

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Estudio termoanalítico y caracterización de los precipitados  
obtenidos a partir de soluciones FE (III) por alcalinización  
en medio homogéneo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Sara Goñi Elizalde**

Madrid, 2015

TP  
1983  
202

Sara Goñi Elizalde



\* 5 3 0 9 8 6 2 0 6 4 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 243961 - 0

ESTUDIO TERMOANALITICO Y CARACTERIZACION DE LOS PRECIPITADOS  
OBTENIDOS A PARTIR DE SOLUCIONES DE FE (III)  
POR ALCALINIZACION EN MEDIO HOMOGENEO

Departamento de Química Analítica  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1983



Colección Tesis Doctorales. Nº

202/83

© Sara Goñi Elizalde  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noyiciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1983  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-29635-1983

M E M O R I A

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

SARA GOÑI ELIZALDE

ESTUDIO TERMOCANALITICO Y CARACTERIZACION  
DE LOS PRECIPITADOS OBTENIDOS A PARTIR DE  
SOLUCIONES DE Fe(III) POR ALCALINIZACION  
EN MEDIO HOMOGENEO

Director            Me EMILIA GARCIA CLAVEL  
                         Doctor en Ciencias Químicas  
                         Profesor de Investigación y jefe  
                         de la sección de Termografía y  
                         Reactividad de sólidos del C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

1 9 8 1





Damos las gracias a la Dra<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Emilia Garcia Clavel directora de este trabajo, por sus consejos y orientaciones.

Así mismo agradecemos a la Dra<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Isabel Tejedor Tejedor, su interés y colaboración en la parte correspondiente al microscopio electrónico y calorimetría diferencial de barrido.

También queremos dar las gracias al Instituto de Química Inorgánica Elhuyar del C.S.I.C. por habernos permitido emplear sus equipos de difracción de RX. Al Dr. J. Ramon Gancedo de la unidad estructural de interfaces del Instituto Rocasolano, por sus consejos y colaboración en la técnica de Espectroscopía Mössbauer.



## I N D I C E

|   | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| 1. <u>Introducción</u> .....  | 1           |
| 2. <u>Parte experimental</u> .....  | 7           |
| 2.1. Reactivos utilizados .....   | 7           |
| 2.2. Aparatos empleados .....   | 7           |
| 2.3. Soluciones férricas empleadas.....   | 7           |
| 2.4. Preparación de las soluciones.....   | 7           |
| 2.5. <u>Variables que influyen en la precipitación</u> ..3                            |             |
| 2.5.1. Concentración de urea .....  | 8           |
| a) Curvas pH/tiempo de la hidrólisis .....  | 8           |
| a.1. Medio clorhídrico .....  | 12          |
| a.2. Medio sulfúrico .....  | 12          |
| a.3. Influencia del medio en la velocidad de<br>hidrólisis .....                      | 13          |
| a.4. Influencia de la concentración de urea<br>sobre la velocidad de hidrólisis ..... | 17          |
| b) Curvas pH/tiempo de la precipitación.....  | 21          |
| 2.5.2. Temperatura .....  | 28          |
| 2.5.3. Concentración de hierro .....  | 28          |
| 2.5.4. Naturaleza del anión .....   | 29          |

|   | <u>Paq.</u> |
|---|-------------|
| 3. <u>Los precipitados</u> .....                        | 35          |
| 3.1. Técnicas utilizadas .....                          | 36          |
| 3.1.1. Termogravimetría .....                           | 36          |
| 3.1.2. Análisis térmico diferencial .....               | 39          |
| 3.1.3. Calorimetría diferencial de barrido .....        | 42          |
| 3.1.4. Espectroscopía infrarroja .....                  | 44          |
| 3.1.5. Roentgenometría .....                            | 45          |
| 3.1.6. Microscopía electrónica .....                    | 49          |
| 3.1.7. Espectroscopía Mössbauer .....                   | 50-I        |
| 3.2. Caracterización de los precipitados .....          | 51          |
| 4. <u>Análisis de los óxidos férricos hidratados</u> .. | 60          |
| 4.1. <u>La Goetita</u> .....                            | 70          |
| 4.1.1. Análisis químico de los precipitados .....       | 71          |
| 4.1.2. Estructura cristalina .....                      | 76          |
| 4.1.3. Grado de cristalinidad relativo .....            | 84          |
| 4.1.4. Morfología .....                                 | 85          |
| 4.1.5. Espectroscopía Infrarroja .....                  | 89          |
| 4.1.6. Estudio Termoanalítico .....                     | 103         |
| 4.1.6.1. Termogravimetría .....                         | 103         |
| 4.1.6.2. Análisis térmico diferencial .....             | 103         |

|  | <u>Pag.</u> |
|--|-------------|
| - Curva ATD de la muestra 1A.....                          | 121         |
| - Curva ATD de la muestra 2A .....                         | 123         |
| - Estudios de IR, RX y ME de la muestra 2A<br>calcinada a: |             |
| 200°C .....  | 123         |
| 300°C .....  | 124         |
| 700°C .....  | 124         |
| - Curva ATD de las muestras 3A y 4A .....                  | 138         |
| - Curva ATD de la muestra 5A .....                         | 140         |
| - Estudios de IR, RX y ME de la muestra 5A<br>calcinada a: |             |
| 200°C .....  | 140         |
| 300°C .....  | 141         |
| 700°C .....  | 141         |
| - Curvas ATD de las muestras 6A y 7A .....                 | 142         |
| 4.1.7. Calores de deshidroxilación .....                   | 151         |
| 4.2. <u>La Akaganeíta</u> .....                            | 156         |
| 4.2.1. Análisis químico de los precipitados ...            | 160         |
| 4.2.2. Estructura cristalina .....                         | 164         |
| 4.2.3. Evolución cristalina de los precipitados.           | 172         |
| 4.2.4. Morfología .....                                    | 174         |
| 4.2.5. Espectroscopía Infrarroja .....                     | 182         |

|   | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| 4.2.6. Estudio Termoanalítico .....   | 193         |
| 4.2.6.1. Termogravimetría .....   | 193         |
| 4.2.6.2. Análisis térmico diferencial .....   | 209         |
| - Curva ATD de la muestra 1B .....  | 209         |
| - Estudios por IR, RX y EM de la muestra<br>1B calcinada a:                         |             |
| 235°C .....   | 209         |
| 255°C .....   | 210         |
| 700°C .....   | 211         |
| - Curva ATD de la muestra 2B .....  | 221         |
| - Estudios por IR, RX, EM y ME de la<br>muestra 2B calcinada a:                     |             |
| 220°C .....   | 221         |
| 290°C .....   | 222         |
| 290°C y 72 horas en humedad.  | 223         |
| 300°C .....   | 225         |
| 550°C .....   | 227         |
| 700°C .....   | 229         |
| 925°C .....   | 229         |
| - Curva ATD de la muestra 3B .....  | 255         |
| - Curva ATD de la muestra 4B .....  | 257         |
| - Estudios por IR y RX de la muestra 4B<br>calcinada a : 230, 300, 375 y 600°C .... | 257         |
| - Curva ATD de la muestra 5B .....  | 262         |
| 5. <u>Conclusiones</u> .....  | 264         |
| 6. <u>Bibliografía</u> .....  | 269         |

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

Los óxidos e hidróxidos de hierro son muy abundantes en la naturaleza, siendo muy grande su importancia edafológica y mineralógica. Tienen también un gran interés industrial por su aplicación como: pigmentos, catalizadores, en la obtención de espinelas, para la fabricación de refractarios, en alta y superalta frecuencia, ferro y paramagnetismo, radar electroacústico, modernas técnicas de computadoras, etc. (\*) No es pues sorprendente que hayan sido y sigan siendo objeto de muchos estudios, llevados a cabo tanto sobre muestras naturales como sobre productos sintéticos, con el fin de perfeccionar el conocimiento de su naturaleza y propiedades (1) (2) (3) (4) (5).

El hidróxido de hierro,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , parece no existir. El gel que algunos autores llaman "hidróxido" se encuentra, a veces en la naturaleza, habiendo sido descrito entre otros autores por Kurnakov y Rode (6) y Mackenzie (7), aunque la mayor parte de los conocimientos que de él se tienen, sobre sus condiciones de formación, estabilidad etc. hayan sido obtenidos por el estudio de muestras sintéticas. Actualmente se admite de modo general que dicho gel es la variedad amorfa del óxido férrico hidratado  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , del que se conocen princi-

---

(\*) Ultimamente, dos nuevas aplicaciones de estos compuestos han venido a añadirse a esta lista. Así las propiedades magnéticas del óxido férrico hidratado de tamaño de partícula  $\sim 0,7\mu$  en suspensión en soluciones de dextrosa, e inyectados a pacientes de cancer, han servido para la destrucción selectiva de células cancerosas.

El caracter coloidal de estas partículas se ha utilizado con éxito en la purificación de las aguas del Rin.



palmente cuatro variedades cristalinas: la goetita ( $\alpha$ -FeOOH), la akaganeita ( $\beta$ -FeOOH), la lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) y la  $\delta$ -FeOOH que no tiene asignado todavía ningún nombre, todas ellas son pues oxihidróxidos de hierro. Recientemente (8) se ha sintetizado un nuevo óxido férrico hidratado,  $\epsilon$ -FeOOH, estable a altas temperaturas.

De estas variedades cristalinas, la goetita es la que se encuentra normalmente en la naturaleza, siendo uno de los componentes inorgánicos controladores de la textura y fertilidad de los suelos.

Es también componente principal de los productos de corrosión de las aleaciones de base hierro. Tiene mucha importancia en la fabricación de absorbentes, y sus propiedades superparamagnéticas le hacen apto para la obtención del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usado en la fabricación de cintas magnéticas.

La mayoría de los conocimientos que se tienen sobre la akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) provienen del estudio de muestras sintéticas, pues como producto natural ha sido raramente observado en la naturaleza: Van Schuylenborgh y Sanger (9) y Mackay (10) lo han encontrado en algunas limonitas, Van Tassel (11) y Chandy (12) junto con la goetita.

Se encuentra, ocasionalmente, entre los productos de la corrosión de hierros y aceros en soluciones acuosas. Presenta propiedades de intercambiador iónico, y a sus propiedades magnéticas debe principalmente su interés industrial.

La lepidocrocita,  $\gamma$  - FeOOH, es el más raro de las dos formas de óxido férrico hidratado que se encuentran en la naturaleza. De la otra, la  $\alpha$ , ya hemos hablado someramente.

Es el constituyente principal de la herrumbre a la temperatura ambiente; se emplea también en la fabricación de absorbentes.

El  $\delta$  - FeOOH no es conocido hasta la fecha como producto natural. Es altamente magnético y fué descrito en 1939 por primera vez por Glemser y Gwinner (13) como " $\delta$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>".

Recientes investigaciones estructurales han establecido que se trata de un monohidrato de fórmula FeOOH.

Debido a la dificultad de disponer de cristales puros suficientemente delgados para su examen al microscopio electrónico y la probabilidad de obtener solamente láminas agrietadas o de producir distorsiones por efecto de la molienda, se ha hecho necesario recurrir, casi siempre a la preparación de muestras en el laboratorio. Hay que tener mucho cuidado si se quieren emplear estas muestras sintéticas como referencia, de asegurarse de que cada preparación está formada verdaderamente de una sola variedad cristalina.

Se han descrito muy variados métodos de preparación de los óxidos de hierro hidratados: p. ej. precipitación de soluciones de cloruros, nitratos, fluoruros o sulfatos férricos con hidróxidos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos

(14) (15) (16) y (17). En algunos casos con posterior envejecimiento del gel obtenido, a tiempos, pH y temperaturas diversas (18) (19) (20) y (21).

Se han estudiado también la influencia de muy variados aniones orgánicos sobre la cristalización de los geles (22) y (23).

Por hidrólisis en caliente de soluciones férricas, clorhídricas o fluorhídricas generalmente (24) y (25).

Son también bastante frecuentes los métodos de oxidación de compuestos ferrosos: hidróxidos, cloruros, carbonatos o sulfatos (26) (27) (28) (29) (30) y (31).

El enorme interés de estos compuestos nos ha empujado a llevar a cabo un estudio de la composición estructura y comportamiento térmico de óxidos hidratados de hierro sintetizados por nosotros.

Hemos partido de soluciones clorhídricas y sulfúricas de Fe (III). En cuanto al modo de preparación, nos ha parecido más interesante seguir la técnica de la precipitación homogénea, por las indudables ventajas que presenta al proporcionar precipitados de cristales más grandes y mejor formados que los obtenidos por la precipitación directa. Siendo también mucho menores los fenómenos de coprecipitación, se puede esperar un alto grado de pureza en las muestras así obtenidas.

La exposición de nuestro trabajo la dividiremos en dos partes. La primera se referirá al estudio de la precipitación y los factores que influyen sobre ella, la segunda tratará sobre la caracterización de los precipitados obtenidos.

PRIMERA PARTE

1.- PRECIPITACION

La precipitación del catión  $\text{Fe}^{3+}$  la hemos llevado a cabo empleando como reactivo precipitante la urea, cuya hidrólisis en medio ácido proporciona unas condiciones óptimas para la precipitación homogénea de dicho catión.

La urea, como reactivo precipitante dentro del campo de la precipitación homogénea, ha sido estudiada y empleada con éxito, desde que se vió la necesidad de usar reactivos que se generasen o descompusieran en toda la masa de la solución, con el fin de disponer de unas condiciones óptimas de precipitación, y obtener precipitados de la mayor pureza.

Así, se puede decir que el nacimiento de la precipitación homogénea, iniciada prácticamente en 1937 con los trabajos de Willard y Tang sobre la precipitación del oxalato de calcio (32) va acompañada del empleo de la urea.

Sin embargo aunque Willard y Tang (33) la usaron hace ya casi treinta años como agente hidrolítico productor de los

iones  $\text{OH}^-$  necesarios para la precipitación del Al, Ti, y Zr, casi no ha sido empleada para precipitar el hierro.

Que sepamos, excepto unos someros estudios de los precipitados obtenidos de una solución de nitrato férrico (34) y de cloruro férrico, en presencia de N,N - dihidroxi-etilglicina (35), o como método de separación del hierro como formato básico de otros cationes ( Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg, Ca y Ba ) (36), sólo se ha patentado recientemente, como medio de obtención de pigmentos de  $\beta$  -  $\text{FeOOH}$  (37) (38) por las firmas Badische Anilin & Soda, Matsushita, electric industrial Co. Ltd, y por la Phillip Petroleum, (39) para la obtención de precipitados floculentos que sirvan para taponar poros, pero sin que en estos trabajos aparezca un estudio profundo de la precipitación.

De su empleo para la precipitación del  $\alpha$  -  $\text{FeOOH}$  no hemos encontrado en general antecedentes.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactivos utilizados:

- Hierro metálico, en hilos de 0,2 mm de diámetro.
- Acido clorhídrico, de la casa Merck.
- Acido sulfúrico de la casa Merck.
- Urea, de la casa Carlo Erba.

### 2.2. Aparatos utilizados:

- PHmetro de la casa Metrohm AG CH 9100 Herissau, modelo E 516, Titriskop.
- Electrodo combinado de la casa Metrohm AG 9100.

### 2.3. Soluciones férricas empleadas:

Se han preparado soluciones de hierro, en ácido clorhídrico y en sulfúrico, de tres concentraciones diferentes: 0,2-gr., 1,0 gr., 2,0 gr. por litro, osea  $3,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-2}$  y  $3,6 \cdot 10^{-2} M$ .

### 2.4. Preparación de las soluciones:

Una vez pesado el hilo de hierro, se disuelve a ebullición en las soluciones ácidas. Para la total oxidación del posible  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  se emplea agua oxigenada de facil eliminación "

por simple ebullición.

Dado que el pH de comienzo de precipitación, como luego veremos, es bajo: 1,5 es el valor mínimo, ha resultado necesario ajustar las soluciones a un pH lo suficientemente bajo, como para que al añadir la solución precipitante no se produzca una precipitación inmediata, por eso, todas las soluciones de hierro se han ajustado a un pH 0,7 medido a la temperatura ambiente.

## 2.5. Variables de la precipitación estudiadas:

La precipitación del hierro se ha seguido por las correspondientes curvas pH / tiempo.

Para ser empleadas como término de comparación se han obtenido también las curvas pH / tiempo de hidrólisis de la urea en medio clorhídrico y sulfúrico, en condiciones análogas a las de las curvas de precipitación.

Las variables estudiadas han sido: 1) Concentración de urea, 2) Temperatura 3) Concentración de hierro y 4) Naturaleza del anión.

### 2.5.1. Concentración de urea:

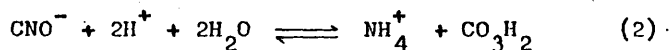
Este apartado constará de dos partes: a) curvas pH / t. de hidrólisis y b) curvas pH / t. de precipitación.

#### a) Curvas pH / tiempo de hidrólisis:





En medio ácido, la reacción del ión cianato con los protones del medio determinaría la formación del ácido carbónico y amonio:



Las anteriores ecuaciones han sido confirmadas por el análisis de los iones cianato y amonio.

Se ha establecido también que la segunda reacción es completa a la temperatura ambiente, si la solución ácida es lo bastante concentrada.

Un estudio de la influencia de la concentración de ácido sulfúrico sobre la formación de iones amonio, indica que, a concentraciones de ácido superiores a 0,02M. todo el cianato está cuantitativamente convertido en amonio.

Las concentraciones molares de urea empleadas por nosotros han sido: 0,33; 0,74; 1,3; 2,2; 5,0 y 8,3 respectivamente. Ahora bien, si hay una sobresaturación de urea, caso de las concentraciones 8,3 y 5,0 M., la descomposición no es igual en toda la masa de la solución, lo que hace que el pH no se mantenga homogéneo. Por el contrario, si la concentración de urea es demasiado baja, 0,33 M. p. ej. la adición de la urea apenas produce variación del pH.

En definitiva se ha decidido hacer el estudio con las concentraciones molares siguientes: 0,74; 1,3 y 2,2.

Hemos empezado estudiando la hidrólisis de la urea a la temperatura de ebullición, ( la velocidad de hidrólisis de

la urea es demasiado lenta a temperaturas inferiores a 90°C) en los medios ácidos escogidos, clorhídrico y sulfúrico, obteniéndose por primera vez, sus curvas pH/tiempo respectivas.

Como la temperatura tiene una influencia decisiva en la velocidad de descomposición de la urea, es muy importante que ésta sea la misma en toda la solución, para que la urea se descomponga homogéneamente en toda la masa y que el pH sea uniforme. Con tal objeto se ha operado del modo siguiente: en un matraz de dos bocas de 100 ml. de capacidad se ponen 50 ml. de la solución de pH 0,7 y la solución precipitante.

En una de las bocas se coloca el termómetro y el electrodo (combinado y para operar a temperaturas elevadas) y en la otra un refrigerante. Es indispensable operar con calentamiento a reflujo, pues de otro modo por efecto de la elevada temperatura y de la larga duración de la hidrólisis, la solución se evapora en gran parte. Se calienta con agitación empleando un agitador magnético con calentamiento termostático Rüromay y un baño de aceite de silicona. La velocidad de agitación ha sido siempre la misma.

Las figuras I y II, representan las curvas pH/tiempo para las tres concentraciones molares de urea seleccionadas, en medio clorhídrico y sulfúrico respectivamente.

Las curvas de ambos medios se asemejan bastante. Presentan un primer tramo muy largo, en el que el pH aumenta muy lentamente; después se produce una subida brusca del mismo (tramo de la curva prácticamente vertical) y, por último un tercer tramo casi horizontal, en el que el pH apenas varía.

a.1) Medio Clorhídrico:

En las curvas de la fig. I de medio clorhídrico, el primer tramo dura, para las tres concentraciones de urea, unos 50 minutos, y en este tiempo el pH pasa de 0,9 a 1,4. A partir de este momento comienza un aumento rápido del pH, más rápido cuanto mayor es la concentración de urea, aunque sin grandes diferencias entre las tres curvas, pues están dentro del margen de error experimental. Este salto de pH, del orden de 5 unidades, se produce en unos 12 a 15 minutos. El pH después del salto no sobrepasa las 6 unidades. Es más elevado cuanto mayor es la concentración de urea, oscilando entre 5,5 para la concentración 0,74 M. y 6 para la 2,2 M.

a.2) Medio sulfúrico:

En las tres curvas de medio sulfúrico, fig. II, el primer tramo, común para las mismas tres concentraciones de urea, dura unos 52 min., pasando el pH en este tiempo de 0,9 a 1,4. A partir de este momento las tres curvas forman un abanico en el que la correspondiente a la concentración 2,2 M. tiene una forma muy parecida a las de medio clorhídrico y que alcanza el pH 6 final en unos 90 min., contados desde el comienzo del calentamiento. El tiempo necesario para este mismo proceso en el medio clorhídrico ha sido de 82 min. Para las otras dos concentraciones inferiores, el aumento del pH es más lento, especialmente para la 0,74 M. que ha necesitado más de 2 horas para alcanzar un pH de 5,2. Este mismo pH, su equivalente en medio clorhídrico lo alcanza en 77 min.

a.3) Influencia del medio en la velocidad de hidrólisis:

De la observación de las fig. I y II, resulta que la velocidad de hidrólisis en medio clorhídrico no parece estar afectada por la concentración de la urea, pues es prácticamente la misma para cualquiera de las tres concentraciones estudiadas.

En el caso del medio sulfúrico esto no se cumple. La velocidad de hidrólisis de la urea es mayor al aumentar la concentración de la misma. Así, para alcanzar un pH de 3,5, se han necesitado 80 min. con la concentración 2,2 M. y 90 y 120 min. para las concentraciones 1,3 y 0,74 M. respectivamente.

Dado que la concentración de protones es la misma en todas las soluciones tanto clorhídricas como sulfúricas (ya dijimos anteriormente que se comenzaba la hidrólisis a un pH de 0,7 medido a la temperatura ambiente, para tener las mismas condiciones iniciales que en las soluciones férricas), no puede atribuirse a la acidez éste distinto comportamiento de ambos medios.

Queda justificado sin embargo, si se tiene en cuenta el distinto grado de disociación de estos ácidos. En la fig. III se han reproducido conjuntamente las curvas de hidrólisis para la concentración de urea 2,2 M. en medio clorhídrico y sulfúrico. Y se ha añadido también la curva obtenida en las mismas condiciones en medio fosfórico. Se puede apreciar una mayor lentitud en la hidrólisis de la urea al pasar del clorhídrico, total

