencial Uses of Gallium", paper presented before the Spring Meeting 1952 of The electrochemical Society, printed in Enlarged abstracts of Papers presented by the Electronics Division of The Electrochemical Society.
37. Ulich, H. and Heyne G.4. Electrochemical 41, 509-14 (1935) (G.A. 29:7788-9); Ulich, H., Die Chemie, 55,37-8 (1943) (C.A. 37;2521-6) 2521-6); Ulich, H., H., Keutmann, and Geierhaas, A.. Electrochem., A., 4 and 292-6, (1943).
38. Waring .. Geo., Trans. AIME, 57, 657, (1917).
39. Leibke, F.,Z. anorg. u. Allgem. Chem., Bd. 220,203-311 (1934)

40. Ewilkinson, W.D., "Properties of Gallium" ANL-4109,
Chicago, Argonne National Laboratory, 1948
41. Willardson. R.K. Battelle Technical Review, 6, No.
8,8-14 (august, 1957).