FIG. I

CURVAS pH/T. DE LA HIDROLISIS DE LA UREA A EBULLICION EN MEDIO CIH

A conc. de urea 2,2 M  
B " " 1,5  
C " " 0,74

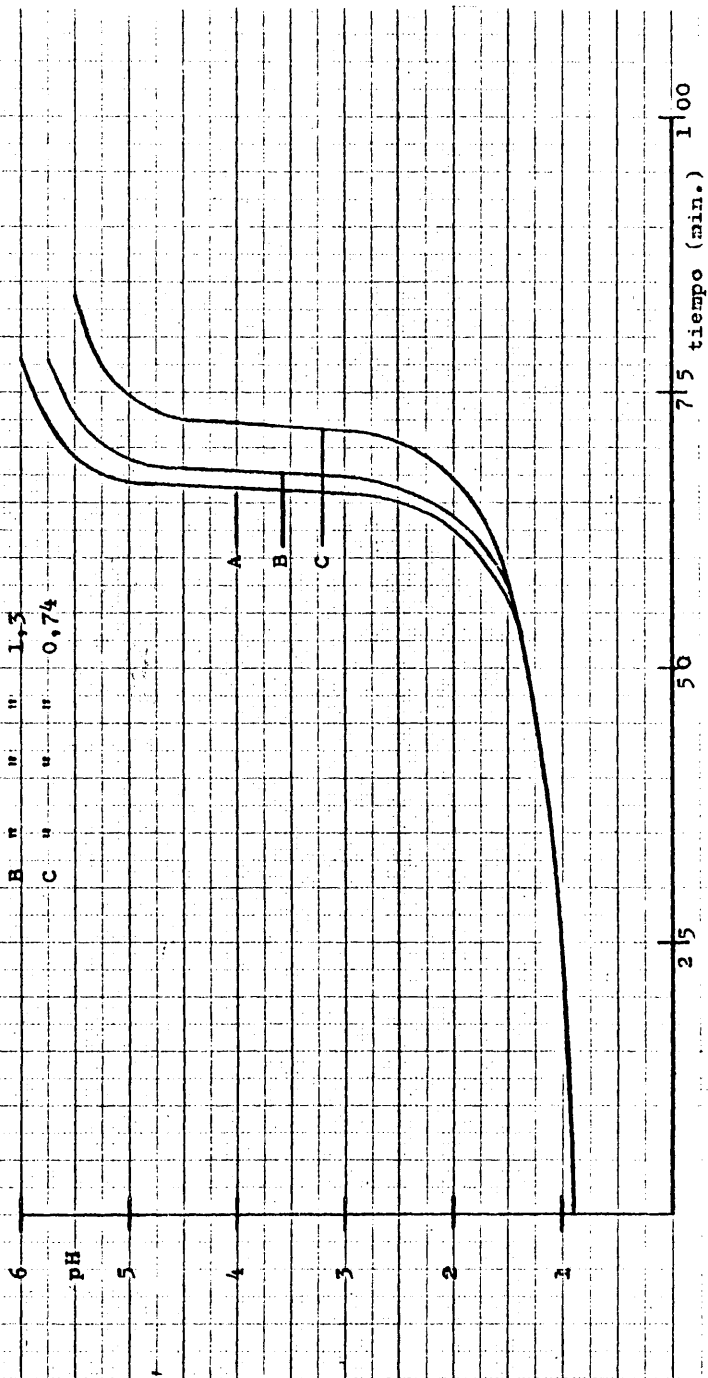


Fig. II

CURVAS p.H.T. DE LA HIDROLISIS DE LA UREA EN MEDIO SULFURICO

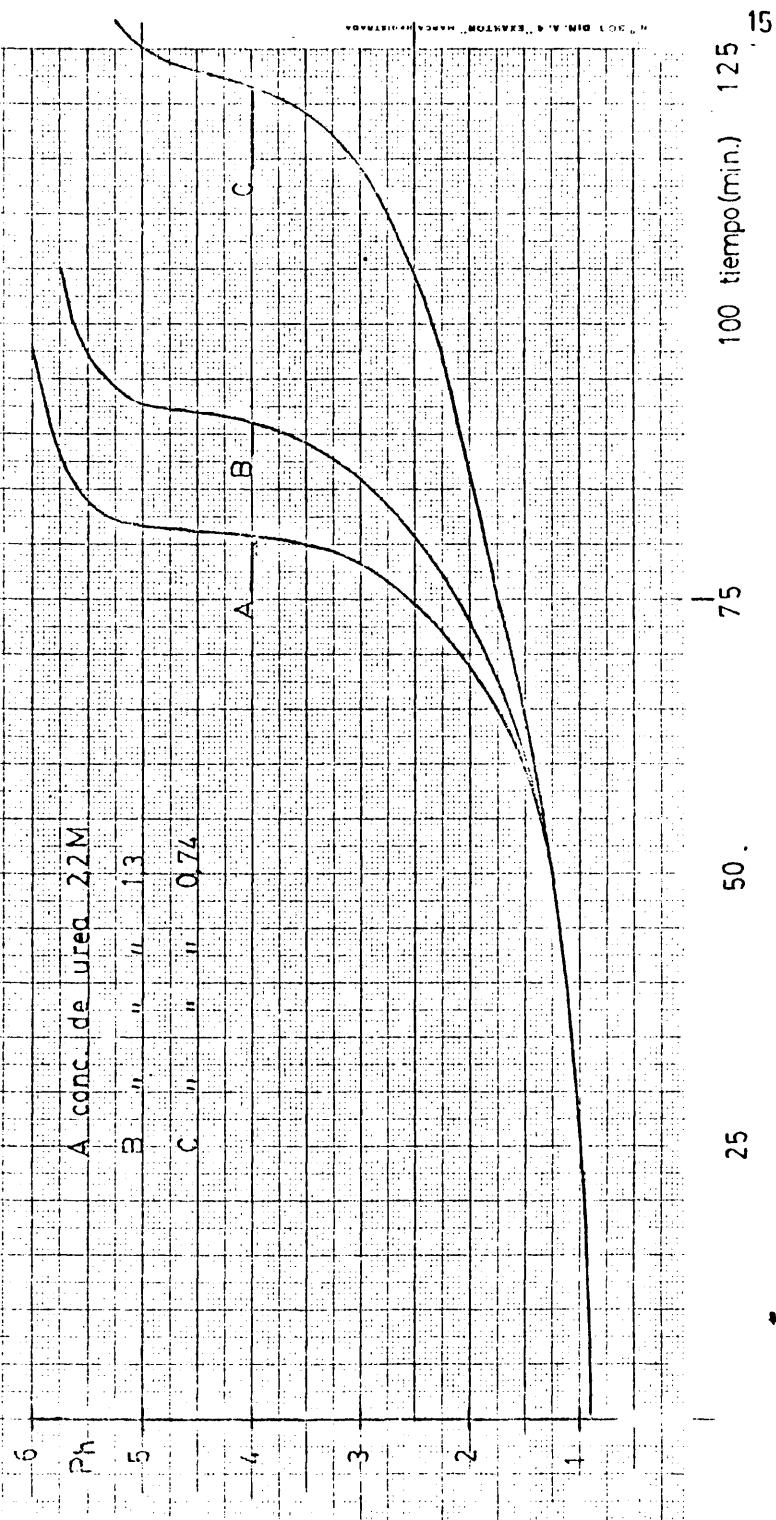
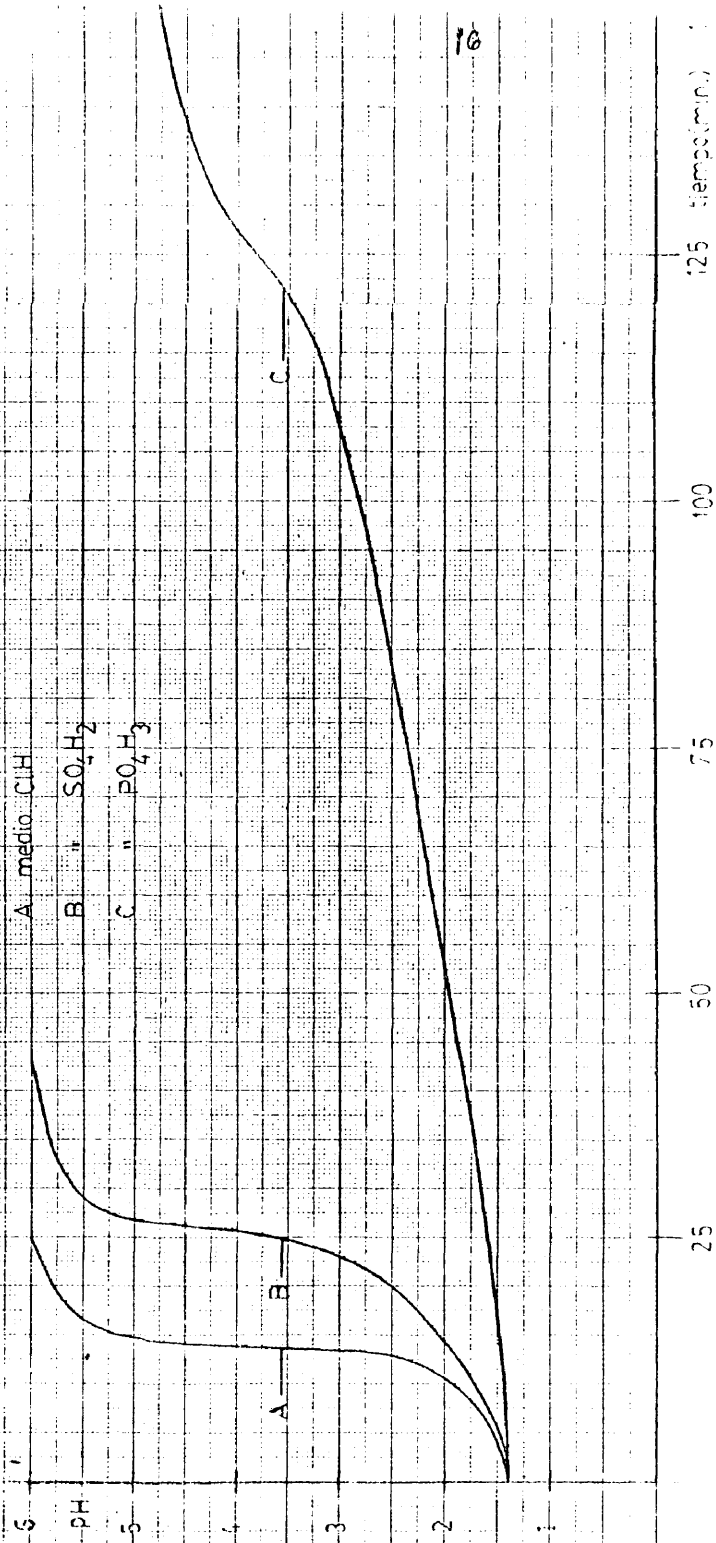


Fig. III

CURVAS pH/T DE HIDROLISIS DE UREA 2.2M A EBULLICION



mente disociado, al sulfúrico, con una segunda disociación del orden de  $10^{-2}$ .

La velocidad de hidrólisis es mucho menor aún en medio fosfórico, ácido cuyas constantes de disociación son respectivamente:  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$  y  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ . Por eso, las concentraciones iniciales de clorhídrico y sulfúrico han tenido que ser del orden de 0,2 M. para alcanzar el pH 0,7, mientras que la de fosfórico ha llegado a 1,8 M.

a.4) Influencia de la concentración de urea en la velocidad de hidrólisis:

Ya hemos indicado más arriba, que en medio clorhídrico, la velocidad de hidrólisis es prácticamente la misma con las tres concentraciones de urea empleadas, mientras que, en medio sulfúrico, se produce un incremento sensible de la velocidad de hidrólisis al aumentar la concentración de urea.

Para explicar estos fenómenos, se podría pensar en la influencia de las distintas fuerzas iónicas de las soluciones, pero, como vamos a ver, aunque hay diferencias, éstas no explican adecuadamente los resultados experimentales.

Los cálculos de las fuerzas iónicas se han hecho considerando que los iones presentes en solución son los siguientes:  $H^+$ ,  $CNO^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ , ó  $SO_4^{=}$  y  $SO_4H^-$ , según el medio.

Dado que la urea es muy soluble en agua y que su constante de disociación es 0,794, las concentraciones de los iones



cianato y amonio, iguales entre sí, serán; 0,44 M., 0,69 M. y 0,97 M., respectivamente para las concentraciones de urea; 0,74, 1,3 y 2,2 M.

La concentración de protones viene establecida por el pH 0,7 de las soluciones, de modo que, como el clorhídrico es un ácido totalmente disociado, la concentración de cloruros y protones será idéntica, e igual a 0,2 M.

En el caso del sulfúrico, cuya segunda disociación tiene una  $K = 1,2 \cdot 10^{-2}$ , la concentración de protones es 0,24 M. la de iones bisulfato 0,15 M. y 0,044 M. la de sulfatos.

Pues bien, los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA I

Fuerza iónica de las soluciones de urea.

| <u>Concentración de la solución de urea.</u> | 0,74 M. | 1,3 M. | 2,2 M. |
|--|---------|--------|--------|
| <u>Fuerza iónica en medio clorhídrico.</u>   | 0,64    | 0,89   | 1,2    |
| <u>Fuerza iónica en medio sulfúrico.</u>     | 0,73    | 0,98   | 1,3    |

En medio clorhídrico, vemos que, a pesar de existir,

naturalmente un aumento sensible de las fuerzas iónicas con la concentración de urea, sin embargo las curvas pH/tiempo de la fig. I, indican prácticamente una misma velocidad de hidrólisis en los tres casos.

En medio sulfúrico también el aumento de la concentración de urea se traduce en un aumento de la fuerza iónica de la solución.

Pero si comparamos un medio con otro, se ve que aunque los valores de la fuerza iónica en medio sulfúrico son siempre, como cabía esperar, ligeramente mayores que los de medio clorhídrico, sin embargo, las diferencias entre ambos medios, para la misma concentración no parecen suficientes para explicar las diferencias observadas en sus respectivas velocidades de hidrólisis.

De la observación de la tabla I resulta claramente que, en las distintas fuerzas iónicas de las soluciones, no se encuentra la justificación de la influencia de la concentración de la urea en la velocidad de hidrólisis.

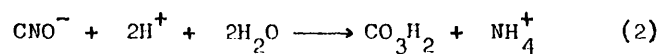
Por otra parte, los valores tan elevados de todas estas fuerzas iónicas, hacen imposible el cálculo teórico de los coeficientes de actividad de los distintos iones presentes en las soluciones.

De nuevo la explicación se encuentra en la distinta naturaleza de ambos medios.

Como veremos más adelante, las concentraciones de

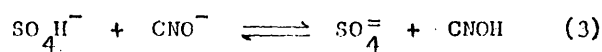
urea estudiadas son superiores a la cantidad estequiométrica necesaria para su hidrólisis ácida.

En medio clorhídrico, ácido totalmente disociado, en los tres casos, la reacción:

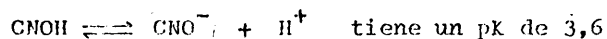


se produce, desde el comienzo del calentamiento, en presencia de un exceso de iones  $\text{CNO}^-$ , lo que explica que no haya diferencias en las velocidades de hidrólisis respectivas.

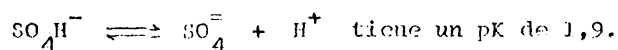
Sin embargo, en medio sulfúrico, ácido con dos disociaciones, simultáneamente a la reacción (2), se producirá el equilibrio siguiente:



desplazado hacia la derecha porque el equilibrio:



mientras que el equilibrio:



Este bloqueo de un determinado número de iones  $\text{CNO}^-$  en equilibrio con los iones sulfato y bisulfato, representa una disminución de los iones cyanatos capaces de reaccionar con los protones del medio según la reacción (2). Y este fe-



nómeno tiene un efecto mucho mayor en el caso de la concentración de urea 0,74 M. que en de 1,3 y 2,2 M.

Este mismo fenómeno explica el hecho, constatado experimentalmente, de que la velocidad de hidrólisis en medio sulfúrico para la concentración de urea 2,2 M. no difiera prácticamente de las velocidades de hidrólisis en medio clorhídrico.

En la fig. IV hemos representado las tres curvas de hidrólisis, del medio clorhídrico en trazo discontinuo y la de sulfúrico en trazo continuo. Esta última queda intercalada en las otras tres. La razón está en que al ser tan grande el exceso de urea sobre el valor estequiométrico, el porcentaje de iones cianatos bloqueados por el equilibrio (3) es despreciable frente al total de los cianatos disponibles para la reacción directa (2).

#### b) Curvas pH/tiempo de la precipitación.

Para los estudios de las curvas pH/tiempo de precipitación se ha partido de 50 ml. de solución férrica de pH 0,7. Como ya sabemos, son las mismas condiciones de partida que las de las soluciones ácidas de urea. También la forma de operar ha sido la misma.

Estas curvas pH/t. de precipitación del hierro, tanto de las soluciones clorhídricas como las sulfúricas, son muy parecidas a las correspondientes de hidrólisis ácida de la u-

rea.

En la fig. V hemos representado conjuntamente las curvas pH/t. de hidrólisis de la urea, y de precipitación obtenidas para una solución clorhídrica de hierro  $1,8 \cdot 10^{-2}$  M. que ha sido precipitado a ebullición con urea, respectivamente; 0,74 M. 1,3 M y 2,2 M.

Las curvas son prácticamente iguales que las de hidrólisis de la urea, pero ligeramente desplazadas a lo largo de la abscisa. Es decir la subida del pH, es más lenta a partir del comienzo de la precipitación, lo que se explica por tener lugar, simultáneamente, dos reacciones diferentes: una, la reacción (2) estudiada anteriormente; otra, la reacción de formación del precipitado de óxido férrico hidratado.

El comienzo de la precipitación se pone de manifiesto, por la aparición de un punto de inflexión en la curva, que no existe en las curvas de hidrólisis de la urea.

Si comparamos entre sí los pH de comienzo de la precipitación, encontramos que dichos pH aumentan ligeramente al aumentar la concentración de urea, pero se mantienen en el entorno de dos, que es el pH teórico de comienzo de la precipitación de una disolución férrica  $10^{-2}$  M.

Los tiempos transcurridos desde el comienzo del calentamiento de la solución, hasta alcanzar el pH de precipitación, son prácticamente los mismos que los transcurridos en la hidrólisis de la urea para alcanzar esos mismos pH. (v. tabla II).

Todo lo dicho anteriormente es válido para las curvas pH/t. de precipitación semejantes, obtenidas en medio sulfúrico (v. fig. VI y tabla II).

FIG. IV

CURVAS pH/T DE LA HIDROLISIS DE LA UREA A EBULLICION --- MEDIO CIH

--- MEDIO  $SO_4H_2$

|               | A    | B   | C    | D   |
|---------------|------|-----|------|-----|
| Conc. de urea | 2,2M | 1,3 | 0,74 | 2,2 |

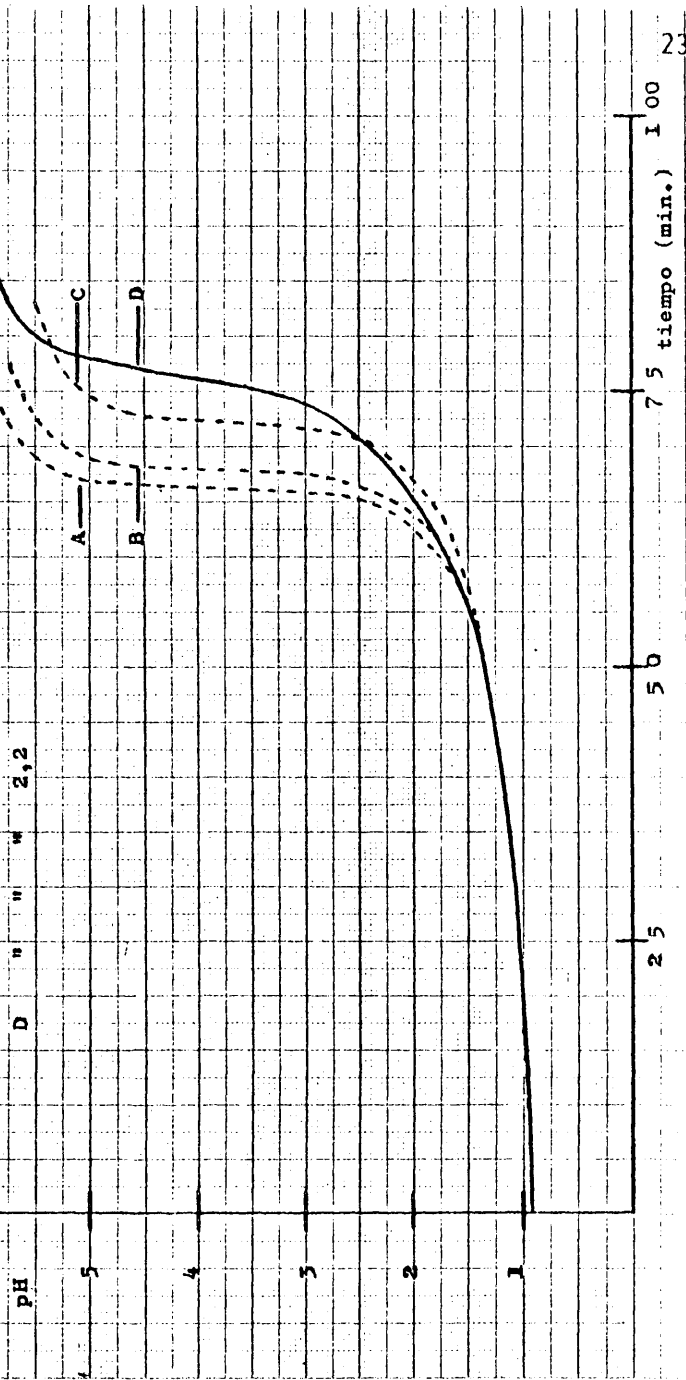


FIG. V

CURVAS pH/t DE LA HIDROLISIS DE LA UREA EN MEDIO CIH A EBULLICION

-- SIN HIERRO    — CON HIERRO,  $1,8 \cdot 10^{-2} M$

A. conc. de urea 2,2 M    B. conc. de ureal,  $3M$     C. conc. de urea  $0,74 M$

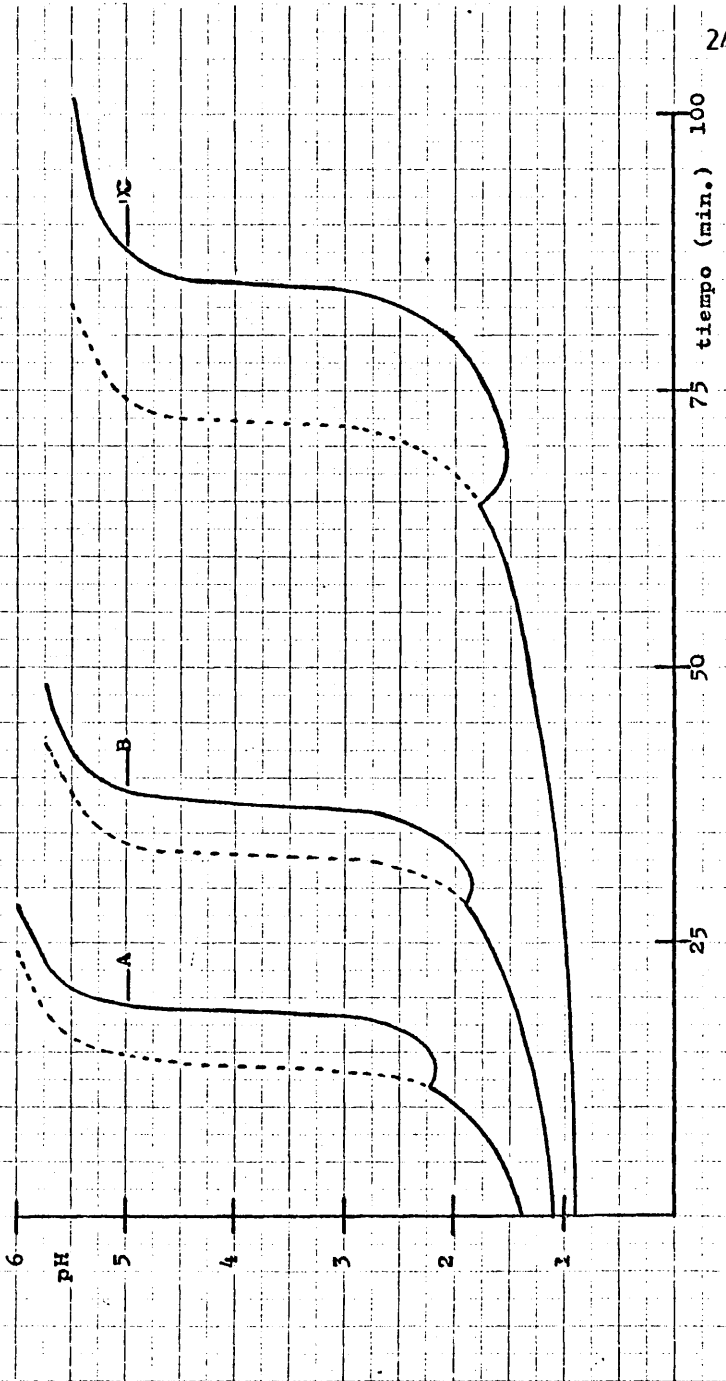




Fig. VI

CURVAS pH/T DE HIDROLISIS DE UREA EN MEDIO  $\text{SO}_4\text{H}_2$

A. EBULLICIÓN ---- sin hierro — con hierro 1.8 · 10<sup>-2</sup> M

A cont. de urea 2.2 M

B " " " 1.3 M

C " " " 0.74 M

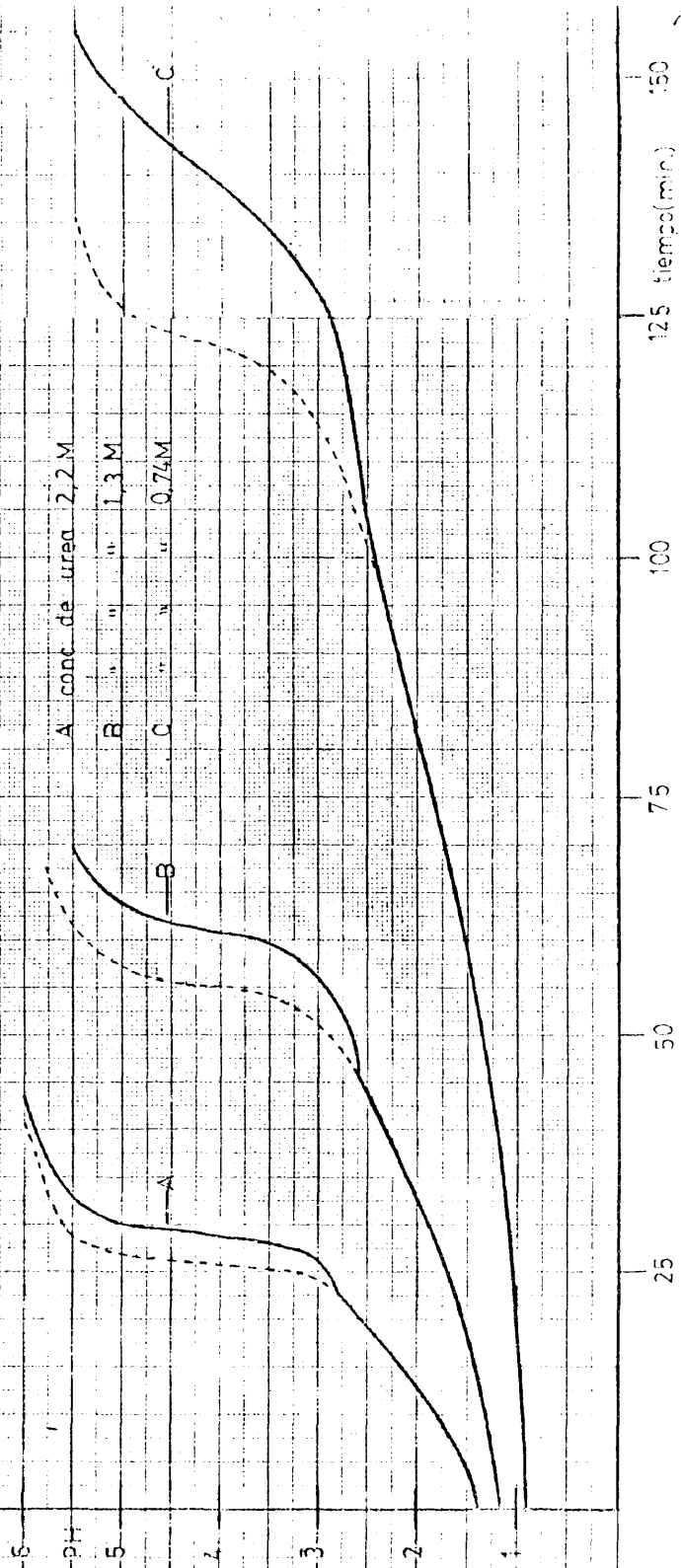


TABLA II

TIEMPOS Y PH DE COMIENZO DE PRECIPITACION DEL  $Fe^{3+}$  A EBULLICION

| Urea<br>conc. | Medio CIH<br>conc. $Fe^{3+}$ | Medio $SO_4^{2-}$<br>conc. $Fe^{3+}$ |
|---------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 2,2 M         | 3,7.10 <sup>-2</sup> M       | 3,7.10 <sup>-2</sup> M               |
|               | pH 2,00                      | 2,65                                 |
|               | tiempo 11 min.               | 23 min.                              |
|               |                              | 24 min.                              |
| 1,5 M         | 1,8.10 <sup>-2</sup> M       | 1,8.10 <sup>-2</sup> M               |
|               | pH 1,70                      | 2,42                                 |
|               | tiempo 23 min.               | 42 min.                              |
|               |                              | 45 min.                              |
| 0,74 M        | 1,8.10 <sup>-2</sup> M       | 1,8.10 <sup>-2</sup> M               |
|               | pH 1,50                      | 2,32                                 |
|               | tiempo 55 min.               | 1 h. 33 min.                         |
|               |                              | 1 h. 40 min.                         |

TABLA II (continuación)

TIEMPOS Y pH DE COMIENZO DE PRECIPITACION DEL Fe<sup>3+</sup> A 90°C

| Urea<br>conc. | Medio ClH<br>conc. Fe <sup>3+</sup> | Medio SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub><br>conc. Fe <sup>3+</sup> |
|---------------|-------------------------------------|--|
| 2,2 M         | 3,7.10 <sup>-2</sup> M              | 3,7.10 <sup>-2</sup> M   |
|               | 2,14                                | 2,73   |
|               | 29 min.                             | 1h 3 min.  |
|               | 2,30                                | 2,85   |
|               | 33 min.                             | 1h 3 min.  |
| 1,3 M         | 1,79                                | 2,51   |
|               | 1h 6 min.                           | 2h   |
|               | 2,07                                | 2,66   |
|               | 1h 12 min.                          | 2h 7 min.  |
| 0,74 M        | 1,57                                | 2,37   |
|               | 2h 6 min.                           | 4h 11 min.   |
|               | 1,90                                | 2,50   |
|               | 2h 31 min.                          | 4h 23 min.   |

### 2.5.2. Temperatura.

Se han hecho pruebas a 50, 75, 90° C y ebullición. A las dos primeras temperaturas, la hidrólisis de la urea es demasiado lenta y, por lo tanto, también la precipitación del hierro. Por esto, los estudios de la precipitación se han llevado a cabo exclusivamente a 90° C y a ebullición.

Las diferencias que se observan en los resultados obtenidos a ambas temperaturas son: una menor velocidad de hidrólisis de la urea a 90 ° C. que a ebullición (fig. VII) y una menor velocidad de precipitación del hierro, lo que determina que el punto de inflexión de la curva, indicador del comienzo de la precipitación, sea menos pronunciado en la curva a 90 ° C. que en la de ebullición (fig. VIII).

El pH de comienzo de la precipitación no varía prácticamente: p.ej. para una solución de hierro  $1,8 \cdot 10^{-2}$  M. precipitada con una solución de urea 2,2 M. es 2,80 a ebullición y 2,85 a 90 ° C. (v. tabla II).

Un estudio de los precipitados por difracción de rayos X indica que, en general, los obtenidos a la temperatura de ebullición están mejor cristalizados que los obtenidos a 90 ° C.

### 2.5.3. Concentración de hierro.

Como hemos dicho anteriormente, las concentraciones de las soluciones férricas estudiadas han sido:  $3,7 \cdot 10^{-3}$  M.

$1,8 \cdot 10^{-2}$  M. y  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M.

En la fig. IX hemos representado a título de ejemplo, las curvas pH / t. obtenidas en medio clorhídrico para las tres concentraciones de hierro. La temperatura es de 90° y la concentración de urea de 2,2 M.

Con la solución de hierro más diluida el punto de inflexión indicador del comienzo de la precipitación es inapreciable dada la gran dilución de la solución. Por esto para los estudios posteriores no se ha operado con esta concentración. Entre las otras dos curvas se observa una ligera disminución del pH para la concentración mayor. Es natural que al duplicarse la concentración de hierro, disminuya ligeramente el pH de precipitación.

#### 2.5.4. Naturaleza del anión.

La fig. X reproduce las curvas pH / t. correspondientes a la solución de hierro  $1,8 \cdot 10^{-2}$  M. precipitada a la temperatura de ebullición con urea 2,2 M. en ambos medios clorhídrico y sulfúrico.

También se ha reproducido la pareja de curvas correspondientes a la misma solución férrica, pero precipitada con solución de urea 0,74 M.

Se aprecia claramente que en las soluciones sulfúricas, el tiempo transcurrido desde el comienzo del calentamiento hasta que se inicia la precipitación es mayor que el trans

currido entre ambos puntos en medio clorhídrico. Por esto mismo, el pH de comienzo de la precipitación del hierro es más alto en medio sulfúrico que clorhídrico. En la tabla II puede apreciarse claramente que, prácticamente en todos los casos, el pH es de unas 6 ó 7 décimas más elevado en medio-sulfúrico que en clorhídrico y que el tiempo transcurrido - desde el comienzo de la experiencia al comienzo de la precipitación es aproximadamente el doble en solución sulfúrica que en clorhídrica.

En solución clorhídrica, ya hemos visto que los pH de precipitación experimentales, para las soluciones  $1,8 \cdot 10^{-2}$  M., se mantienen alrededor del pH teórico. Pero en medio - sulfúrico son más elevados, debido, probablemente, a la formación de complejos más estables que, en este caso, retardan el comienzo de la precipitación.

FIG. VII

CURVAS pH/t. DE LA HIDROLISIS DE LA UREA 2,2 M.A. 90º C. Y EBULLICION

- - - MEDIO ClH — MEDIO  $SO_4H_2$

A.- ebullición B.- ebullición C.- 90º C. D.- 90º C

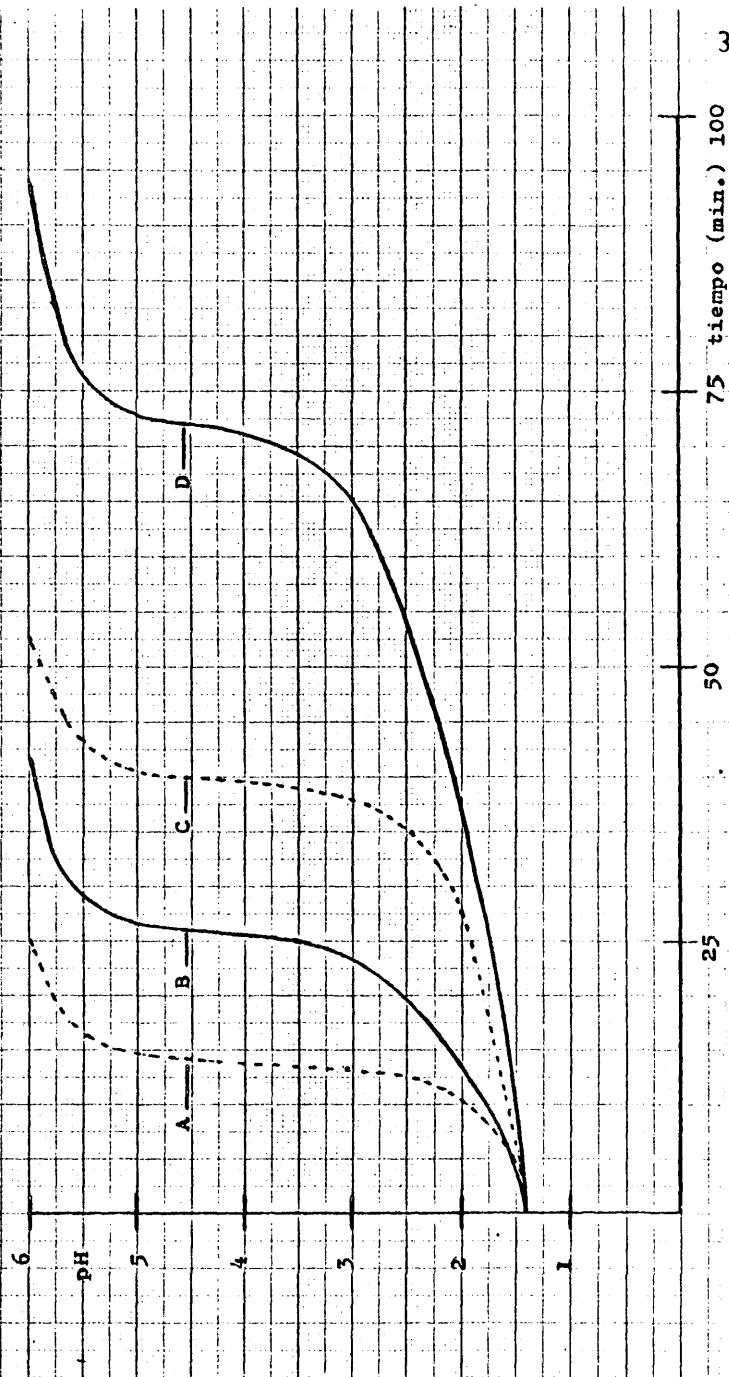


Fig. VIII

CURVAS pH/T DE PRECIPITACION DE Fe(III)  $1.8 \cdot 10^{-2} M$

--- medio  $ClH$     — medio  $SO_4H_2$     Conc. de urea  $2,2 M$

C y D    A y B    ebullición

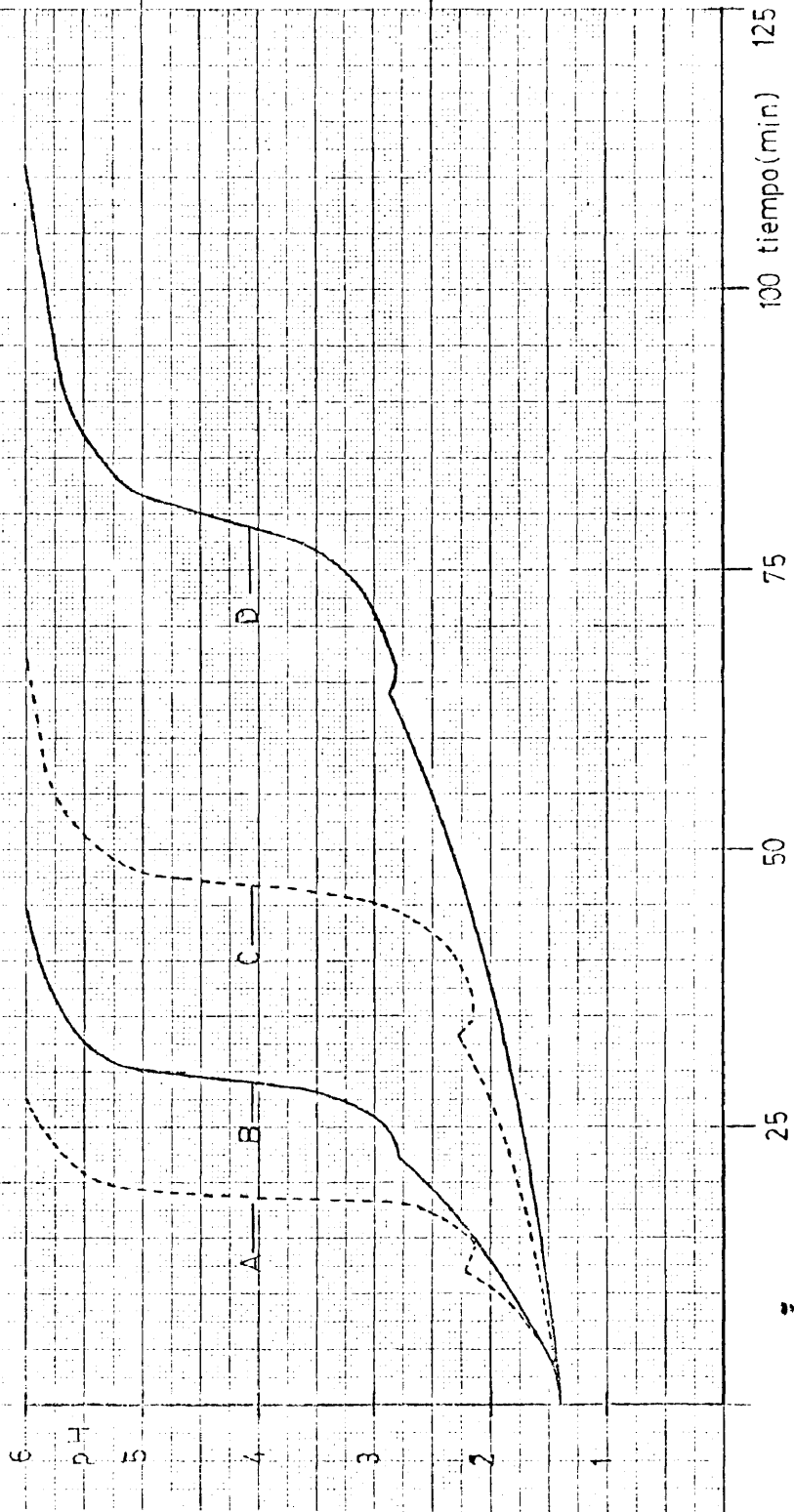




Fig. IX

CURVAS pH/T DE PRECIPITACION A 90°C CON UREA 2,2 M

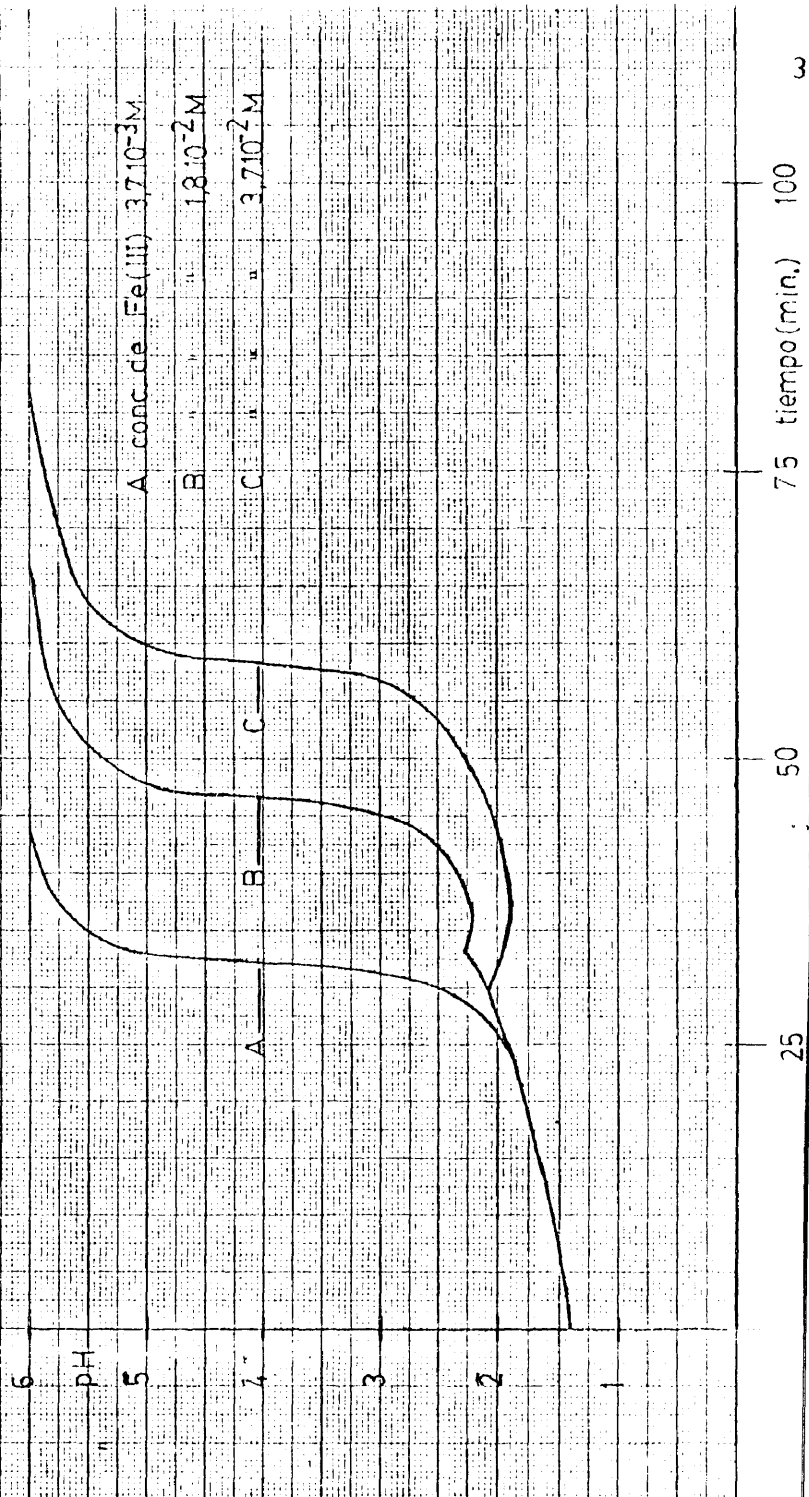


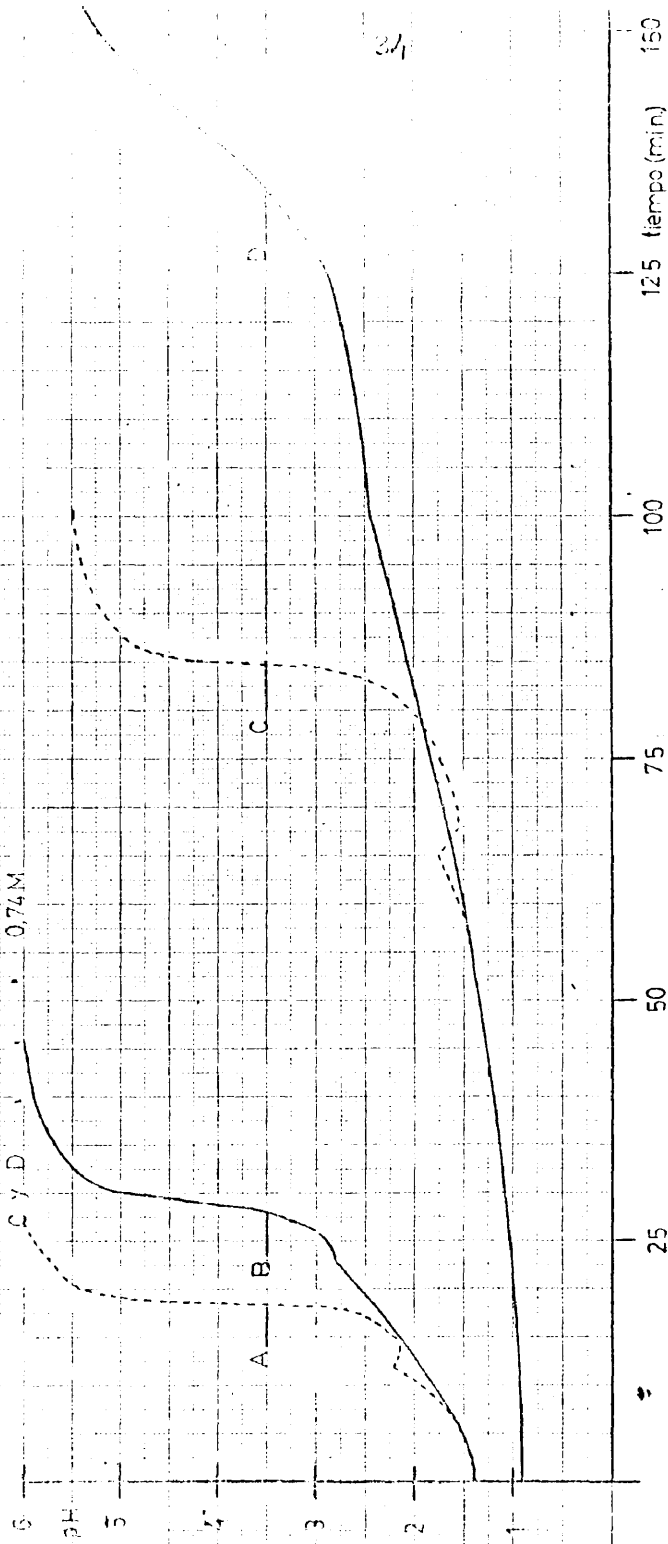
Fig. X

CURVAS pH/T. DE PRECIPITACION DE  $Fe(III)$   $1,8 \cdot 10^{-2} M$  A ERULSION

medio.  $ClH$  medio.  $SO_4H_2$

A y B conc. de urea 2,2M

C y D " " 0,74M



## SEGUNDA PARTE

### 3.- LOS PRECIPITADOS

Terminado el estudio de la precipitación homogénea del hierro en solución, vamos a pasar ahora al análisis de los precipitados, que se obtienen en cada uno de los casos considerados, señalando como influyen las variables estudiadas en la primera parte sobre las características físicas y químicas de los precipitados.

Las técnicas utilizadas en esta segunda parte de nuestro estudio han sido múltiples.

Por una parte, se ha establecido la estructura y morfología de los precipitados, respectivamente, por difracción de rayos X en polvo y microscopía electrónica.

Las técnicas termoanalíticas se han empleado en sus variantes de : termogravimetría, análisis térmico diferencial, y calorimetría diferencial de barrido.

También se han obtenido datos complementarios por espectroscopía infrarroja.

La composición de los precipitados se ha estudiado por análisis químico cuantitativo clásico.

Hacemos a continuación una descripción somera de las técnicas enumeradas.

### 3.1. Técnicas utilizadas.

#### 3.1.1. Termogravimetría

En el estudio del estado sólido interesa poder seguir la variación de determinados parámetros físicos en función de la temperatura. En termogravimetría, el parámetro, que se mide, es la variación de masa de la muestra, sometida a una velocidad constante de calentamiento o enfriamiento.

Los métodos termogravimétricos tienen su origen hacia 1915, año en que Honda construyó la primera termobalanza (49).

En 1947 se aplicó esta técnica al análisis gravimétrico inorgánico. Los trabajos del profesor Clement Duval y colaboradores (50), han servido para dar un empuje extraordinario a la gravimetría, que parecía ir cediendo el paso a otros métodos, aparentemente más rápidos, como la colorimetría, polarografía, análisis espectral etc.

Además de haber servido para revisar un millar de precipitados analíticos y fijar, en todos ellos, las temperaturas de calcinación convenientes, se han establecido, con la ayuda de las técnicas termogravimétricas, nuevos métodos gravimétricos de determinación, como por ejemplo, el que propusieron Burriel y Barcia para la determinación del

uranio (51) y rehabilitado otros, cuyo empleo había caído en desuso, al conocerse los peldaños de peso constante, - limitados por temperaturas precisas, que pesaban los precipitados, y que les hacía, por tanto, utilizables analíticamente.

No solo la química analítica se ha visto favorecida con la aplicación de las técnicas termogravimétricas; su campo de aplicación se extiende también a la química inorgánica, química orgánica, la metalurgia, y otras ramas, de más reciente incremento, tales como las macromoléculas de síntesis, etc., y, de una manera general, al estudio de todo tipo de reacciones en estado sólido, desempeñando un papel fundamental en el estudio de aquellas, - que van acompañadas de variaciones de peso. El empleo de la termobalanza permite conocer la temperatura a que dichas reacciones comienzan y la existencia de posibles fases intermedias, facilitando los termogramas el cálculo de los porcentajes de los productos de reacción.

El estudio termogravimétrico de muestras lo hemos llevado a cabo por calentamiento a temperatura creciente con velocidad aproximadamente constante (300° / h.).

#### 3.1.1.1. Aparato empleado.

La termobalanza empleada es una Chóvenard, modelo nº 93, fabricada por A.D.A.M.E.L. (6, passage Louis Philippe, Paris 11), con registro fotográfico.

Las partes esenciales de que se compone son las siguientes:

La cruz de la balanza, que en vez de apoyarse sobre una superficie plana como en las balanzas ordinarias, está sostenida por dos alambres de wolframio de 0,05mm. de diámetro. En un extremo, lleva un soporte vertical metálico, cuya extremidad superior termina en un anillo, donde se colocan los crisoles, que contienen las muestras. En el otro, un contrapeso y un pequeño espejo plano sobre el que inciden los rayos procedentes de una pequeña bombilla.

Los rayos reflejados, pasando por una abertura puntual, inciden sobre un papel fotográfico (24 x 30cm) colocado alrededor de un cilindro, que da una vuelta completa en tres horas; velocidad empleada en todas nuestras muestras, aunque tiene otra posibilidad de giro. Por encima de la abertura puntual hay una estrecha rendija que puede abrirse a voluntad y que marca sobre el termograma un trazo que corresponde a una temperatura determinada.

El calibrado en peso se hace colocando una pesa de 100 mgrs. sobre una plataforma, fija a la varilla metálica. La sensibilidad obtenida es de unos 2,3 mgrs. / mm. medida sobre el papel fotográfico revelado y seco.

Un horno vertical cilíndrico, con un tubo central de alúmina, modelo CTBUIIT, de 115 volts. que puede desplazarse verticalmente por deslizamiento entre dos cilindros metálicos, y que lleva un dispositivo de relojería conectado con un relé, que sirve para la elevación de la tempe-

ratura que se produzca de un modo regular, a razón de 150°/h. ó de 300°/h.

La temperatura máxima alcanzable por el horno es de 1250°C.

Las temperaturas de la atmósfera del horno se miden con un par platino / platino-rodio, cuya soldadura caliente, que va protegida por una funda de alúmina, se sitúa al nivel de la substancia que se calienta.

### 3.1.2. Análisis térmico diferencial.

El análisis térmico diferencial (A.T.D.) es una técnica térmica en la cual los efectos caloríficos asociados con cambios físicos y químicos se registran en función de la temperatura, o del tiempo, cuando la substancia se calienta con velocidad uniforme.

Todos los efectos caloríficos, que ocurren durante los cambios físicos ó químicos, se miden por un método diferencial. En esta técnica, la temperatura de la muestra se compara continuamente con la temperatura de un material inerte que sirve de referencia. La diferencia de temperatura se registra en función de la temperatura del horno.

Experimentalmente, esto se logra por empleo de un horno en el que se introduce un portamuestras o bloque pro-

visto de dos cámaras idénticas y colocadas simétricamente. Cada una de estas cavidades lleva asociado un termopar idéntico, que sirven para medir la diferencia de temperaturas existentes en cada momento entre la muestra estudiada y el material inerte ( $\alpha$  - alúmina). El soporte con ambos materiales se calienta con velocidad uniforme.

Esta técnica, completa perfectamente los datos obtenidos por termogravimetría auxotérmica, ya que las pérdidas de peso que tenían lugar allí, al producirse sustancias gaseosas, que escapan del sistema, se registran aquí como picos endotérmicos y exotérmicos y, además aparecen otras transformaciones estructurales, que aclaran los fenómenos que ocurren en cada muestra, cuando se someten a calentamiento a temperatura creciente.

### 3.1.2.1. Aparato empleado.

El aparato de ATD ha sido construido en el laboratorio, empleando un horno y programador de temperaturas de la casa A.D.A.M.E.L., de idénticas características al descrito en el apartado de termogravimetría.

El termopar diferencial es de cromel-alumel, cuyo diámetro es de 0,5 mm., y su límite de temperatura se encuentra a los 1200°C.

El portamuestras es de alúmina, dividido en dos cavidades idénticas, que albergan los termopares. Este porta



muestras va apoyado sobre un soporte cilíndrico, que se introduce en el horno vertical hasta la mitad, cuidando que quede bien centrado.

La curva de ATD se registra gráficamente en un registrador Metrohm Labograph E 478.

Los factores que afectan fundamentalmente a los resultados, pueden dividirse en dos grupos: factores instrumentales y características de la muestra. Entre los primeros se incluyen:

- 1- Atmósfera del horno.
- 2- Forma y tamaño del horno
- 3- Material y geometría del portamuestras
- 4- Hilos y tamaño de la unión de los termopares
- 5- Velocidad del calentamiento
- 6- Procedimiento de registro
- 7- Colocación del termopar en la muestra

Entre los factores que afectan a las características de la muestra se incluyen:

- 1- Tamaño de partícula de la muestra
- 2- Conductividad térmica
- 3- Calor específico de la muestra

Se ha tratado de obtener curvas de ATD que estén de acuerdo con los termogramas de cada una de las muestras, para ello se han conservado algunos factores en común, tales como: la atmósfera del horno (abierto, en comunicación con la atmósfera exterior), tamaño y forma del mismo y sistema-programador de temperaturas, que permite las velocidades de calentamiento antes indicadas.

Los restantes factores han sido supeditados a las posibilidades del aparato. Los termopares de cromel-alumel tienen el inconveniente de no permitir trabajar por encima de los 1200°C., pues a esta temperatura funden. Pero por otra parte, tienen la ventaja de una sensibilidad mucho mayor, que el platino-rodio.

### 3.1.3. Calorimetría diferencial de barrido.

Como ya explicamos en el apartado de análisis térmico diferencial, la muestra y la sustancia inerte de referencia, son sometidas a un programa de calentamiento controlado, y se realizan medidas de las diferencias de temperatura entre la muestra y el material de referencia; la aparición de un incremento ó descenso de la temperatura de la muestra, respecto a la de referencia, es atribuido a la energía emitida (exotérmica), ó energía absorbida (endotérmica) de las transiciones que ocurren en la muestra.

La función termométrica diferencial medida no nos-

proporciona una medida directa de las energías desarrolladas en las transiciones de la muestra, ni tampoco de una forma cuantitativa.

La necesidad de obtener una información directa calorimétrica, cuantitativa e independiente de los factores enumerados en el apartado de ATD, fundamentalmente los que dependen de las características de la muestra como: conductividad térmica y calor específico, desembocó en la obtención de esta nueva técnica: calorimetría diferencial de barrido.

Sykes (52) Kumanin (53) y Eyraud (54), trabajaron para la obtención de estos objetivos, y desarrollaron equipos para las medidas calorimétricas.

En la técnica de DSC, se mide la energía diferencial requerida para mantener a la misma temperatura, la muestra y la sustancia de referencia, durante todo el análisis.

Así cuando ocurre una transición endotérmica, la energía absorbida por la muestra es contrarrestada por un incremento de energía equivalente, suministrada a la muestra para mantener así el balance de la temperatura.

Ya que esta energía suministrada es precisamente equivalente en magnitud, a la energía absorbida en la transición, el registro de estos balances de energía dan una medida calorimétrica directa de la energía de transición.

Es importante destacar que la función cuantitativa que se mide, es independiente del calor específico, conduc-

tividad térmica y geometría de la muestra.

Los datos analíticos se recogen gráficamente, de una manera similar que los de ATD, pero aquí el área del pico re presenta directamente la energía total de la transición, en milicalorías.

#### 3.1.3.1. Aparato empleado.

Se utilizó un aparato de la casa Perkin - Elmer modelo DSC-2.

La curva se registró en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}\text{K} / \text{min.}$ , y sensibilidad de 20 mcal. / seg.

#### 3.1.4. Espectroscopía infrarroja.

La energía de una molécula puede considerarse como la suma de tres componentes, asociados respectivamente a: 1) la rotación de la molécula, ó agrupación atómica, como unidad, - 2) las vibraciones de los átomos constituyentes, y 3) el movimiento de los electrones en la molécula.

Es sabido que para producir variaciones en la energía de rotación, de vibración y electrónica de la molécula - se necesitan distintas cantidades de energía, por lo que sus efectos se manifiestan en regiones diferentes del espectro.

Las variaciones en la energía vibracional y rotacional de la molécula aparecen en la región del infrarrojo por lo cual, para su estudio, la espectroscopía, también llamada absorciometría infrarroja, utiliza las radiaciones comprendidas entre 0,78 y 300 micras, aunque la región más interesante y más empleada es la comprendida entre 2,5 y 50 micras.

Los espectros de absorción en el infrarrojo son mucho más complicados que los de la zona visible o del ultravioleta; pero esta misma complicación hace que un compuesto pueda identificarse sin duda alguna mediante el estudio del espectro infrarrojo correspondiente, esto es lo que ha motivado el que se haya considerado a estos espectros como la " huella dactilar de las sustancias " ( 55 ).

Nosotros hemos usado esta técnica en el presente trabajo con fines cualitativos.

#### 3.1.4.1. Aparato empleado.

Espectrofotómetro de la casa Perkin Elmer. Mod.521.  
Región, 4000 - 200  $\text{cm}^{-1}$ . Comprimidos de bromuro potásico.

#### 3.1.5. Roentgenometría.

Los difractogramas de las sustancias cristalinas - en polvo, constituyen un método excelente de identificación

de las mismas.

En los diagramas experimentales se aprecian una serie de líneas localizadas a determinados valores del ángulo de incidencia,  $\theta$ , de la radiación.

A partir de este dato y del valor de la radiación  $K_{\alpha}$  del cobalto,  $\lambda$ , se llega al valor del espaciado reticular,  $d$ , por aplicación de la ecuación de Bragg:

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}$$

Las intensidades de las líneas se expresan en la forma  $I / I_1$ . Para calcular este cociente se mide la altura de todas las líneas, igualando a 100 la más intensa. La altura de las demás líneas se toman con relación a la  $I_1 = 100$ . Los resultados experimentales se comparan con los correspondientes diagramas patrón ASTM " American Society for the Testing of Minerals ( Filadelfia ) ".

Los difractogramas pueden emplearse también para el cálculo del " grado de cristalinidad " de las muestras.

Entre los diferentes métodos existentes para la evaluación de la fracción cristalina o grado de cristalinidad, hemos seleccionado el de Hermans y Weidinger ( 56 ).

Los citados autores proponen un método simplificado en el que, se pueden desprestigiar ciertos factores de difracción como: polarización, difracción incoherente, difusión térmica, de fluorescencia etc. y suponen existe una proporcionalidad directa entre las fracciones cristalina y amorfa, y sus res-

pectivas intensidades de difracción.

Este método es aplicable a muestras cristalinas siempre que se puedan delimitar aceptablemente, las difracciones producidas por las fracciones cristalina y amorfa, en el intervalo angular del difractograma en el que se presenta el halo amorfo principal.

En tales condiciones, al ser las intensidades difractadas por un conjunto de átomos, para cualquier ángulo de incidencia del haz de rayos X, independiente de su estado de orden o desorden, puede estimarse la fracción cristalina, a partir de la relación entre la intensidad difractada por la misma, y la suma de las intensidades difractadas por las fracciones cristalina y amorfa.

En el caso de no existir halo amorfo principal, puede evaluarse de una manera relativa el grado de cristalinidad de varias muestras, asignando el valor 100 a la muestra más cristalina.

Las magnitudes proporcionales a la fracción cristalina, pueden ser varias: la suma de las áreas de los picos de difracción, la suma de las alturas de éstos, o la suma de los productos de la altura por la semianchura.

La medida de esta magnitud puede hacerse en un solo pico, siempre que se cumplan ciertas condiciones:

- a ) Dicha medida es una fracción constante de la suma de todos los picos.
- b ) No existe orientación preferente en las muestras.

Para la elección del pico más conveniente, se seleccionan aquellos de mayor intensidad, eligiéndose entre todos ellos, aquél o aquellos que se encuentren más separados de los adyacentes, de modo que en los extremos del pico o picos elegidos, la intensidad cristalina decrezca a cero.

En nuestro caso hemos elegido como medida de la magnitud proporcional a la fracción cristalina, el producto de la altura por la semianchura del pico más intenso de los difractogramas, una vez comprobadas las condiciones necesarias explicadas anteriormente.

#### 3.1.5.1. Aparato empleado.

Los difractogramas de polvo han sido obtenidos con un generador Philips P.W. 1010, equipado con un difractor P.W. 105L, empleando la radiación  $K_{\alpha}$  del cobalto.

Las características de la difracción fueron:

|                                 |                     |
|---------------------------------|---------------------|
| Tubo . . . . .                  | Co                  |
| Kv. . . . .                     | 30                  |
| mA . . . . .                    | 10                  |
| Filtro . . . . .                | Fe                  |
| Multiplicación . . . . .        | $\times 8 \times 1$ |
| Ranura de divergencia . . . . . | 1°                  |
| " " recepción . . . . .         | 0,2 mm              |
| " " dispersión . . . . .        | 1°                  |



Velocidad de exploración . . . . . 2<sup>o</sup> / min.  
 Velocidad de papel . . . . . 200 mm. / h.  
 Constante de tiempo . . . . . 1 seg.

Para el cálculo de los grados de cristalinidad se emplearon estas mismas características de la difracción, con las siguientes variaciones:

Velocidad de exploración . . . . . 1<sup>o</sup> / min.  
 Constante de tiempo . . . . . 2 seg.

### 3.1.6. Microscopía electrónica.

La difracción de la luz limita las posibilidades de los microscopios ópticos, ya que el poder resolutivo de éstos, no puede, ni siquiera en las circunstancias más favorables, ser más bajo de la décima de micrón, y los aumentos posibles no pueden ser superiores a 2000.

Pero, según los principios de la mecánica ondulatoria, los electrones rápidos tienen una longitud de onda que puede llegar a ser 100.000 veces más pequeña que las de las radiaciones visibles. Por este medio se consigue un poder separador de unos 20 angströms y se llegan a obtener aumentos del orden de 1.000.000.

El microscopio electrónico, ideado por E. W. Müller, en 1936, contiene un cátodo que emite electrones; éstos pues

tos en movimiento por un campo eléctrico, se propagan a través de un tubo vacío. Los electrones se concentran sobre la muestra, y después son refractados por unos condensadores o bobinas, que hacen las veces de lentes. Por último, coinciden sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica en las cuales se dibuja la imagen del objeto, que puede aumentarse ópticamente.

#### 3.1.6.1. Aparato empleado.

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión AEI EM6. Las muestras se prepararon por evaporación de una suspensión acuosa diluida sobre una rejilla de cobre, cubierta con un film de carbón. Se utilizó un voltaje de 80 Kv. y unos aumentos comprendidos entre 80.000 y 200.000.

### 3.1.7. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer (E.M.) debe su nombre a R.L. Mössbauer, quien descubrió el efecto del mismo nombre en 1958.

La E.M. se basa en la absorción (resonante) de radiación  $\gamma$  en función de la longitud de onda (frecuencia).

Esta técnica observa los cambios en dos niveles de energía en el núcleo, como una función del entorno químico en contraste con NMR que observa cambios en el estado fundamental.

El problema experimental mayor se centra en la obtención de adecuadas : fuente monocromática y barrido de frecuencias. La frecuencia se varía por movimiento Doppler de la fuente respecto al absorbente. Cambios de alrededor de 1 cm/seg. proveen el suficiente efecto Doppler como para obtener la deseada frecuencia. Las precisiones de frecuencia deben ser suficientes para resolver hiperfinos desdoblamientos ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  ev.). Para obtener la absorción de resonancia, la energía de rayos  $\gamma$  incidentes a partir de un átomo emisor deberá ser igual a la energía de los rayos  $\gamma$  absorbidos. Un átomo libre emisor o absorbente sufre una energía de retroceso  $R = \Delta E^2 / 2Mc$ , donde M es la masa del núcleo emisor o absorbente, y  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre dos estados nucleares. Esto significa que el rayo  $\gamma$  emitido tiene una energía  $\Delta E - R$ , mientras el rayo  $\gamma$  absorbido tiene la energía  $\Delta E + R$ . Para obtener resonancia es necesario que  $R=0$ .

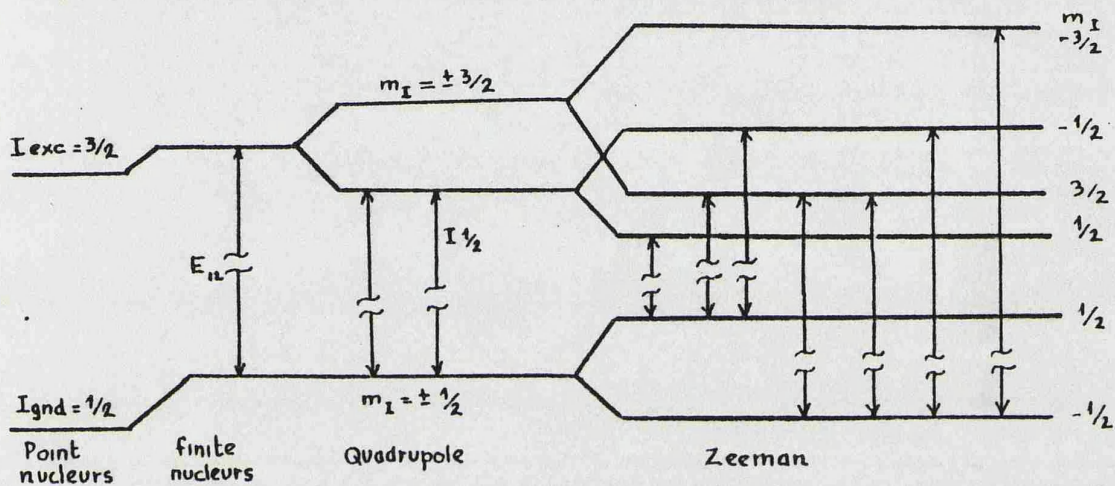


La principal limitación del método es la escasez de isótopos adecuados para ser empleados como fuentes de radiación monocromática útil, por lo que pocos elementos pueden ser estudiados por esta técnica.

Afortunadamente el hierro es un elemento óptimo para el estudio con este método.

El  $^{57}\text{Co}$  es la fuente de radiación monocromática óptima, para el estudio de muestras de hierro. Este isótopo decae a un estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$ , el cual a su vez al caer a su estado fundamental emite rayos  $\gamma$  de 14,4 Kev., de la frecuencia propia para excitar los núcleos de hierro en el absorbente.

En la figura vemos como los niveles de energía nucleares son divididos por el campo.



La forma de un espectro Mössbauer depende fundamentalmente de tres tipos de interacciones que dan lugar a los tres parámetros más relevantes a la hora de su interpretación:

1º. Interacción de "monopolo", se debe a la carga que ve el núcleo y da por ello información del estado de



valencia que tiene el átomo en cuestión. Se evalúa por el desplazamiento del centro de gravedad del espectro con respecto al cero de velocidad.

2º. Interacción de "cuadrupolo", se debe a la falta de simetría de las cargas que rodean al núcleo y da información del entorno nuclear, es decir cómo están distribuidos los electrones y cómo están ordenados los otros átomos entorno al átomo de hierro. Se pone de manifiesto en el espectro por la aparición de dos picos de igual intensidad, su separación, (desdoblamiento cuadrupolar) mide la magnitud del efecto.

3º. Interacción "magnética" ó desdoblamiento Zeeman, se debe a la influencia de campos magnéticos tanto externos, como debidos a las propiedades magnéticas del propio material, y produce un espectro simétrico con seis picos.

### 3.2. Caracterización de los precipitados.

Empezando el estudio de los precipitados por el color de los mismos, hay que indicar que si bien todos son de color marrón, los obtenidos en medio clorhídrico tienen un tono más oscuro que los procedentes de soluciones sulfúricas. Se observa también que con la menor cantidad de urea se obtienen los precipitados de tono más claro.

En cuanto al tamaño de partícula, simplemente en el momento de la filtración, ya se ha podido establecer que es mayor el de los precipitados obtenidos en medio sulfúrico que el de clorhídrico. Se han podido filtrar a través de una placa filtrante Pobel nº 4 de tamaño de poro entre las diez y las veinte micras.

Por el contrario, los precipitados de medio clorhídrico fué necesario filtrarlos en crisoles de porcelana, Al de 6 micras de porosidad.

Se ha analizado también, naturalmente, la estructura de todos los precipitados, empleando el método de difracción de rayos X en polvo.

En la tabla III puede verse la estructura de los precipitados. Están indicadas las condiciones experimentales de obtención de los mismos. Se ha controlado también el tiempo de calentamiento del precipitado desde el comienzo de su-

formación. Así como el pH de la solución final de la experiencia. En todos los casos, excepto para la m. 19, la precipitación del hierro ha sido completa.

Resulta que, del total de las 35 muestras estudiadas, nueve son amorfas y 13 presentan una cristalización incipiente o una mala cristalización. De modo general, esta mala o nula ordenación cristalina la presentan las muestras en las que el tiempo de calentamiento es corto. Por otra parte, si hacemos la comparación entre muestras que se han mantenido en contacto con la solución precipitante idéntico tiempo, una hora, se llega a la conclusión de que a la temperatura de 90°C se forman más fácilmente precipitados mal cristalizados. También el medio sulfúrico es más propicio que el clorhídrico para la obtención de precipitados amorfos.

Las variedades cristalinas obtenidas son tres:

$\alpha$ -FeOOH (goetita),  $\beta$ -FeOOH (akaganéita) y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite).

Las hemos recogido en tres tablas en las que se indican las condiciones experimentales de su formación.

En la tabla IV, están agrupadas aquellas muestras con estructura de  $\beta$ -FeOOH. Todas corresponden a precipitados de medio clorhídrico y temperatura de 90°C.

En la tabla V vemos muestras con estructura de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todas corresponden a precipitados del medio clor-

hídrico y a la temperatura de ebullición, con excepción del precipitado obtenido a partir de una solución de hierro  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M. y precipitado con una solución de urea 0,74 M. que a pesar de la temperatura de ebullición, tiene estructura de  $\rho - \text{FeOOH}$ .

Por último, en la tabla VI hemos agrupado algunas muestras con estructura de  $\alpha - \text{FeOOH}$ . Son precipitados de medio sulfúrico y a la temperatura de ebullición. También aquí hay una excepción: si la solución de hierro es la más concentrada de todas las estudiadas,  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M., y se precipita con urea 2,2 M., el precipitado tiene estructura de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  y está bien cristalizado. En un trabajo reciente (56 bis), operando en medio perclórico a  $70^\circ\text{C}$ , se ha señalado la obtención de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  o de  $\alpha - \text{FeOOH}$ , dependiendo de la concentración de hierro empleada.

Del análisis detenido de todos estos resultados se deduce lo siguiente:

La velocidad de hidrólisis de la urea, que es función de su concentración (más notoriamente en medio sulfúrico que en clorhídrico), regula la velocidad de formación del precipitado. Y una lenta formación de éste favorece su cristalización. Por eso, los precipitados obtenidos con urea 0,74 M., tanto si son de medio sulfúrico como clorhídrico, a  $90^\circ\text{C}$ . o a ebullición, son cristalinos y generalmente bien cristalizados. La influencia contraria de otros dos factores, medio sulfúrico y temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , determina en un único caso una cristalización sólo incipiente (muestra nº5, tabla III).



La temperatura de ebullición favorece también la cristalización. Así resulta que precipitados, que a igualdad de las otras variables, son amorfos a 90°C., aparecen como cristalinos si se obtuvieron a ebullición. P. ej. las muestras nº 3 y 11, cuyos respectivos diagramas de rayos X se reproducen en la fig. XI.

La mayor concentración de la solución férrica, favorece en general la cristalización, en ambos medios y a las dos temperaturas estudiadas. P. ej. si se comparan las muestras nº 11 y 17, vemos que si bien ambas tienen estructura de hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la cristalización es mejor para la de concentración  $3,7 \cdot 10^{-2} \text{M.}$ , que para la de  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{M.}$  (fig. XII).

La naturaleza del anión es decisiva en lo que se refiere a la variedad cristalina del precipitado. En medio clorhídrico nunca se obtiene  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Esta variedad es exclusiva del medio sulfúrico. Con clorhídrico se obtiene  $\beta\text{-FeOOH}$  ó  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , según que la temperatura sea 90°C ó ebullición.

Por último, si nos fijamos en el tiempo transcurrido desde el comienzo de la precipitación hasta la separación del precipitado de las aguas madres ( que llamaremos de ahora en adelante tiempo de envejecimiento de las muestras), encontramos que este factor tiene una gran importancia en la estructura de dichos precipitados. Ya hemos indicado que si ese tiempo es corto, fácilmente se obtienen precipitados amorfos. Pero además, entre los cristalinos, se observa una evolución, de modo que las

muestras con estructura  $\alpha$ -FeOOH del medio sulfúrico, mejoran su cristalinidad a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento.

En medio clorhídrico el fenómeno es doble. Además de la mayor ordenación cristalina de  $\beta$ -FeOOH hay también, una transformación aparente de la akaganeita en hematites  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, si aumentamos el tiempo de envejecimiento convenientemente. La prueba de este cambio de estructura cristalina la tenemos en las muestras nº 25 y 26 de la tabla III, cuyos diagramas de rayos X indican que hay una mezcla de  $\beta$ -FeOOH y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. XIII).

Sin embargo, como veremos más adelante de los datos aportados por el microscopio electrónico, lo que en realidad se produce es una simultánea disolución del  $\beta$ -FeOOH y formación de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más lenta.

Los tiempos de envejecimiento empleados han sido: 1/2, 3/4, 1, 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 5 y 24 h. para las muestras obtenidas en medio sulfúrico, y 1/2, 3/4, 1, 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, y 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h. para las de medio clorhídrico.

TABLA III

| Muestra | Medio de la solución           | Urea conc. molar | Hierro conc. molar   | ta de la solución | ta de calent. | pH. final | Variedad cristalina                             |
|---------|--------------------------------|------------------|----------------------|-------------------|---------------|-----------|---|
| 1       | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> | 0,74             | 3,7.10 <sup>-2</sup> | 90°C              | 2h.30min.     | 4,6       | α FeOOH mal crist.                              |
| 2       | "                              | 1,3              | "                    | "                 | 1h.           | 4,7       | amorfo  |
| 3       | "                              | 2,2              | "                    | "                 | "             | 5,9       | "   |
| 4       | "                              | 0,74             | 1,8.10 <sup>-2</sup> | "                 | 1h.30min.     | 4,5       | α FeOOH incipiente                              |
| 5       | "                              | 1,3              | "                    | "                 | 1h.           | 5,7       | α FeOOH incipiente                              |
| 6       | "                              | 2,2              | "                    | "                 | "             | 6,1       | amorfo  |
| 7       | "                              | "                | 3,7.10 <sup>-2</sup> | ebullición        | 1h.20min.     | 4,2       | α FeOOH mal crist.                              |
| 8       | "                              | "                | "                    | "                 | 1h.33min.     | 5,5       | α FeOOH regular crst.                           |
| 9       | "                              | 1,3              | "                    | "                 | 1h.           | 5,0       | α FeOOH mal crist.                              |
| 10      | "                              | "                | "                    | "                 | 39min.        | 4,7       | α FeOOH mal crist.                              |
| 11      | "                              | 2,2              | "                    | "                 | 1h.           | 6,1       | α Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> regular crist. |
| 12      | "                              | "                | "                    | "                 | 15min.        | 5,5       | amorfo  |

TABLA III (continuación)

| Muestra | Medio de la solución           | Urea conc. molar | Hierro conc. molar   | Temperatura de la solución | Tiempo de calent. | pH final | Variedad cristalina                         |
|---------|--------------------------------|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|----------|---|
| 13      | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> | 0,74             | 1,8.10 <sup>-2</sup> | ebullición                 | 1h.               | 5,4      | α FeOOH regular crist.                      |
| 14      | "                              | "                | "                    | "                          | 1h. 24min.        | 5,7      | α FeOOH mal crist.                          |
| 15      | "                              | 1,3              | "                    | "                          | 1h.               | 5,8      | α FeOOH mal crist.                          |
| 16      | "                              | "                | "                    | "                          | 40min.            | 5,7      | α FeOOH incipiente orden.                   |
| 17      | "                              | 2,2              | "                    | "                          | 1h.               | 6,2      | α Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mal crist. |
| 18      | "                              | "                | "                    | "                          | 16min.            | 5,8      | amorfa                                      |
| 19      | ClH                            | 0,74             | 3,7.10 <sup>-2</sup> | 90°C                       | 1h.               | 1,6      | β FeOOH bien crist.                         |
| 20      | "                              | 1,3              | "                    | "                          | 1h.               | 5,5      | β FeOOH bien crist.                         |
| 21      | "                              | 2,2              | "                    | "                          | 1h.               | 6,1      | β FeOOH mal crist.                          |
| 22      | "                              | 0,74             | 1,8.10 <sup>-2</sup> | "                          | "                 | 5,2      | β FeOOH mal crist.                          |

TABLA III (continuación)

| Muestra | Medio de la solución | Urea conc. molar | Hierro conc. molar  | ts de la solución | ts de calent. | pH final | Variedad cristalina                          |
|---------|----------------------|------------------|---------------------|-------------------|---------------|----------|--|
| 23      | ClH                  | 1,3              | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 90°C              | 1h.           | 5,8      | ↻ FeOOH mal crist.                           |
| 24      | "                    | 2,2              | "                   | "                 | "             | 6,2      | amorfa                                       |
| 25      | "                    | 0,74             | $3,7 \cdot 10^{-2}$ | ebullición        | "             | 5,4      | ↻ FeOOH y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |
| 26      | "                    | "                | "                   | "                 | 1h. 9min.     | 5,5      | ↻ FeOOH y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |
| 27      | "                    | 1,3              | "                   | "                 | 1h.           | 5,8      | ↻ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bien crist. |
| 28      | "                    | "                | "                   | "                 | 2h.           | 6,0      | ↻ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bien crist. |
| 29      | "                    | 2,2              | "                   | "                 | 1h.           | 6,1      | ↻ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bien crist. |
| 30      | "                    | 0,74             | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | "                 | "             | 5,6      | ↻ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bien crist. |
| 31      | "                    | "                | "                   | "                 | 34min.        | 5,5      | ↻ FeOOH mal crist.                           |
| 32      | "                    | 1,3              | "                   | "                 | 1h.           | 6,0      | ↻ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mal crist.  |
| 33      | "                    | "                | "                   | "                 | 27min.        | 5,8      | amorfa                                       |

TABLA III (continuación)

| Muestra | Medio de la solución | Urea conc. molar | Hierro conc. molar  | ta de la solución | ta de calent. | pH final | Variedad cristalina |
|---------|----------------------|------------------|---------------------|-------------------|---------------|----------|---------------------|
| 34      | ClH                  | 2,2              | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | ebullición        | 1h.           | 6,3      | amorfa              |
| 35      | "                    | "                | "                   | "                 | 11min.        | 5,8      | "                   |

TABLA IV

| ASTM 13-157<br>(-) FeOOH | Urea 0,74 M<br>Fe <sup>3+</sup> 3,7.10 <sup>-2</sup> M |                  | Urea 1,3 M<br>Fe <sup>3+</sup> 5,7.10 <sup>-2</sup> M |                  | Urea 2,2M<br>Fe <sup>3+</sup> 5,7.10 <sup>-2</sup> M |                  | Urea 0,74 M<br>Fe <sup>3+</sup> 1,8.10 <sup>-2</sup> M |                  |     |
|--------------------------|--|------------------|---|------------------|--|------------------|--|------------------|-----|
|                          | d A  | I/I <sub>1</sub> | d A   | I/I <sub>1</sub> | d A  | I/I <sub>1</sub> | d A  | I/I <sub>1</sub> |     |
| 7,40                     | 100  | 7,34             | 56  | 7,41             | 67   | 7,45             | 72   | 7,34             | 32  |
| 5,25                     | 40   | 5,23             | 42  | 5,26             | 45   | 5,24             | 52   | 5,26             | 32  |
| 3,70                     | 10   |                  |   |                  |  |                  |  |                  |     |
| 3,311                    | 100  | 3,31             | 100   | 3,326            | 100  | 3,31             | 100  | 3,318            | 95  |
| 2,616                    | 40   | 2,617            | 28  | 2,625            | 32   |                  |  | 2,603            | 55  |
| 2,543                    | 80   | 2,543            | 84  | 2,547            | 83   | 2,55             | 100  | 2,533            | 100 |
| 2,343                    | 20   | 2,352            | 10  |                  |  |                  |  |                  |     |
| 2,285                    | 40   | 2,287            | 49  | 2,291            | 48   | 2,296            | 45   | 2,28             | 55  |
| 2,097                    | 20   | 2,093            | 11  |                  |  |                  |  | 2,09             | 31  |
| 2,064                    | 20   | 2,065            | 11  |                  |  |                  |  |                  |     |
| 1,944                    | 60   | 1,948            | 26  | 1,949            | 30   | 1,948            | 41   | 1,949            | 35  |
| 1,854                    | 10   | 1,85             | 8   |                  |  |                  |  |                  |     |
| 1,746                    | 40   | 1,752            | 19  | 1,75             | 17   |                  |  |                  |     |

TABLA IV (continuación)

| ASTM 13-157      | Urea 0,74 M                   | Urea 1,3 M                    | Urea 2,2 M                    | Urea 0,74 M                   |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Q - FeOOH        | $Fe^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} M$ | $Fe^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} M$ | $Fe^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} M$ | $Fe^{3+} 1,8 \cdot 10^{-2} M$ |
| d A              | I/I <sub>1</sub>              | d A                           | I/I <sub>1</sub>              | d A                           |
| I/I <sub>1</sub> | d A                           | I/I <sub>1</sub>              | d A                           | I/I <sub>1</sub>              |
| 1,719            | 10                            |                               |                               |                               |
| 1,635            | 100                           | 1,640                         | 41                            | 1,638                         |
| 1,515            | 40                            | 1,512                         | 17                            | 1,512                         |
| 1,497            | 20                            |                               |                               |                               |
| 1,480            | 20                            |                               |                               |                               |
| 1,459            | 10                            | 1,444                         | 16                            |                               |
| 1,538            | 80                            |                               |                               |                               |
| 1,574            | 40                            | 1,578                         | 11                            |                               |

Condiciones de precipitación:

- Medio clorhídrico.
- ta 90°C.
- tiempo de calentamiento 1 hora.



TABLA V

| ASTM 13-534        | Urea 2,2 M                    | Urea 1,3 M                    | Urea 0,74 M                   | Urea 0,74 M                   | ASTM13-157       |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| $\alpha - Fe_2O_3$ | $Fe^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} M$ | $Fe^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} M$ | $Fe^{3+} 1,8 \cdot 10^{-2} M$ | $Fe^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} M$ | $\rho - FeOOH$   |
| d A                | I/I <sub>1</sub>              | d A                           | I/I <sub>1</sub>              | d A                           | I/I <sub>1</sub> |
| 3,66               | 25                            | 3,69                          | 35                            | 7,34                          | 68               |
| 2,69               | 100                           | 2,70                          | 100                           | 5,21                          | 48               |
| 2,51               | 50                            | 2,52                          | 62                            | 3,67                          | 17               |
| 2,201              | 30                            | 2,209                         | 40                            | 3,32                          | 100              |
| 1,838              | 40                            | 1,842                         | 36                            | 2,617                         | 32               |
| 1,690              | 60                            | 1,697                         | 45                            | 2,543                         | 91               |
| 1,596              | 16                            |                               |                               | 2,29                          | 56               |
| 1,484              | 35                            | 1,488                         | 23                            |                               | 2,097            |
| 1,452              | 35                            | 1,456                         | 23                            | 1,948                         | 30               |
|                    |                               |                               |                               |                               | 2,064            |
|                    |                               |                               |                               |                               | 1,944            |
|                    |                               |                               |                               |                               | 1,854            |
|                    |                               |                               |                               | 1,75                          | 30               |
|                    |                               |                               |                               | 1,697                         | 13               |
|                    |                               |                               |                               |                               | 1,719            |
|                    |                               |                               |                               |                               | 10               |
|                    |                               |                               |                               |                               | 40               |
|                    |                               |                               |                               |                               | 10               |

TABLA V (continuación)

| Urea 0,74 M                   |                  | ASTM I3-157 |                  |
|-------------------------------|------------------|-------------|------------------|
| $Fe^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} M$ |                  | C - FeOOH   |                  |
| d A                           | I/I <sub>1</sub> | d A         | I/I <sub>1</sub> |
| 1,639                         | 57               | 1,635       | 100              |
| 1,513                         | 19               | 1,515       | 40               |
| 1,498                         | 14               | 1,497       | 20               |
| 1,489                         | 14               | 1,480       | 20               |
|                               |                  | 1,459       | 10               |
| 1,44                          | 18               | 1,438       | 80               |
| 1,377                         | 16               | 1,374       | 40               |

Condiciones de precipitación:

- Medio clorhídrico.
- ta de ebullición.
- tiempo de calentamiento una hora.

TABLA VI

| ASTM 3-0249             | Urea 0,74 M                                 | Urea 0,74 M                                 | Urea 1,3 M                                  | Urea 2,2 M                                  | ASTM I3-534                      |
|-------------------------|---|---|---|---|----------------------------------|
| $\alpha - \text{FeOOH}$ | $\text{Fe}^{3+} 1,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ | $\text{Fe}^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ | $\text{Fe}^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ | $\text{Fe}^{3+} 3,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ | $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| d A                     | I/I <sub>1</sub>                            | d A   | I/I <sub>1</sub>                            | d A   | I/I <sub>1</sub>                 |
| 4,97                    | 60  |   |   | 3,66  | 38                               |
| 4,18                    | 100   | 4,19  | 100   | 2,70  | 100                              |
| 3,36                    | 60  |   |   | 2,51  | 73                               |
| 2,69                    | 70  | 2,67  | 58  | 2,01  | 38                               |
| 2,58                    | 55  | 2,58  | 44  | 1,838                                       | 24                               |
| 2,48                    | 40  |   |   | 1,699                                       | 53                               |
| 2,44                    | 80  | 2,46  | 89  |   |                                  |
| 2,30                    | 10  |   |   | 1,487                                       | 27                               |
| 2,25                    | 60  |   |   | 1,453                                       | 33                               |
| 2,18                    | 60  | 2,20  | 41  |   |                                  |
| 2,01                    | 20  |   |   |   |                                  |
| 1,92                    | 40  | 2,25  | 55  |   |                                  |
| 1,80                    | 50  | 2,20  | 55  |   |                                  |

TABLA VI (continuación)

| ASTM 3-0249          | Urea 0,74 M                             | Urea 0,74 M                             | Urea 1,3 M                              |
|----------------------|---|---|---|
| $\alpha$ - FeOOH     | Fe <sup>3+</sup> 1,8.10 <sup>-2</sup> M | Fe <sup>3+</sup> 3,7.10 <sup>-2</sup> M | Fe <sup>3+</sup> 3,7.10 <sup>-2</sup> M |
| d A I/I <sub>1</sub> | d A I/I <sub>1</sub>                    | d A I/I <sub>1</sub>                    | d A I/I <sub>1</sub>                    |
| 1,77 30              |   |   |   |
| 1,72 70              | 1,72 37                                 | 1,72 58                                 | 1,70 64                                 |
| 1,69 50              |   | 1,70 40                                 |   |
| 1,66 40              |   |   |   |
| 1,60 50              |   |   |   |
| 1,56 65              | 1,56 46                                 |   |   |
| 1,51 60              | 1,51 32                                 |   | 1,57 45                                 |

Condiciones de precipitación:

- Medio sulfúrico.
- ta de ebullición.
- tiempo de calentamiento una hora.

DIFRACTOGRAMA DE RX

A.- muestra nº 11

B.- muestra nº 3

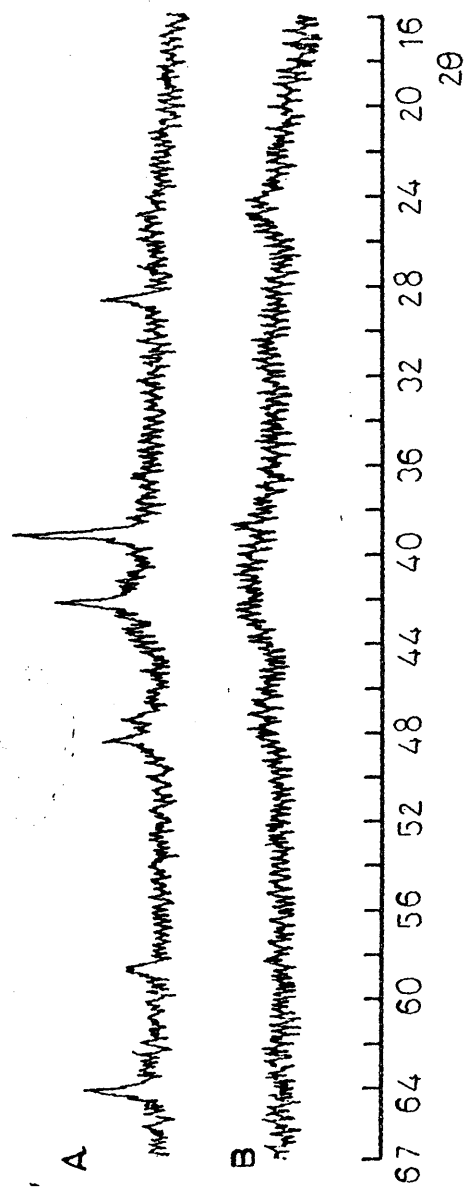


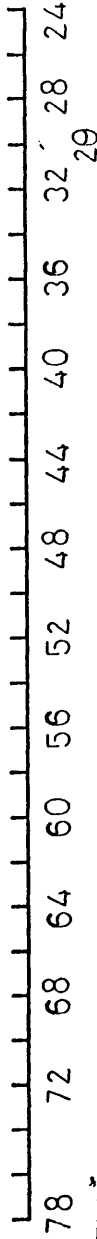
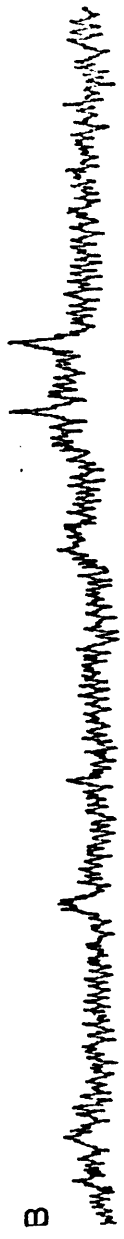
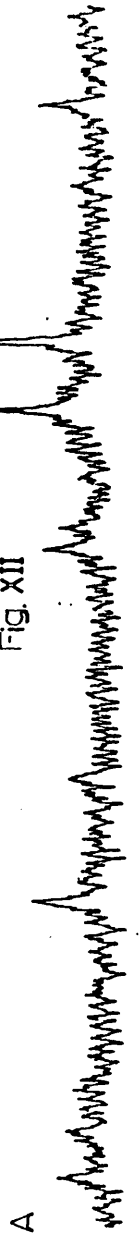
Fig. XI

DIFRACTOGRAMA DE RX

A.-muestra nº 11

B.-muestra nº 17

Fig. XII



DIFRACTOGRAMA DE RX

A.-muestra n° 25

B.-muestra n° 26

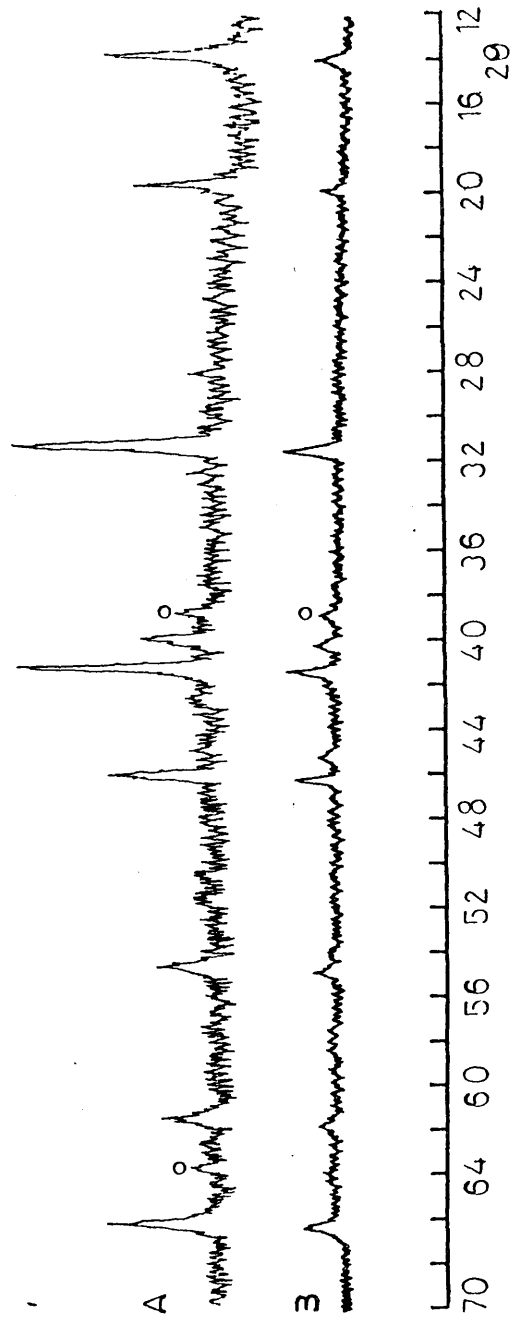


Fig. XIII

#### 4.- ANALISIS DE LOS OXIDOS FERRICOS HIDRATADOS OBTENIDOS

Acabamos de ver que son dos las variedades cristalinas de óxidos férricos hidratados, que hemos obtenido por precipitación homogénea: el  $\alpha$ -FeOOH, si la precipitación se lleva a cabo en medio sulfúrico, y el  $\beta$ -FeOOH, si se opera en medio clorhídrico.

La etapa siguiente de nuestro trabajo ha consistido en el estudio profundizado de ambos compuestos. Para este estudio, tanto de medio sulfúrico como clorhídrico, hemos empleado los precipitados obtenidos con las concentraciones:  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M. de hierro (III) y 0,74 M. de urea, por ser las condiciones óptimas para el estudio de los precipitados cristalizados en las formas  $\alpha$  y  $\beta$ -FeOOH y también por las cantidades de precipitado disponibles para un estudio completo de los mismos por las distintas técnicas antes enumeradas.

##### 4.1. La Goetita, $\alpha$ -FeOOH

Dado que la formación del precipitado se hace en el seno de una solución en la que existen iones férricos e iones sulfatos, y dado que, como veremos mas adelante, en la composición de todos los precipitados aparece una determinada cantidad de iones sulfato, que no se pierden por lavado, hay que concluir que



los complejos férricos existentes en las soluciones condicionan estrechamente la naturaleza del precipitado formado, de modo que en los primitivos núcleos de precipitación hay siempre una cierta cantidad de aniones, en nuestro caso sulfatos, acompañando a los iones férricos.

Según los estudios mas recientes (57) (58) (59) (60) (61) (62)(63), los complejos férricos presentes en las soluciones fuertemente ácidas, son monómeros que se transforman en complejos polinucleares al disminuir la acidez de las soluciones. Son complejos cloro, sulfato, hidroxí y acuo, dependiendo de la clase y concentración de los aniones de la solución.

Los complejos de medio sulfúrico citados generalmente por los distintos autores son los siguientes:  $(\text{FeOH})^{2+}$ ;  $(\text{Fe}_2(\text{OH})_2)^{4+}$ ;  $(\text{Fe}_2(\text{OH})_3)^{3+}$ ;  $(\text{Fe}_3(\text{OH})_2)^{7+}$ ;  $(\text{FeSO}_4)^+$ ;  $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)^-$ ;  $(\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4)^2+$ ;  $(\text{FeHSO}_4)^{2+}$ .

De los valores de las constantes de equilibrio de estos complejos, aún teniendo en cuenta las distintas condiciones experimentales en que han sido determinadas por unos autores y otros, resulta que las estabilidades de los complejos sulfato/hierro son muchísimo mayores que las de los hidroxí/hierro.

Por otra parte, en los trabajos (61) y (64) ha quedado establecido que el complejo  $(\text{FeSO}_4)^+$  es el mas frecuente.

Todos estos datos obtenidos para las soluciones sulfúricas de hierro (III) vienen a confirmar la hipótesis de la presencia de sulfatos en los núcleos de precipitación de la goetita.

#### 4.1.1. Análisis químico de los precipitados

Se ha procedido al análisis de los precipitados obtenidos con los tiempos de envejecimiento siguientes: 1/2, 3/4, 1, 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 5 y 24 h.. Se han determinado los contenidos en sulfatos, amonio y hierro de los mismos.

La determinación de sulfatos se ha hecho por gravimetría en forma de sulfato bórico. También se ha valorado el contenido en sulfatos de los distintos precipitados a partir de las curvas termogravimétricas, obteniéndose una buena concordancia en los resultados de ambos métodos.

La determinación de amonio se ha hecho por el método Kjeldahl. Los valores obtenidos para todas las muestras son del mismo orden que los de los blancos. El ión amonio, pues, no forma parte de ninguno de los precipitados.

El hierro se ha valorado por dicromatometría. También de las curvas termogravimétricas, pues los pesos de los respectivos residuos corresponden a los contenidos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las muestras.

Al disolver los precipitados en ácido clorhídrico para proceder a la valoración del hierro, se ha encontrado que, en las muestras de 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 5, y 24 h. de envejecimiento, quedaba un pequeño residuo blanco insoluble en el ácido. Hemos supuesto que se trataba de un resto de sílice procedente del ataque del ví-

drio por efecto del calentamiento muy prolongado a la temperatura de ebullición. Esta suposición se ha confirmado al hacer el análisis de silicio por espectrofotometría, en muestras disgregadas con carbonato sódico. Los valores de  $\text{SiO}_2$  encontrados han sido, respectivamente, de: 0,7; 1,4 y 2,3 % del peso de muestra inicial.

El agua se ha calculado de las respectivas curvas termogravimétricas, ó por diferencia. Los contenidos de la misma en todos los precipitados son superiores al correspondiente estequiométrico de la fórmula  $\text{Fe OOH}$ . Esto indica que los precipitados, a pesar de haber sido secados en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 1h., tienen todavía agua adsorbida.

En la tabla VII aparecen las composiciones de los distintos precipitados a los que hemos denominado: 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, y 7A, que se corresponden con los tiempos de envejecimiento de  $1/2$ ,  $3/4$ , 1,  $1\frac{1}{4}$ ,  $1\frac{1}{2}$ , 5 y 24 h. respectivamente. Se han reproducido tanto los valores obtenidos por análisis como por termogravimetría. En las muestras 5A, 6A y 7A, los porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , calculados por termogravimetría, están ya disminuidos en los correspondientes valores de  $\text{SiO}_2$  antes indicados. Los valores obtenidos por análisis tanto para el hierro como para los sulfatos, son inferiores a los correspondientes de termogravimetría, pero, como puede verse, existe una buena concordancia entre los mismos.

La observación atenta de esta tabla pone de manifiesto distintos hechos, los cuales, a su vez, parecen apoyar determinadas suposiciones:

TABLA VII

| Muestras | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         |         | SO <sub>3</sub> |         | H <sub>2</sub> O |
|----------|--------------------------------|---------|---------|-----------------|---------|------------------|
|          | TG (%)                         | A.R.(%) | A.I.(%) | TG (%)          | A.I.(%) | TG (%)           |
| 1A       | 73,4                           | 73,4    | 71,5    | 7,9             | 8,0     | 18,5             |
| 2A       | 74,6                           | 73,6    | 73,5    | 6,5             | 6,3     | 17,8             |
| 3A       | 77,2                           | 76,8    | 76,9    | 4,8             | 4,7     | 16,3             |
| 4A       | 82,0                           | 80,7    | 80,6    | 1,6             | 1,2     | 15,0             |
| 5A       | 81,6                           | 81,6    | 81,8    | 1,3             | 1,0     | 14,8             |
| 6A       | 83,0                           | 81,2    | 81,2    | 0,8             | 0,4     | 13,1             |
| 7A       | 82,9                           | 82,0    | 82,9    | 0,8             | 0,3     | 13,1             |

A.R. = análisis sobre el residuo.

A.I. = análisis sobre la muestra sin calcinar.

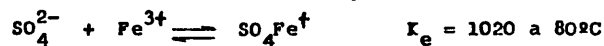
% se toma sobre la muestra sin calcinar o muestra inicial.

1º.- El envejecimiento del precipitado, que se produce cuando se le mantiene en contacto con la solución madre a la temperatura de ebullición, diferentes tiempos, determina una progresiva eliminación de los iones sulfato, integrados primitivamente en los precipitados. Por eso, el porcentaje de sulfatos en la muestra disminuye con el tiempo de envejecimiento de la misma: pasa de ser de un 8 % del peso de muestra inicial, expresado como  $\text{SO}_3$ , para el precipitado 1 A de 1/2 hora de envejecimiento, a ser de 0,5 % para la muestra 7 A de 24 horas de envejecimiento, con una caída notable al pasar de la muestra 3 A de una hora de envejecimiento, a la 4 A de 1 <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de hora de envejecimiento. Como veremos más adelante, la curva representativa del aumento de la cristalinidad de las muestras en función del envejecimiento presenta un incremento notable de ésta, al pasar de la muestra 3 A a la 4 A. Naturalmente al ser los cristales más perfectos disminuye su capacidad de adsorción.

2º.- La disminución considerable de los iones sulfato existentes en las muestras en función de su envejecimiento se produce, creemos por sustitución de dichos sulfatos por hidroxilos. Basamos esta suposición en el hecho de que mientras el contenido en sulfatos de la muestra 7 A es muy pequeño (habiendo desaparecido de la misma el 94 % del contenido total de sulfatos de la muestra 1A), el contenido en agua ha variado relativamente poco: de 18,5 % a 13,1 % (lo que representa una disminución del 28 % solamente). Si se supone la sustitución total de los iones sulfato por hidroxilos, la pérdida de peso en la muestra 1A, producida por el desprendimiento de agua, pasaría a ser de un 20,3% y, en la muestra 7A

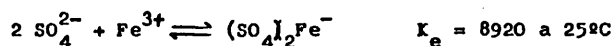
de 13,2%. La disminución del 28% encontrada al pasar de la muestra 1A a la 7A, sería según esta suposición, del 35%, es decir, algo superior al valor experimental, lo cual confirma el mecanismo de eliminación de los iones sulfato propuesto anteriormente.

3<sup>a</sup>.- Dadas las concentraciones de iones bisulfato, sulfato y hierro de las soluciones de partida, respectivamente:  $\text{SO}_4\text{H}^- = 0,16$ ;  $\text{SO}_4^- = 0,044$  y  $\text{Fe}^{3+} = 0,037$  M., y que los complejos más estables en estas condiciones son:  $\text{SO}_4\text{Fe}^+$  y  $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}^-$ , podemos admitir que en dichas soluciones todo el hierro está complejado, según el equilibrio:



En nuestras condiciones resulta que tendremos una concentración de hierro libre, es decir sin complejar, del orden de  $5,5 \cdot 10^{-3}$  M. Con este valor y teniendo en cuenta el producto de solubilidad del hidróxido férrico,  $10^{-37}$ , resulta un valor del pH en la solución de 2,42, en el comienzo de la precipitación.

Haciendo los mismos cálculos para el equilibrio



El hierro que quedará libre en la solución será de una concentración del orden de  $9,2 \cdot 10^{-3}$  M. correspondiéndole un valor teórico de pH de comienzo de precipitación de : 2,35.

Ambos valores teóricos de pH están muy próximos al experimental : 2,32, para las concentraciones de hierro y urea empleadas en estas experiencias.

Naturalmente, a medida que la precipitación progresa, ambos complejos van disociándose, y el hierro libre de la solución precipita a medida que sube el pH por la hidrólisis de la urea.

4<sup>a</sup>.- El proceso señalado en el punto 3<sup>a</sup>, nos permite suponer que los iones sulfatos, presentes en los precipitados,

están adsorbidos preferentemente . Y la sustitución de los mismos por hidroxilos, de que hemos hablado en el punto 2º, tendrá lugar, mucho más fácilmente.

5º.- La cantidad de agua adsorbida por los precipitados es considerable. En la tabla VIII hemos señalado los valores de la misma para cada muestra estudiada. Del contenido total de agua hemos descontado el agua de hidroxilación o agua estequiométrica teórica correspondiente al oxihidróxido de hierro,  $Fe(OH)_3$ .

En general, se aprecia una disminución del agua adsorbida a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento de las muestras, lo que es natural, pues como veremos más adelante, hay una mejora de la cristalinidad de las muestras, disminuyendo por lo tanto su capacidad de adsorción.

#### 4.1.2. Estructura cristalina

El estudio por difracción de rayos X de las siete muestras indica que, en general, todas tienen estructura de goetita, mejor o peor cristalizada según el tiempo de envejecimiento. El diagrama de la muestra de 1/2 h. (fig.XIV) corresponde al de un compuesto prácticamente amorfo, se observa únicamente una incipiente ordenación de los planos según la estructura de la goetita.

En la fig. XV vemos el diagrama de la muestra 2A de un tiempo de envejecimiento de 3/4 h. Está algo mejor cristalizada que la anterior; el pico 4,16 de intensidad 100, aparece mejor

TABLA VIII

| Muestras | H <sub>2</sub> O total (%) | H <sub>2</sub> O esteq. (%) | H <sub>2</sub> O adsorb. (%) |
|----------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1A       | 18,5                       | 8,0                         | 10,5                         |
| 2A       | 17,8                       | 8,3                         | 9,5                          |
| 3A       | 16,3                       | 8,7                         | 7,6                          |
| 4A       | 15,0                       | 9,1                         | 5,9                          |
| 5A       | 14,8                       | 9,2                         | 5,6                          |
| 6A       | 13,1                       | 9,1                         | 4,0                          |
| 7A       | 13,1                       | 9,2                         | 3,9                          |



Difractograma de RX de M 1A

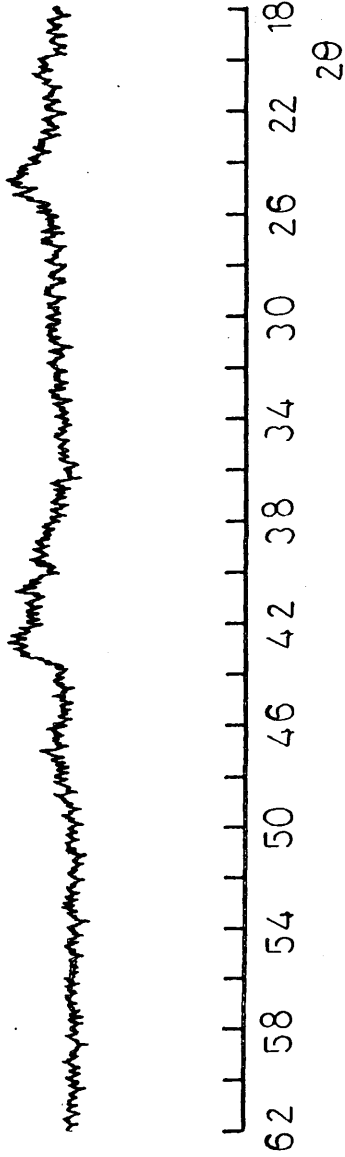


Fig XIV

Difractograma de RX de M 2A

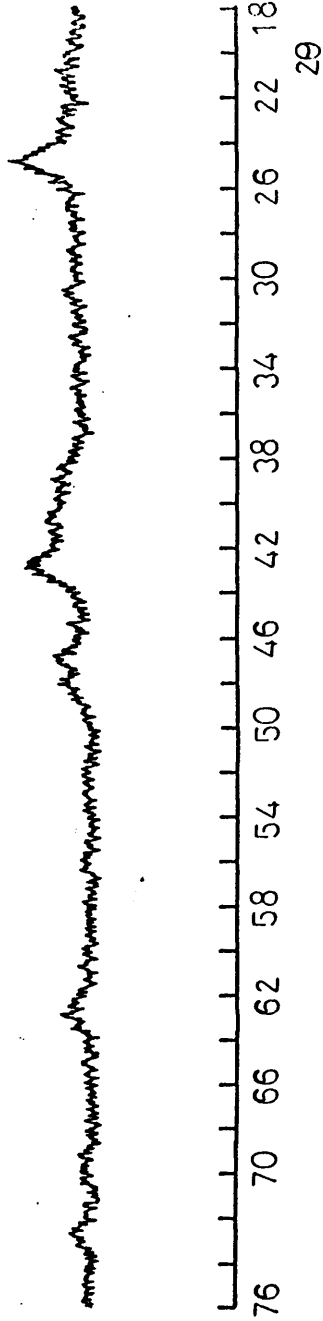


Fig XV

Difractograma de RX de M 3A

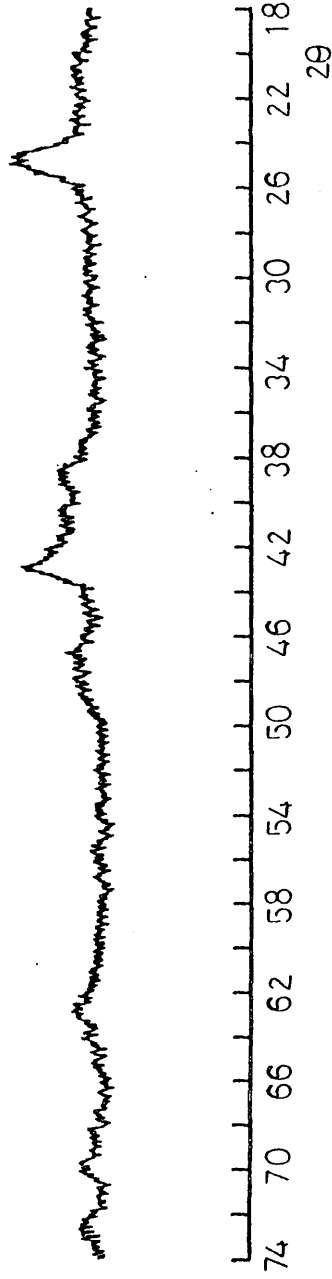


FIG XVI

Difractograma de RX de M 4A

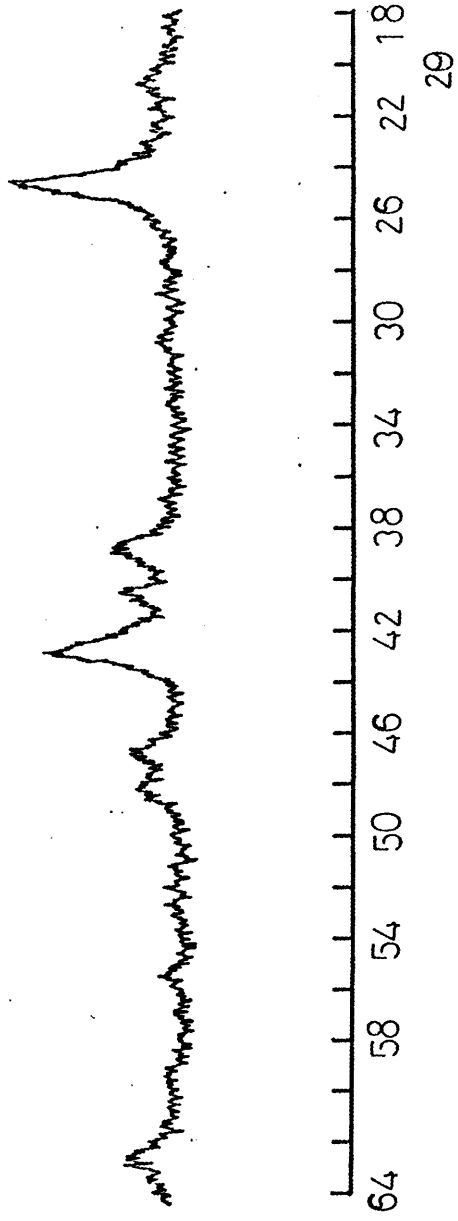


FIG XVII

Difractograma de RX de M 5A

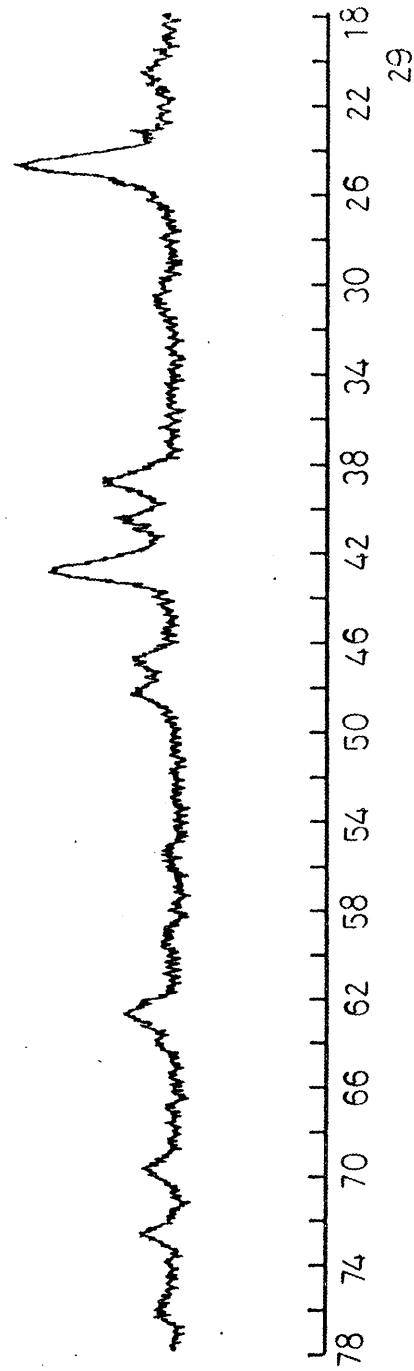


Fig XVIII

Difractograma de RX de M 6A

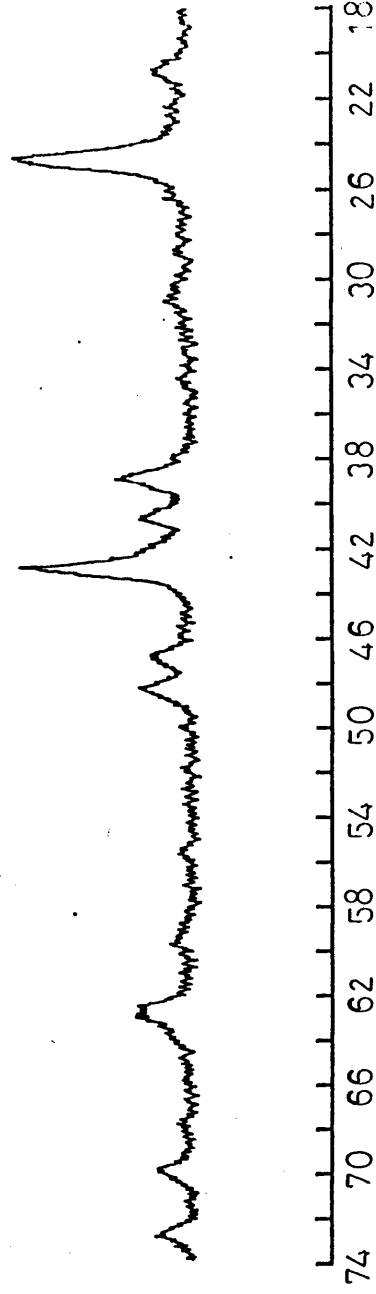


Fig XVIII (bis)

definido que su correspondiente en la muestra 1A.

En la fig. XVI, de la muestra 3A, de una h. de envejecimiento, se ve que el diagrama corresponde a una goetita, todavía no muy bien cristalizada, pero que comparada con las dos precedentes se pone de manifiesto un evidente perfeccionamiento de la red cristalina.

La perfección se acentúa al pasar a la muestra 4A de  $1\frac{1}{4}$  h. de envejecimiento (fig. XVII) y más aún en la de  $1\frac{1}{2}$  h. muestra 5A (fig. XVIII).

Cuando el tiempo de calentamiento se prolonga 5 h., el diagrama es el de una goetita de picos netamente visibles, pero anchos, debido a una no muy buena cristalización, (fig. XVIII bis).

#### 4.1.3. Grado de cristalinidad relativo

Como ya explicamos en el apartado 3.1. referente a las técnicas utilizadas, no nos ha sido posible calcular el grado de cristalinidad absoluto, por no existir "halo amorfo principal" correspondiente a la fracción amorfa de las muestras, así pues hemos evaluado de una manera relativa el grado de cristalinidad de las siete muestras, asignando el valor 100 a la más cristalina.

Hemos empleado como magnitud proporcional a la fracción cristalina, el producto de la altura por la semianchura del pico

de mayor intensidad, y separado de los adyacentes de tal modo que en los extremos del pico la intensidad decrezca a cero.

En la fig. XIX vemos los picos seleccionados en las siete muestras, empleando un peso de 230 mg. para todas ellas. El pico se ha repetido tres veces para cada muestra, comprobando que no existen efectos de orientación, que podrían falsear las intensidades.

En la fig. XX se puede apreciar cómo aumenta la cristalinidad al prolongarse el tiempo de calentamiento. Este aumento es notablemente marcado al pasar de la muestra 3A a la 4A, a las que corresponde un tiempo de envejecimiento de 1 y  $1\frac{1}{4}$  h., respectivamente. Entre las muestras 6y7A se mantiene prácticamente constante la cristalinidad.

En la tabla IX exponemos los resultados obtenidos de la medida de la "magnitud proporcional" a la cristalinidad de las muestras: producto de la altura por la semianchura.

#### 4.1.4. Morfología

En la muestra 1A de  $1/2$  h. de envejecimiento, fig. XXI se ven masas amorfas y un comienzo de formación de cristales.

La muestra 2A de  $3/4$  h., fig. XXII, es mucho más cristalina. Pueden apreciarse ya cristales alargados.

Al pasar a la muestra 3A de 1 h. de envejecimiento, fig. XXIII, la morfología es única en toda la microfotografía,



PICOS DE MAXIMA INTENSIDAD SELECCIONADOS  
PARA EL CALCULO DEL GRADO DE CRISTALINIDAD

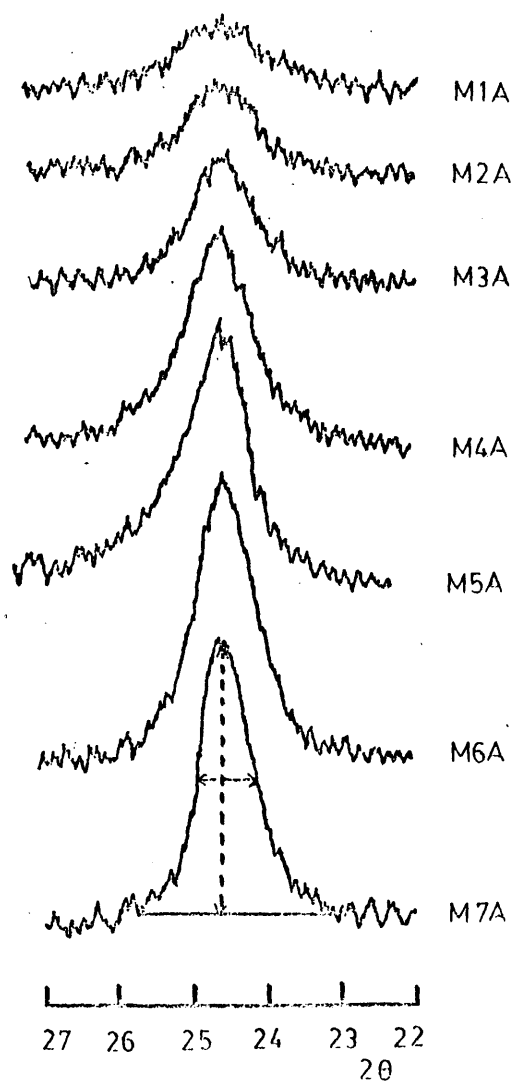


Fig XIX

Fig XX

CURVA DE VARIACION DEL GRADO DE CRISTALINIDAD  
CON EL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO

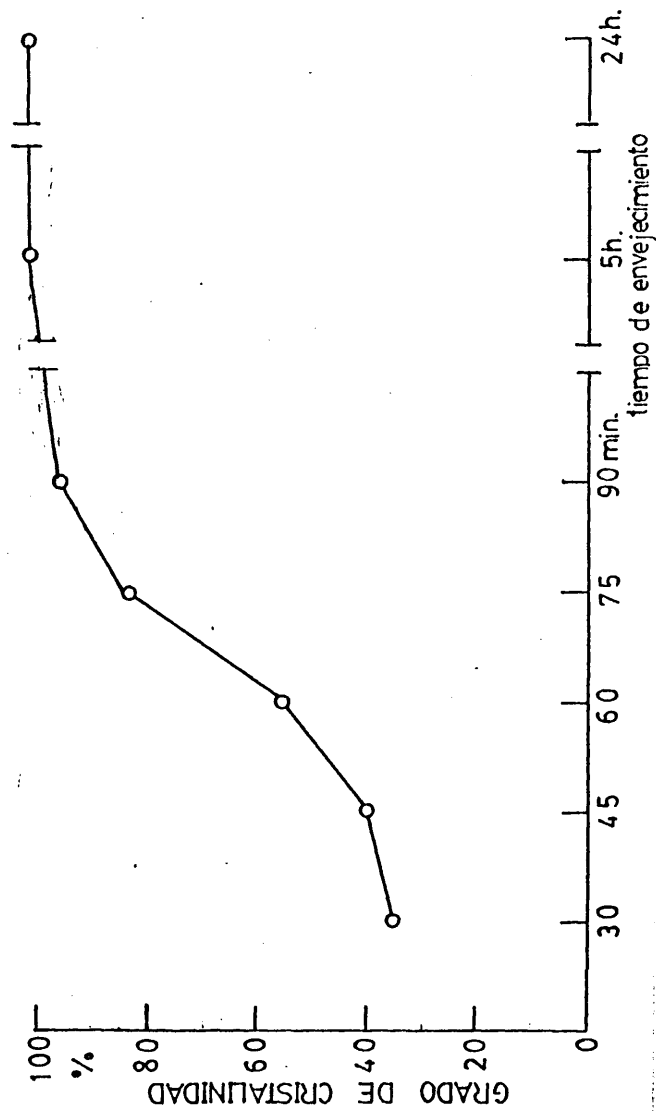


TABLA IX

VALORES MEDIOS DE LA MAGNITUD PROPORCIONAL A LA  
CRISTALINIDAD.

| Muestras | altura x semianchura<br>(cm <sup>2</sup> ) | % relativo. |
|----------|--|-------------|
| 1A       | 2,3 ± 0,2                                  | 36          |
| 2A       | 2,6 ± 0,2                                  | 40          |
| 3A       | 3,5 ± 0,2                                  | 56          |
| 4A       | 5,4 ± 0,1                                  | 86          |
| 5A       | 6,0 ± 0,1                                  | 95          |
| 6A       | 6,2 ± 0,1                                  | 100         |
| 7A       | 6,0 ± 0,2                                  | 98          |

y los cristales son alargados.

Esta misma morfología se mantiene invariablemente en las muestras 4A de  $1\frac{1}{4}$  h. de envejecimiento (fig. XXIV), en la 5A de  $1\frac{1}{2}$  h. (fig. XXV), en la 6A de 5 h. (fig. XXVI) y en la 7A de 24 h. (fig. XXVII).

A medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, en particular de 5 a 24 h., se observa un crecimiento del cristal a lo largo del eje "a", así como también en los bordes de los mismos a lo largo de eje "c", lo que los hace más regulares y cilíndricos.

Es decir, se consigue una mayor perfección de los cristales cuando se prolonga el tiempo de contacto de los precipitados con las aguas madres.

Según los distintos autores (65) las muestras sintéticas de goetita están formadas siempre por cristales aciculares, con una relación longitud / sección, considerable. Esto ocurre también en nuestro caso.

#### 4.1.5. Espectroscopía infrarroja

El estudio de las muestras por esta técnica, cuyos resultados presentamos a continuación, confirman la existencia exclusiva de  $\alpha$ -Fe OOH en todas ellas.

En la fig. XXVIII puede verse el espectro de la muestra 1A, que, según sabemos ya, tiene un contenido de sulfatos

MICROFOTOGRAFIA DE M.1A



Fig. XXI

MICROFOTOGRAFIA DE M.2A

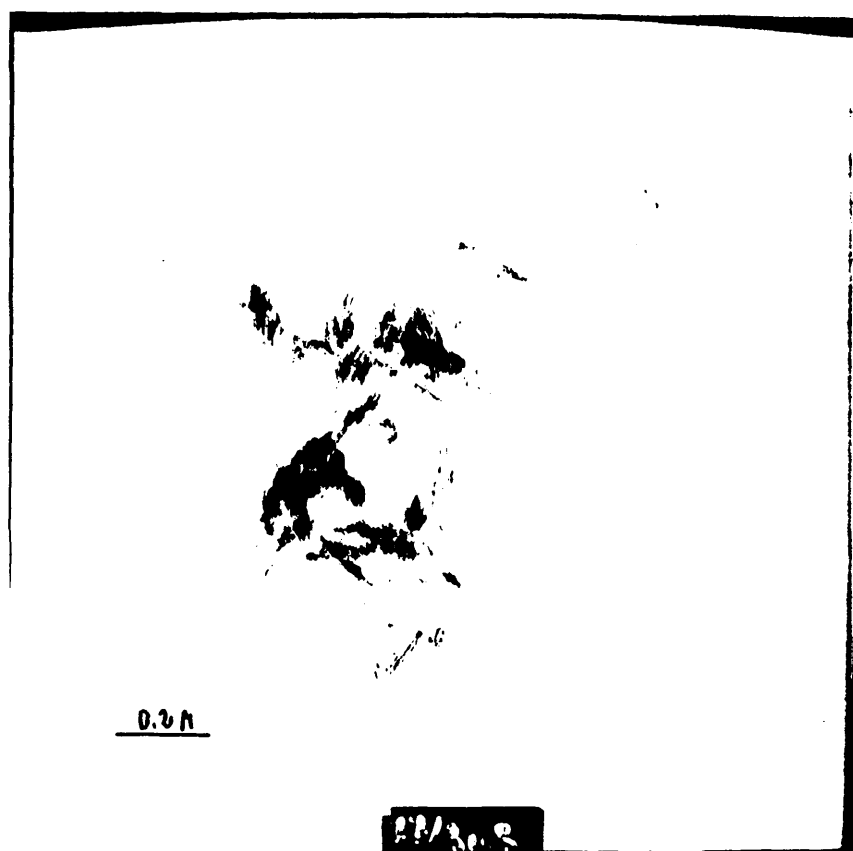


Fig. XXII

MICROFOTOGRAFIA DE M.3A



Fig. XXIII

MICROFOTOGRAFIA DE M.4A



Fig. XXIV



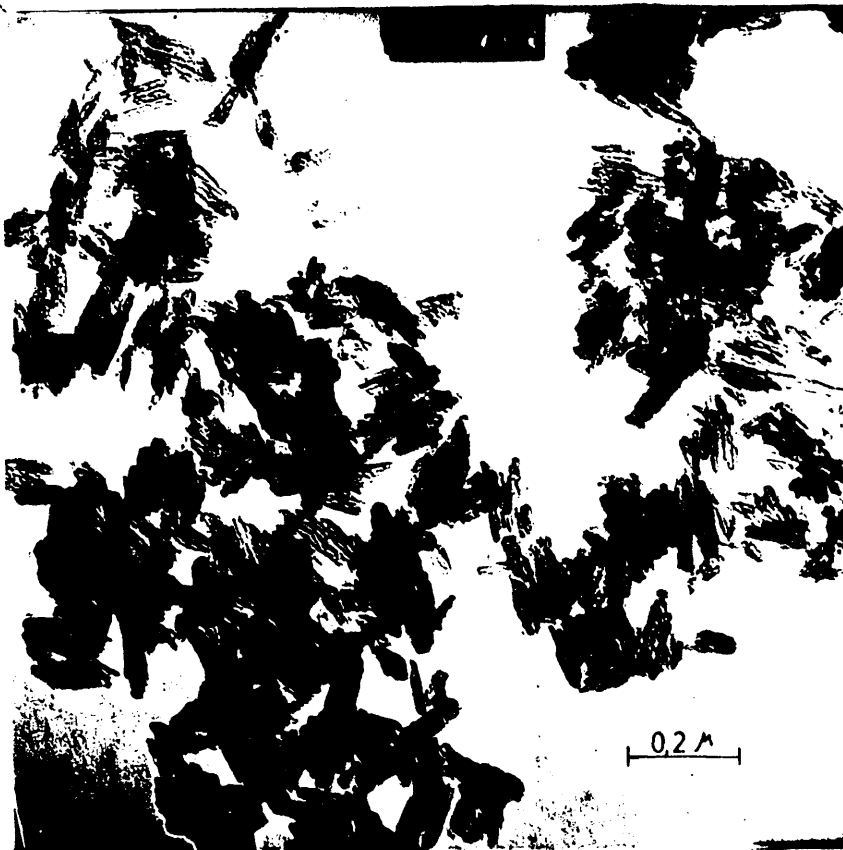
MICROFOTOGRAFIA DE M.5A

Fig. XXV

MICROFOTOGRAFIA DE M.6A

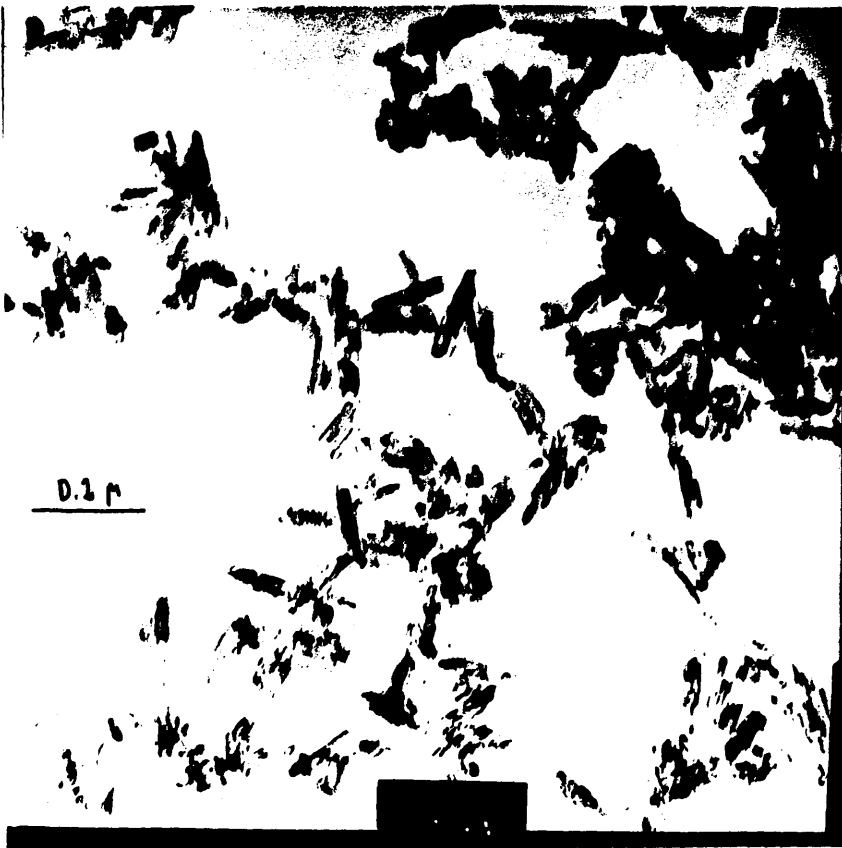


Fig. XXVI

MICROFOTOGRAFIA DE M.7A



Fig. XXVII

de 8,0 % expresado como  $\text{SO}_3$ , y una ordenación cristalina solo incipiente.

Pués bien, aparecen las bandas siguientes:

De  $3.400$  a  $3.160 \text{ cm}^{-1}$  zona del agua y de los hidroxilos, hay una banda muy ancha en la que puede distinguirse un máximo a  $3.400 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro algo diferenciado sobre los  $3.180$  que corresponderían, respectivamente, a la vibración de tensión del agua y a la de valencia de los hidroxilos.

A los  $1.624 \text{ cm}^{-1}$  hay una banda intensa característica de las vibraciones de flexión del agua.

De  $1.230$  a  $950 \text{ cm}^{-1}$  zona de las vibraciones  $\nu_3$  y  $\nu_1$  del ión sulfato, aparece un hombro a  $1.200$  y una banda intensa a  $1.132$  correspondientes a las vibraciones  $\nu_3$ , y otras dos de menor intensidad a  $1.040$  y  $980 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ).

A  $880$  y  $780 \text{ cm}^{-1}$  aparecen dos bandas que son características del  $\alpha\text{-FeOOH}$  y que no se solapan con las equivalentes de los otros oxihidróxidos de hierro.

A  $700 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda pequeña que atribuimos a la vibración  $\nu_4$  del ión sulfato, por encontrarse en la zona  $570\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$  en la que éste da una banda de intensidad media. Así luego veremos que en la muestra 2A de  $3/4$  h. de envejecimiento esta misma banda se transforma en hombro, y en las muestras sucesivas cuyo contenido en sulfatos es mucho menor, ya no se aprecia.

A 604 y 428  $\text{cm}^{-1}$  aparecen dos bandas que corresponderían al enlace Fe-O según el estudio realizado por Shokarev, Margulis y Vershinina (66) .

Estos autores, que han estudiado distintos sulfatos básicos de hierro y, también, preparados de  $\gamma$ -FeOOH y  $\alpha$ -FeOOH, encuentran, para este último compuesto, sendas bandas del enlace Fe - O, a 623 y 405  $\text{cm}^{-1}$ .

Por último, dos pequeñas bandas a 280 y 270  $\text{cm}^{-1}$ , que podrían ser de translación de los iones sulfato e hidroxilo respectivamente.

Puede decirse, como conclusión, que en esta muestra poco envejecida y de mala cristalinidad según los datos de rayos X y microscopio electrónico, la espectroscopía infrarroja detecta claramente la estructura de la goetita.

Señalamos que la banda a 1.100 $\text{cm}^{-1}$ , que ha sido considerada por Sato y colaboradores (67) como característica del  $\alpha$ -FeOOH, y, que aumenta cuanto menos cristalina es la muestra, nosotros creemos, por el contrario, que debe ser atribuída a la vibración  $\nu_3$  de los sulfatos, por ser la más intensa de este ión, ya que, permanece visible en muestras con un contenido en sulfatos de 0,6 %, habiendo desaparecido el resto de las bandas.

Respecto a la opinión de Tsymbal y colaboradores (68), que atribuyen a los oxihidróxidos de hierro amorfos, bandas a 985, 1060 y 1140  $\text{cm}^{-1}$ , que estarían debidas a los OH<sup>-</sup> superficiala

les, creémos por el contrario, que deben ser atribuidas al ión sulfato ya que están en la zona de las vibraciones  $\nu_1$  y  $\nu_3$  antes señaladas.

Nos interesa resaltar, que sobre la posible existencia de sulfatos básicos ó hidroxisulfatos de hierro en nuestras muestras, y sobre todo en aquellas de mayor contenido en sulfatos, efectivamente hay autores (69) (70) y (71) que afirman su existencia en muestras sintéticas preparadas por ellos, y otros que los han obtenido amorfos o cristalinos según el tiempo de envejecimiento. Así Nobuoca (72) y Margulis y col. (73) obtienen un sulfato básico de hierro amorfo por hidrólisis a pH 5-6 de una solución de sulfato férrico. Por su parte, Walter-Levy y Quemeneur (74) lo obtienen cristalino por el hecho de aumentar el tiempo de envejecimiento de 6 horas a un mes. La composición dada por estos autores es :  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$  ( $m \leq 5$ ).

En nuestro caso, creemos que podemos excluir ambas posibilidades.

Por una parte, en los diagramas de rayos X no aparece ningún pico que pudiera pertenecer a uno de los distintos hidroxisulfatos de hierro de difracción conocida. La elevada concentración de sulfatos en algunas de nuestras muestras, permite suponer que, en el caso de existir alguna de estas hidroxisales como componente único de las muestras, o acompañando a la goetita, sería netamente visible por difracción de rayos X, en el caso de que fuera cristalina. Así p. ej. el porcentaje de

$\text{SO}_3$  en uno cualquiera de los sulfatos básicos cristalinos conocidos, con mayor contenido de sulfatos, representa del orden del 30 % del peso de muestra total. Como en nuestro precipitado tenemos un 8 % de contenido en  $\text{SO}_3$ , esto quiere decir que un 25 % de la muestra debería estar en forma de sulfato básico, cantidad más que suficiente para ser detectada por rayos X.

Pero si consideramos todavía la posibilidad de que estas sales no sean cristalinas, llama la atención el hecho de que la muestra de 1/2 hora de envejecimiento, que es la más amorfa de todas, presente una incipiente ordenación de planos cristalinos, según la estructura de la goetita exclusivamente,

Por otra parte, nuestro espectro de infrarrojo difiere del dado por Margulis y colaboradores para el sulfato básico amorfo, en el trabajo antes citado. En particular, la banda de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  que en nuestro espectro es apenas visible, aparece como un hombro, sin embargo en el espectro dado por Margulis, es la banda más intensa de la zona a  $1116 \text{ cm}^{-1}$ , y las dos bandas características del ión sulfato a  $1132$  y  $1040 \text{ cm}^{-1}$  de nuestro espectro, no aparecen en el de ellos.

Por último no debemos olvidar que, según dijimos anteriormente, la mayor parte de los sulfatos contenidos en esta muestra son, muy probablemente, sulfatos adsorbidos.

En la fig. XXIX, aparece reproducido el espectro infrarrojo de la muestra 2A de 3/4 de hora de envejecimiento, y podemos apreciar que se parece mucho al de la muestra anterior 1A.

Tiene las mismas bandas y prácticamente con la misma

frecuencia de vibración, que el de muestra anterior. La única diferencia consiste en la disminución de la banda a  $700\text{cm}^{-1}$  del ión sulfato, que ahora aparece solo como un hombro, y la desaparición de la banda de translación de dicho ión, a  $280\text{cm}^{-1}$ , que ya era muy pequeña en la muestra 1A.

El espectro de la muestra 3A de 1 hora de envejecimiento, se parece a los anteriores, y podemos observarlo en la fig. XXX. Corresponde a la goetita con impurezas de sulfatos.

En él observamos que sigue la desaparición de unas, y la disminución de otras bandas del sulfato, fenómeno que se acentúa paralelamente a la disminución de la concentración de este ión en la muestra. Así, han desaparecido las bandas siguientes: 1200 (hombro); 700 ;  $280\text{cm}^{-1}$  y la  $970\text{cm}^{-1}$  se ha transformado en hombro.

En cambio, y debido a un perfeccionamiento de la ordenación cristalina, en la banda a  $3400\text{cm}^{-1}$ , que sigue siendo ancha, como en los espectros precedentes, pero están mejor diferenciadas las vibraciones de los hidroxilos y del agua libre. Del mismo modo, en la banda ancha de la zona de los  $400\text{cm}^{-1}$ , aparecen bien diferenciadas las siguientes: 450; 405 y 370 (hombro)  $\text{cm}^{-1}$ . La diferenciación de estas tres bandas ha sido considerada por Sato y colaboradores, autores antes citados, como "bandas de la cristalinidad", sirviendo por lo tanto, para distinguir cuantitativamente el grado de cristalinidad de la muestra goetita.

En el espectro de la muestra 4A de 1 1/4 de hora de envejecimiento (fig. XXX1), no hay nada que le diferencie de



ESPECTRO IR DE M 1A

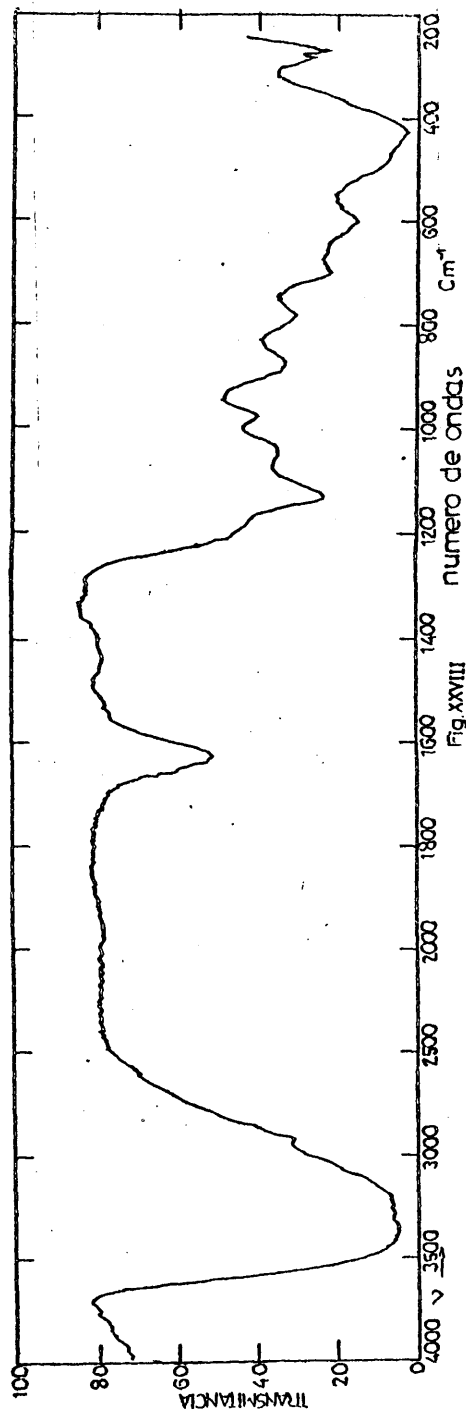


Fig. XXVIII

ESPECTRO IR DE MZA

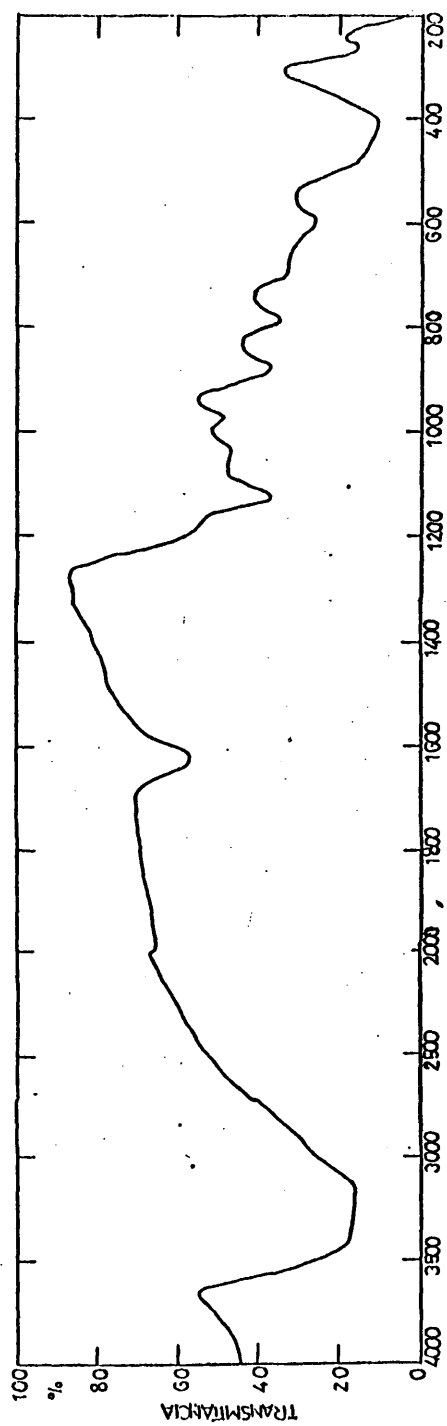


Fig. XXIX

ESPECTRO IR DE M3A

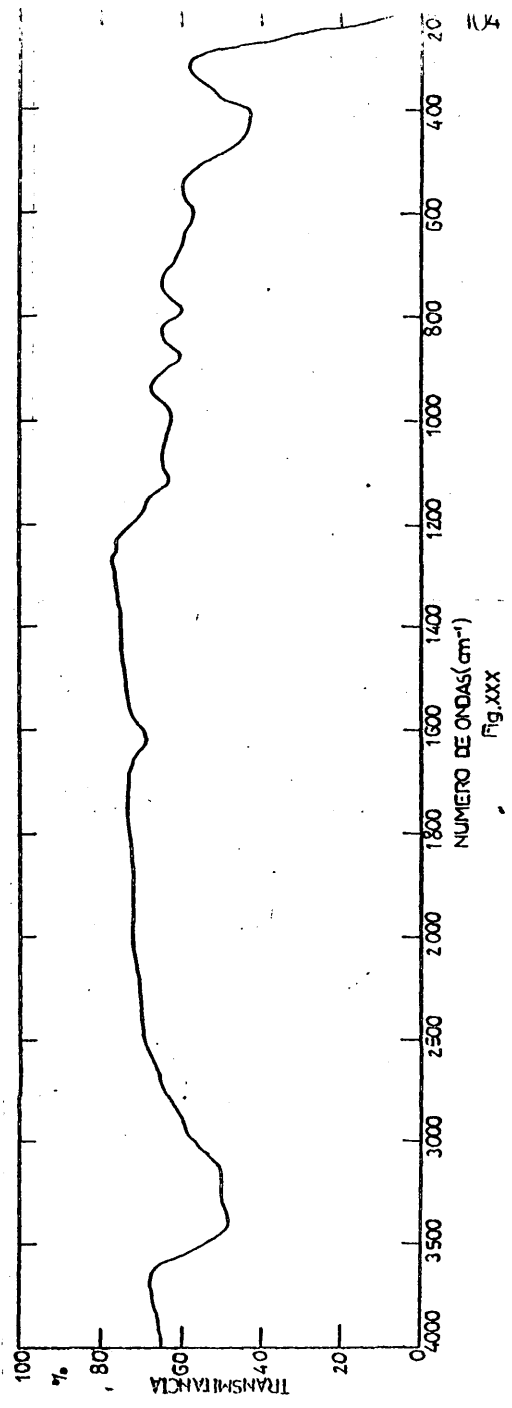


Fig. XXX

M3A

ESPECTRO IR DE M4A

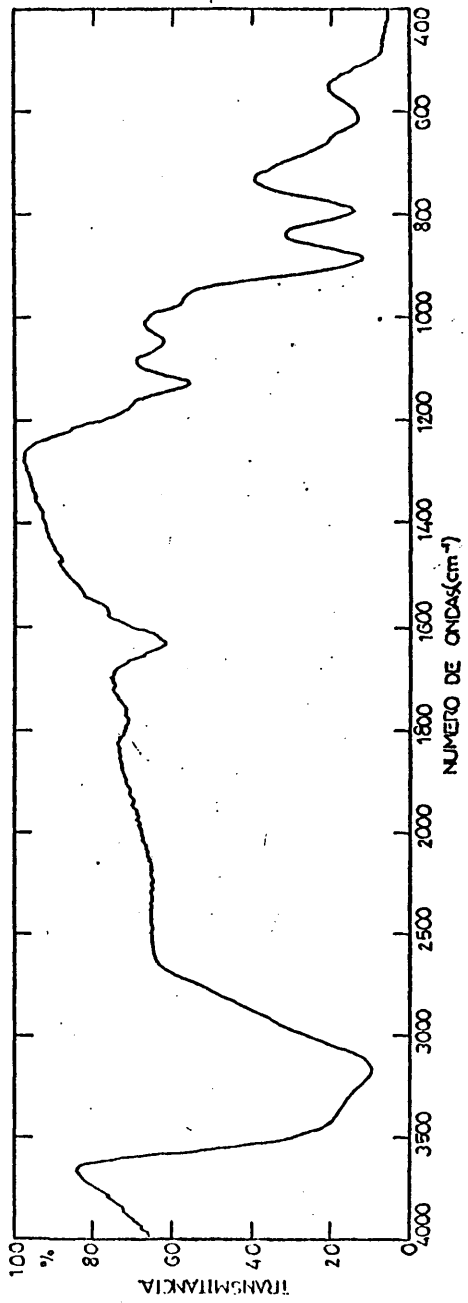


Fig. XXXI

ESPECTRO IR DE M5A

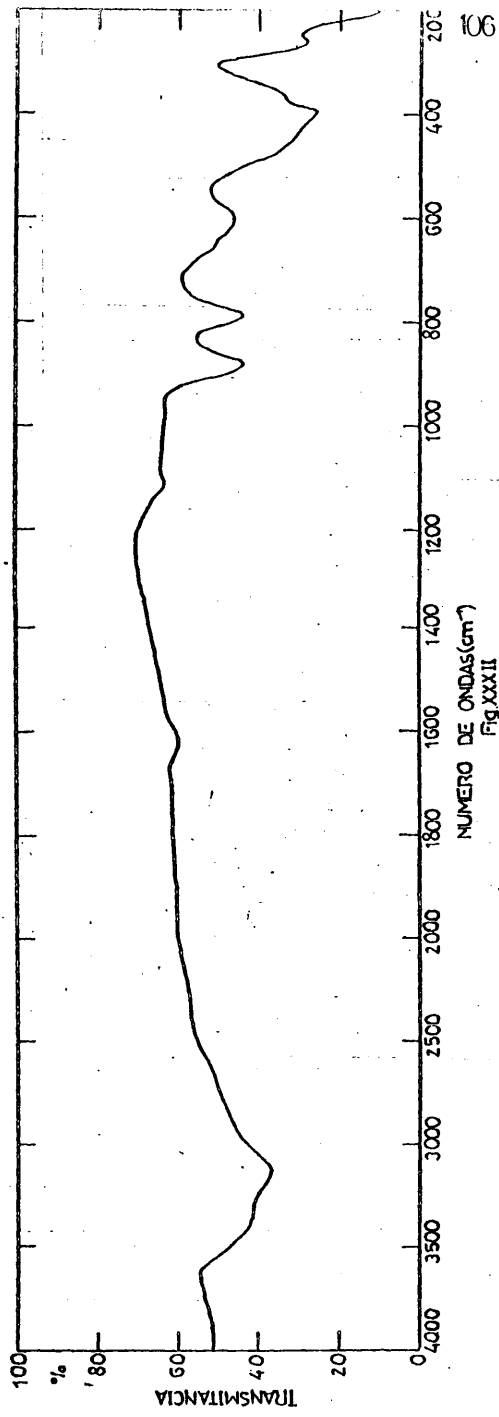


Fig. XXXII

ESPECTRO IR DE M6A

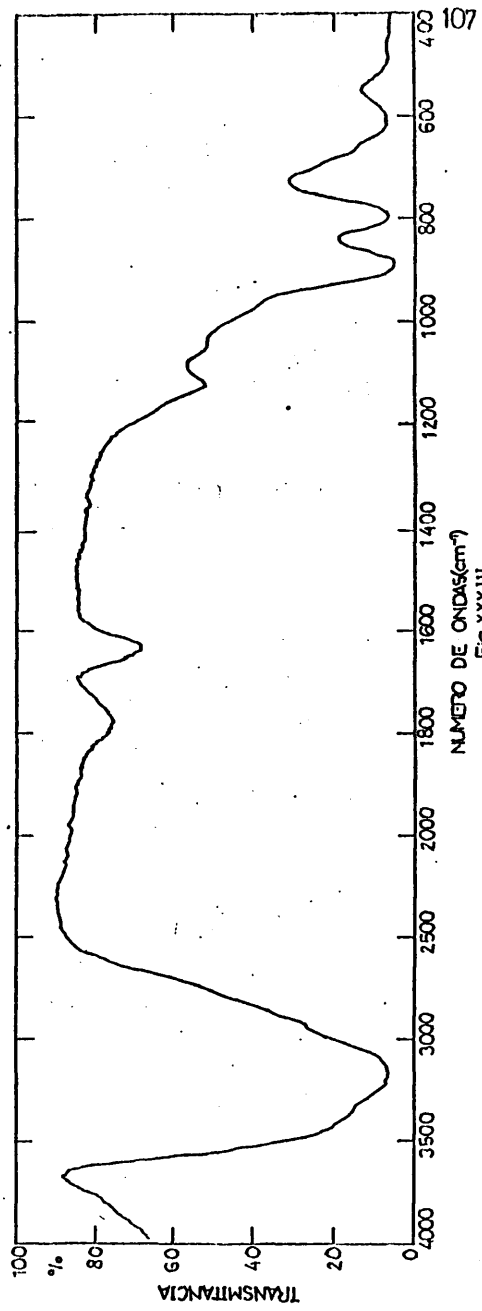


Fig. XXXIII

el anterior sensiblemente.

La muestra 5A de 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> de hora de envejecimiento tiene un espectro (fig. XXXII), en el que vuelven a apreciarse los mismos fenómenos que antes hemos indicado:

- Mejor diferenciación de hidroxilos y agua en la zona de 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

- Acentuación del hombro a 370  $\text{cm}^{-1}$ , convertido ahora en una banda, como corresponde a un aumento del grado de cristalinidad.

- La casi total desaparición de las bandas del ión sulfato, visible únicamente por la banda de 1110  $\text{cm}^{-1}$ , muy pequeña con relación a las propias de la goetita.

Tampoco en el espectro de la muestra 6A de 5 horas de envejecimiento (fig. XXXIII) hay nada nuevo que añadir con relación al anterior.

#### 4.1.6. Estudio Termoanalítico

El estudio térmico de todas las muestras se ha llevado a cabo por las dos técnicas termoanalíticas fundamentales: termogravimetría y análisis térmico diferencial.

Los resultados cualitativos obtenidos por ambas técnicas son perfectamente concordantes en todos los casos.

##### 4.1.6.1. Termogravimetría

En la fig. XXXIV está reproducida la curva TG de la

muestra 1A de 1/2 hora de envejecimiento. Se observa una primera caída, que comienza al mismo tiempo que se inicia el calentamiento, y termina sobre los 400°C. Después de un tramo horizontal de unos 60°, comienza una segunda caída que se prolonga hasta casi los 800° en pendiente muy suave.

Los valores correspondientes a ambas pérdidas, respectivamente del 18,5 % y 8,0% del peso de muestra, están reproducidas en la tabla VII. La coincidencia entre los resultados termogravimétricos y los de la determinación de sulfatos por análisis químico, nos permite identificar ambas pérdidas de peso como correspondientes, la primera, a la pérdida de agua, y la segunda, a la de los sulfatos.

Por otra parte, se ha procedido a la determinación de sulfatos en una muestra sacada de la termobalanza a 450°C. El contenido en sulfatos encontrado, expresado como  $\text{SO}_3$  y en porcentaje del peso de muestra inicial, es de 8,2%. Esto indica que el desprendimiento de  $\text{SO}_3$  no ha comenzado todavía a 450°C.

También se ha hecho análisis de sulfatos en una muestra calcinada a 900°C. El resultado es del orden del obtenido para el blanco, lo que indica la pérdida total de los sulfatos, inicialmente presentes en la muestra, y también, que dicha pérdida se produce, precisamente, entre los 400° y los 800°C.

Dentro de la caída debida al desprendimiento del agua hemos señalado con un círculo el punto que correspondería estequiométricamente al comienzo del desprendimiento del agua de



hidroxilación.

En la fig. XXXV vemos la curva TG de la muestra 2A de 3/4 de hora de envejecimiento. Esta curva tiene la misma forma que la anterior. La temperatura a la que ha terminado la primera pérdida de peso es de nuevo 400°C, y la segunda tiene lugar entre los 500° y los 800°C aproximadamente. Vuelve a haber una buena concordancia entre la determinación de sulfatos por análisis químico y por termogravimetría (tabla VII)

La fig. XXXVI reproduce la curva de la muestra 3A de 1 hora de envejecimiento, que presenta el mismo perfil que las anteriores. La pérdida de agua ha terminado sobre los 440° y el desprendimiento del  $SO_3$  se produce entre los 500 y los 800°C aproximadamente. De nuevo existe concordancia entre los valores termogravimétricos y los de análisis químico, tanto en la determinación de los sulfatos en la muestra inicial (tabla VII) como en la de una muestra calcinada a 450°C.

La fig. XXXVII corresponde a la muestra 4A de 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> h. de envejecimiento. La pérdida de agua no termina hasta pasados los 450°C y la pérdida de los sulfatos se produce en el intervalo 640 - 825°C.

En esta muestra, la determinación gravimétrica de sulfatos se ha hecho no sólo en la muestra inicial sino también en muestras calcinadas a 550 y 900°C, sirviendo estos análisis para confirmar una vez más, que en la gotita, obtenida en mo-

TERMOGRAMA DE M1A

Peso muestra 300,4 mg

$V_c = 300^\circ\text{C}/\text{h}$   $V_r = 30\text{cm}/3\text{h}$

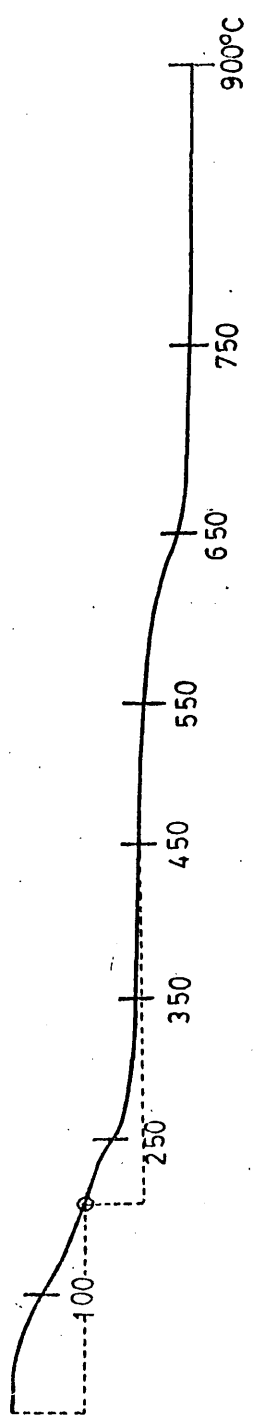


Fig XXXIV

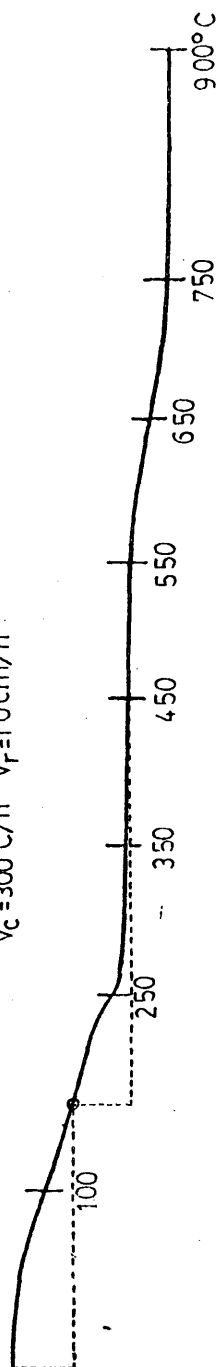
100 mg



TERMOGRAMA DE M.2A

Peso muestra 300,5 mg

$V_c = 300^\circ\text{C}/\text{h}$   $V_f = 10\text{cm}/\text{h}$



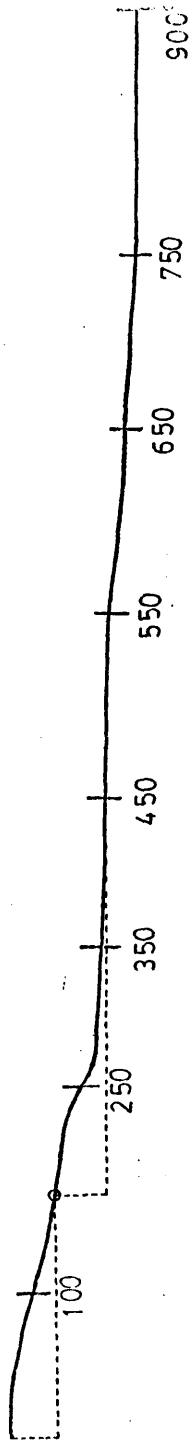
100 mg.

Fig XXXV

TERMÓGRAMA DE M.3A

Peso muestra 253,7 mg.

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$   $V_f = 10\text{cm/h}$



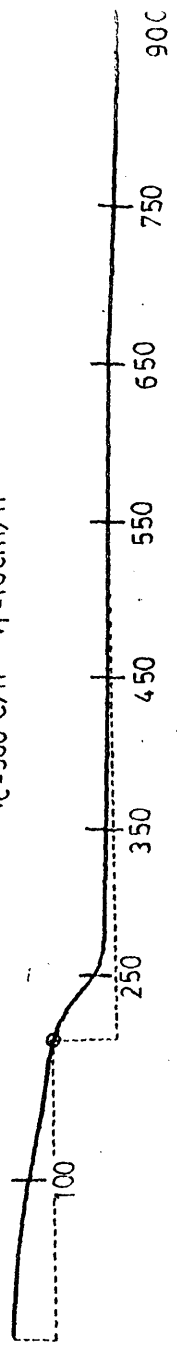
100 mg.

Fig XXXVI

TERMOGRAMA DE M4A

Peso muestra 302,3 mg.

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$   $V_r = 10\text{cm/h}$



100 mg.

Fig XXXVII

TERMOGRAMA DE M5A

Peso muestra 300,0 mg.

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$   $V_f = 10\text{ cm/h}$

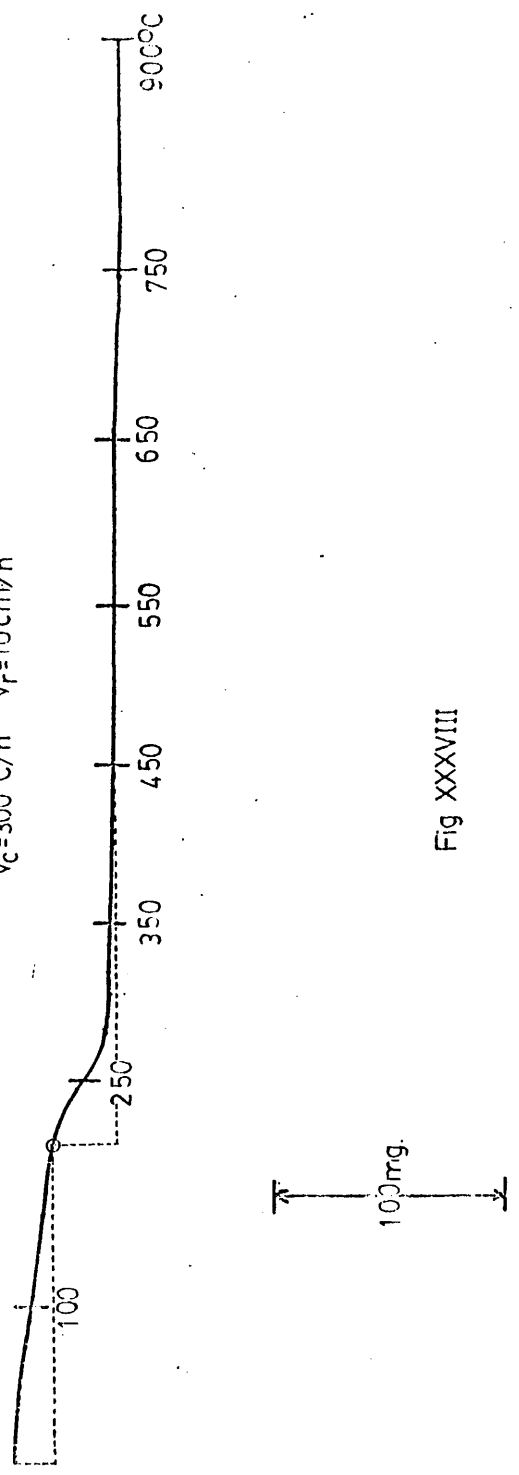


Fig XXXVIII

TERMOGRAMA DE M6A

Peso muestra 3044 mg.

$V_c = 300^\circ\text{C}/\text{h}$   $V_r = 10\text{cm}/\text{h}$

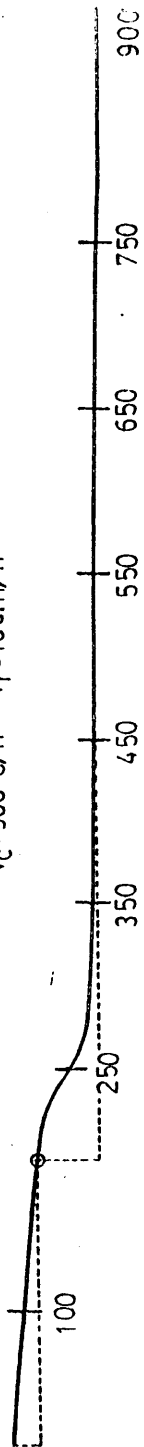
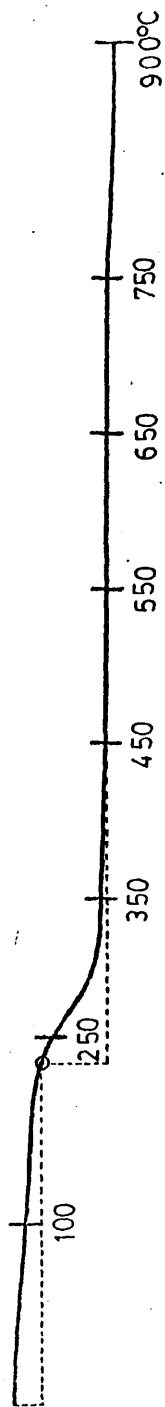


Fig XXXIX

TERMOGRAMA DE M7A

Peso muestra 300,0 mg.

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$   $V_r = 10\text{cm/h}$



100 mg

Fig XL



dio sulfúrico, la deshidratación precede a la pérdida de los sulfatos de la muestra y que es necesario alcanzar temperaturas muy elevadas para el desprendimiento total de los mismos.

Las figuras XXXVIII, XXXIX y XL , corresponden a las curvas TG de las muestras 5A, 6A y 7A de 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h. 5 y 24 horas de envejecimiento, respectivamente. Mantienen la misma forma que las anteriores curvas, y permiten ver la progresiva disminución del contenido en sulfatos al aumentar el tiempo de envejecimiento.

Como resumen del estudio termogravimétrico efectuado podemos decir que la pérdida de agua tiene lugar en todos los casos, desde el comienzo del calentamiento y de modo gradual, hasta terminar, entre los 400 y los 550°C, dependiendo de la cantidad de la misma. El desprendimiento del SO<sub>3</sub> comienza a los 460°C, como temperatura mas baja, en la muestra de mayor contenido de sulfatos. Su desprendimiento termina en todos los casos, sobre los 800°. En todas las curvas TG se puede diferenciar cualitativamente el agua adsorbida del agua de hidroxilación, preferentemente en las correspondientes a las muestras mas envejecidas. Pero no se puede precisar el valor cuantitativo del agua de hidroxilación, pués hay un solapamiento: el agua de humedad no termina de desprenderse ántes de comenzar la pérdida del agua de los hidroxilos. Se han hecho experiencias para tratar de conseguir la separación, empleando menores velocidades de calentamiento y registro, por ejemplo fig.

TERMOGRAMA DE M5A

Peso muestra 300,2 mg

$V_c = 50^\circ\text{C/h}$   $V_r = 30\text{cm}/24\text{h}$

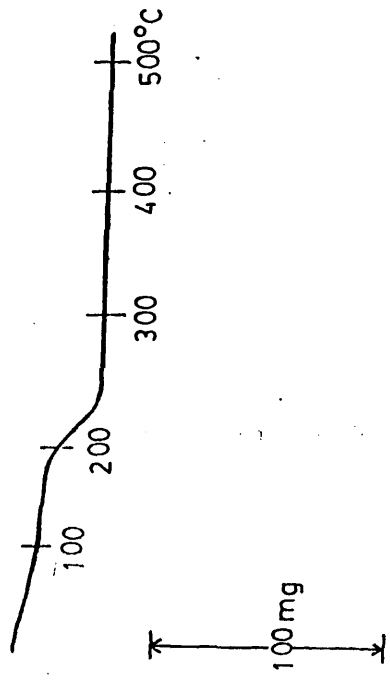


Fig XLI

CURVAS TG DE LAS MUESTRAS DE GOEITTA

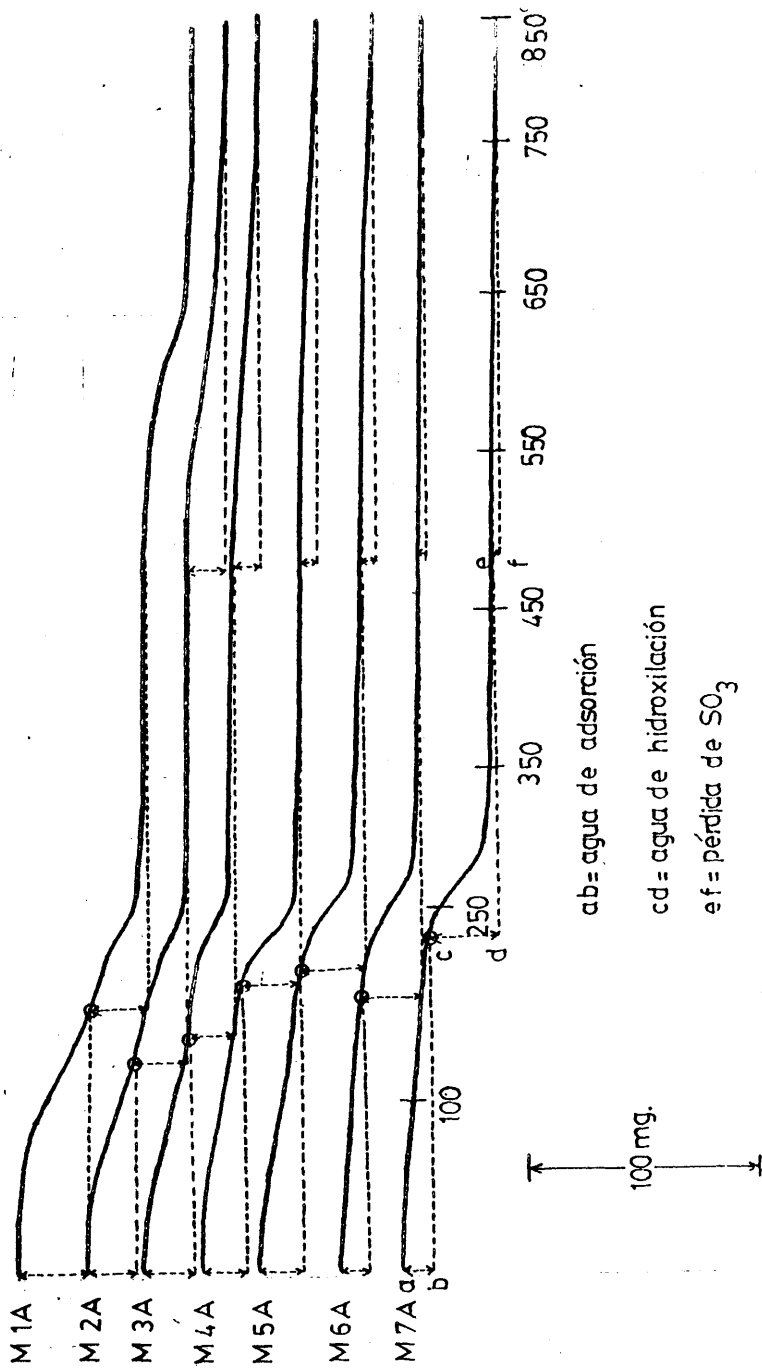


Fig. XLII

XLI, pero los resultados no han sido satisfactorios. La curva TG corresponde a una muestra 5A de 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h. de envejecimiento, la velocidad de registro es de 30 cm/24h., y la velocidad de calentamiento es de 50°C/h., se aprecia a los 75°C aproximadamente, solo un punto de inflexión, aunque mas acusado que en la fig. XXXVIII. También se ha intentado la diferenciación del agua de humedad y de deshidroxilación por medio de curvas de termogravimetría isotérmica, obtenidas a diferentes temperaturas, pero los resultados han sido de nuevo negativos, por lo que no las reproducimos.

Por otra parte, la comparación de todas las curvas TG, entre sí (fig. XLII), permite ver claramente que el agua absorbida disminuye paralelamente al contenido en sulfatos, aunque en menor proporción que éstos. Así, mientras el contenido en sulfatos de la muestra 7A de 24 horas de envejecimiento es solo un 10% del contenido de la muestra 1A, el agua absorbida de la primera es, todavía, el 37% de la correspondiente a la segunda.

#### 4.1.6.2. Análisis térmico diferencial.

La fig. XLIII reproduce la curva ATD de la muestra 1A de 1/2 hora de envejecimiento. En ella aparecen, bien diferenciados, tres picos endotérmicos y uno exotérmico pequeño.

El primero es un pico abierto, con el máximo mal diferenciado sobre los 150°C aproximadamente, que comienza a formarse desde el principio del calentamiento; corresponde a la pérdida del agua de humedad.

Sin que haya tiempo de alcanzarse la línea base, comienza el segundo pico endotérmico, con máximo a los 250°C, y que co



responde al desprendimiento del agua de hidroxilación. A los 350°C aproximadamente está terminado el pico y se ha alcanzado la línea base, que continúa hasta los 500°C.

Sobre los 515° se inicia el pequeño pico exotérmico que enlaza con el tercero y último pico endotérmico y que presenta su máximo a los 650°C.

Terminado este pico, la línea base continúa hasta los 800°C, fin de la experiencia, indicando que no se ha producido en la muestra ninguna transformación. Es bien visible una caída de la línea base, debida, principalmente, a la disminución de masa sufrida por la muestra, como consecuencia de las pérdidas de sustancias volátiles, agua y anhídrido sulfúrico, que representan el 26% de la masa total.

El residuo a 800°C ha sido analizado por difracción de RX, obteniéndose el difractograma del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hematites, bien cristalizado, fig. XLIV. No disponiendo en el momento de hacer este difractograma de tubo de cobalto, se hizo con tubo de cobre. Esa es la causa de que haya bastante fondo en el diagrama de difracción, y de que la intensidad de los picos esté bastante disminuída debido a fenómenos de absorción de la radiación por la muestra, pero ésto no ha impedido la identificación del óxido.

Tratando de identificar el pequeño pico exotérmico de máximo a 525°, se ha tomado muestra a 500° y 580°C respectivamente, o sea, antes y después del pico, para su análisis por



difracción de rayos X. Ambos difractogramas corresponden a muestras amorfas, si bien la calcinada a 580°C presenta un principio de cristalización del óxido, visible por sus líneas más intensas. Esto pone de manifiesto que son las impurezas de los sulfatos de la goetita deshidratada los que impiden la cristalización del óxido. Los picos exotérmicos corresponden, a menudo, a las transformaciones fase amorfa - fase cristalina y éste parece ser un caso más de esas transformaciones.

La curva ATD de la muestra 2A de 3/4 de hora de envejecimiento está representada en la fig. XLV. Comparada con la correspondiente a la muestra 1A, se observa una sola diferencia: la desaparición del pico exotérmico. El pico endotérmico correspondiente al desprendimiento de anhídrido sulfúrico es más pequeño que en la anterior, como corresponde al menor contenido de sulfatos en la muestra.

Con el fin de establecer en lo posible, las diferencias entre el agua de hidroxilación y la adsorbida, se han tomado muestras a 200 y 300°C, es decir, una vez terminado el desprendimiento del agua de humedad y la de deshidroxilación respectivamente. Ambas muestras han sido analizadas por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopio electrónico.

En la fig. XLVI se ha reproducido el difractograma de la muestra calcinada a 200°C. Corresponde a una muestra prácticamente amorfa, y su perfil es similar al de la muestra sin calcinar (fig. XV).



La fig. XLVII reproduce el espectro IR de esa misma muestra. Comparado con el espectro de la muestra sin calcinar (fig. XXIX), se ve que no existen diferencias sensibles. Únicamente se observa un incremento en el hombro a  $1200 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu_3$  de los sulfatos.

En la fig. XLVIII puede verse la microfotografía tomada a 100000 aumentos, de la muestra calcinada a  $200^\circ\text{C}$ . Comparada con la de la muestra inicial (fig. XXII) se ve que se mantiene intacta la morfología, viéndose los mismos cristales aciculares, característicos de la goetita.

La muestra calcinada a  $300^\circ\text{C}$  ha proporcionado el diagrama de rayos X reproducido en la fig. XLIX --a). En la misma figura se ha reproducido también el diagrama de la muestra calcinada a  $700^\circ\text{C}$ , en donde podemos ver la existencia del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (XLIX -b).

Se ve que esta muestra, totalmente deshidratada, es prácticamente amorfa, si bien comienzan a ser diferenciables los picos más intensos de la difracción de la hematites.

La fig. L, reproduce la microfotografía a 100000 aumentos, de esta misma muestra. A pesar de la pérdida total del agua de la goetita, aparece inalterada la morfología acicular de sus cristales, en los cuales se encuentran todavía todos los iones sulfatos de la muestra inicial. Son ellos, al parecer, los que mantienen dicha morfología, mientras permanecen en la muestra.

CURVA ATD DE MIA

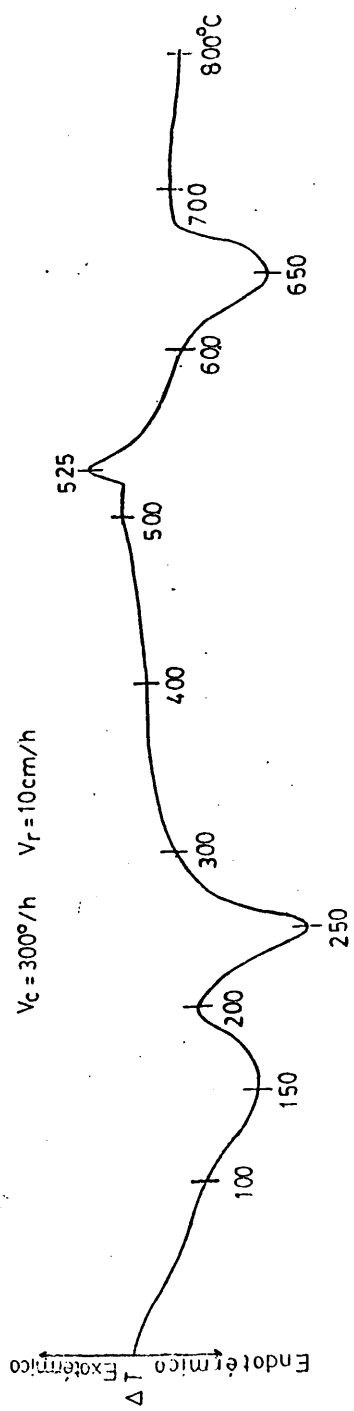


Fig XLIII



DIFRACTOGRAMA DE RX DE M1A CALCINADA A 800°C

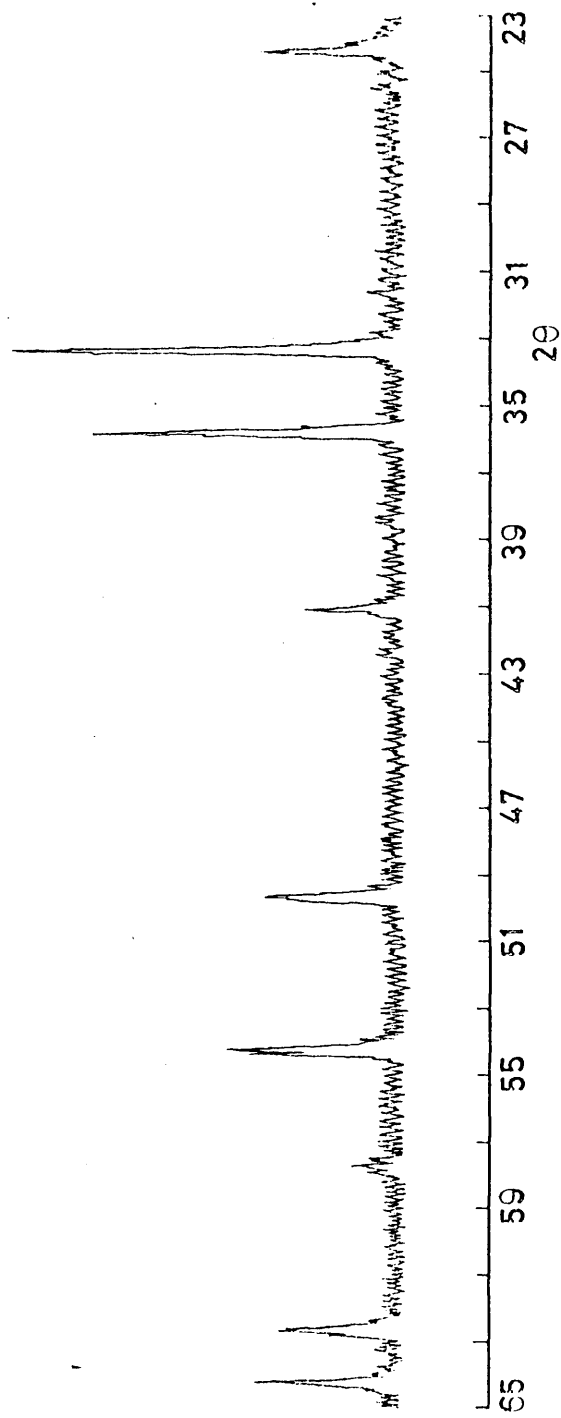


Fig. XLIV

CURVA ATD DE M2A

$V_c = 300^\circ/h$   $V_f = 10cm/h$

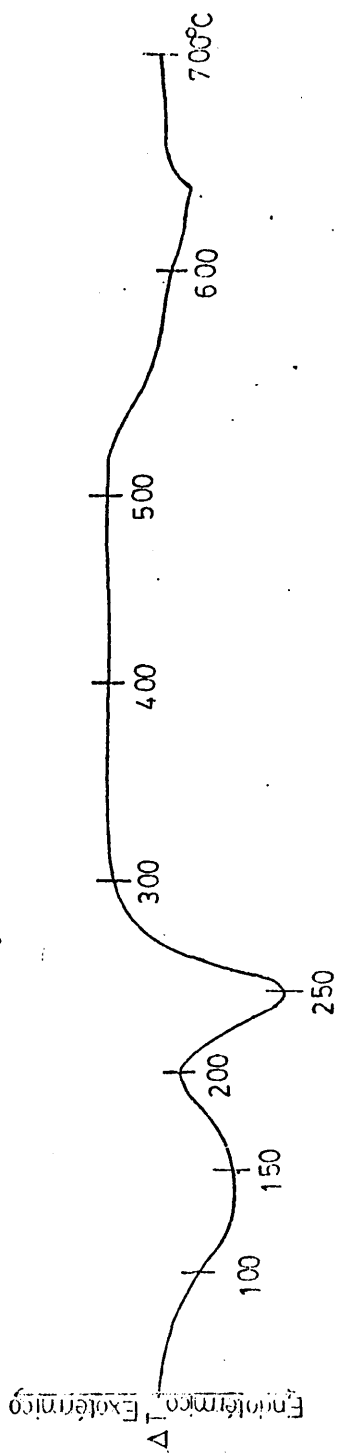


Fig XLV

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M 2A CALCINADA A 200°C

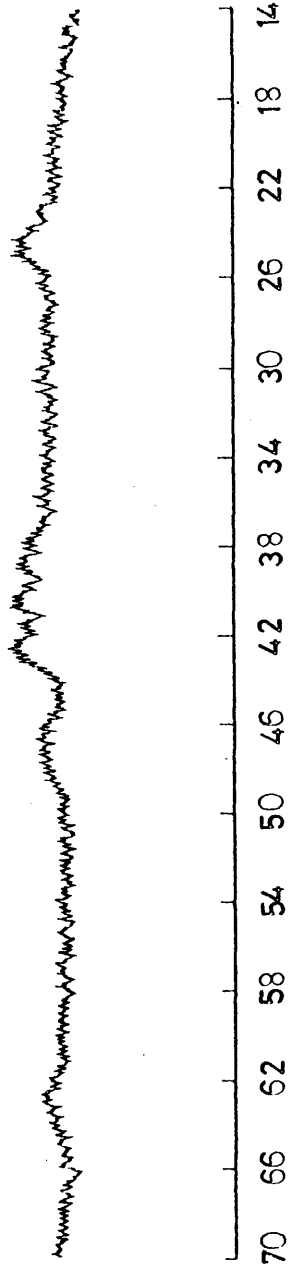


Fig. XLVI

ESPECTRO IR DE M 2A CALCINADA A 200°C

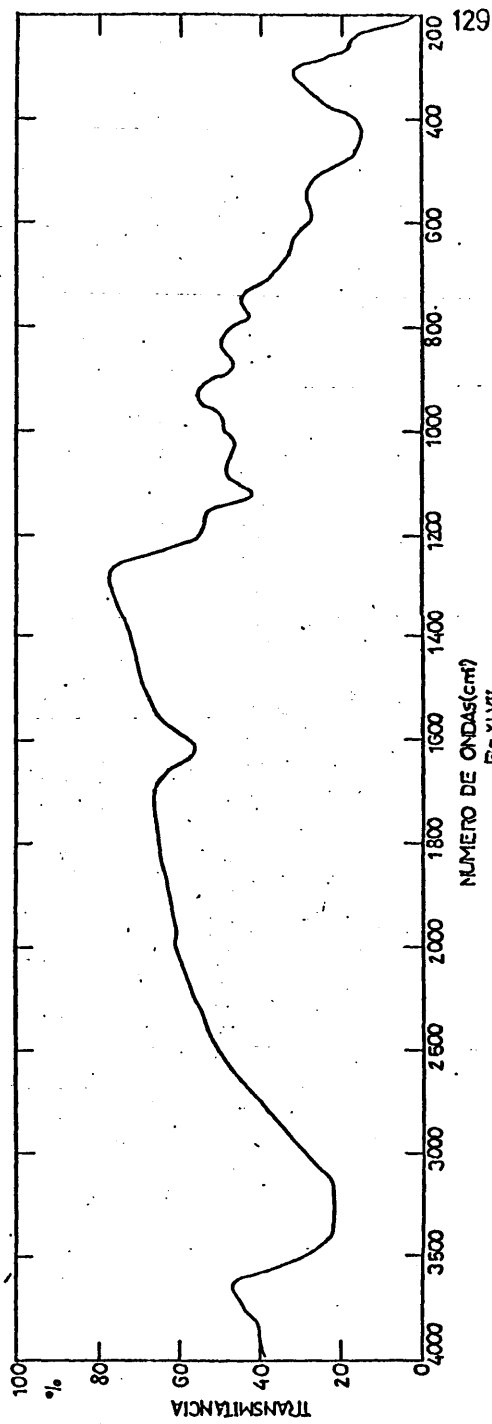


Fig. XLVII

MICROFOTOGRAFIA DE M.2A CALCINADA A 200°C



Fig. XLVIII

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M 2A

a.-calcificada a 300°C

b.-calcificada a 700°C

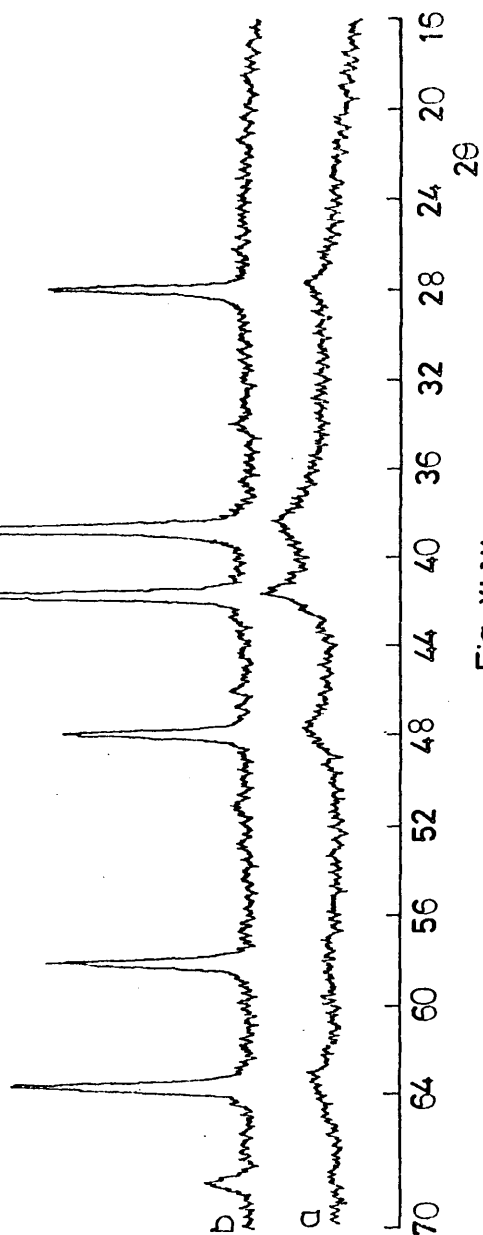


Fig. XLIX

MICROFOTOGRAFIA DE M.2A CALCINADA A 300°C



Fig. 1

Con el fin de ver si el fenómeno de la deshidratación es reversible, se ha mantenido la muestra calcinada a 300° en una atmósfera saturada de humedad durante 72 horas.

Un diagrama de rayos X de esta muestra saturada de humedad indica un compuesto amorfo, y su curva de ATD (fig LI), muestra únicamente un gran pico endotérmico de agua de humedad con máximo a los 100°C. A los 200°C, terminado ya el pico de pérdida de agua, se alcanza la línea base que se mantiene inalterable hasta el comienzo del pico endotérmico de desprendimiento de  $\text{SO}_3$ . Pero no aparece el pico de deshidroxilación a 250°C lo que indica que no se vuelve a la estructura de la goetita.

Por último, se ha obtenido también el espectro infrarrojo de esta muestra calcinada a 300°C.

En la fig. LII se reproduce dicho espectro. A parte de las bandas a 3400 y 1620  $\text{cm}^{-1}$  de tensión y de flexión del agua, aparecen las mismas bandas de sulfatos, que ya conocemos de la muestra inicial, con la diferencia de que el hombro a 1200  $\text{cm}^{-1}$  se ha transformado en una verdadera banda, al mismo tiempo que ha disminuído la intensidad de la banda a 1125  $\text{cm}^{-1}$ .

Han desaparecido todas las bandas características de la goetita: 880, 780, 600 y 410  $\text{cm}^{-1}$ , y en su lugar han aparecido las bandas a 535, 450 y 310  $\text{cm}^{-1}$  características de la hematites (75).

Una vez terminado el pico de desprendimiento de  $\text{SO}_3$ ,



la muestra ha sido analizada por difracción de rayos X y microscopio electrónico, la muestra correspondiente es la calcinada a 700°C.

El diagrama de difracción se ha reproducido en la fig. XLIX-b, correspondiendo a una hematites bien cristalizada.

La microfotografía correspondiente a 80000 aumentos (fig.LIII) muestra una morfología uniforme de cristales hexagonales planos con los bordes redondeados, generalmente.

Corresponde a una morfología de la hematites ya detectada por otros autores (65) (76)

La curva ATD de la muestra 3A de 1 hora de envejecimiento se reproduce en la fig. LIV.

Tiene el mismo perfil que la curva de la muestra 2A. El pico endotérmico de desprendimiento de  $\text{SO}_3$  aparece disminuido con relación al de la muestra anterior, como corresponde a su menor contenido en sulfatos.

La fig. LV corresponde a la curva ATD de la muestra 4A de  $1\frac{1}{4}$  h. de envejecimiento.

Siguen apareciendo los tres picos endotérmicos de pérdida del agua adsorbida, de desprendimiento de los hidroxílos, y del  $\text{SO}_3$ . Los picos del agua de adsorción y de desprendimiento del  $\text{SO}_3$  son sensiblemente menores, por serlo el contenido de ambos componentes en la muestra. Por eso mismo la temperatura

CURVA ATD DE MZA CALCINADA A 300°C Y MANTENIDA 72h. EN ATMOSFERA

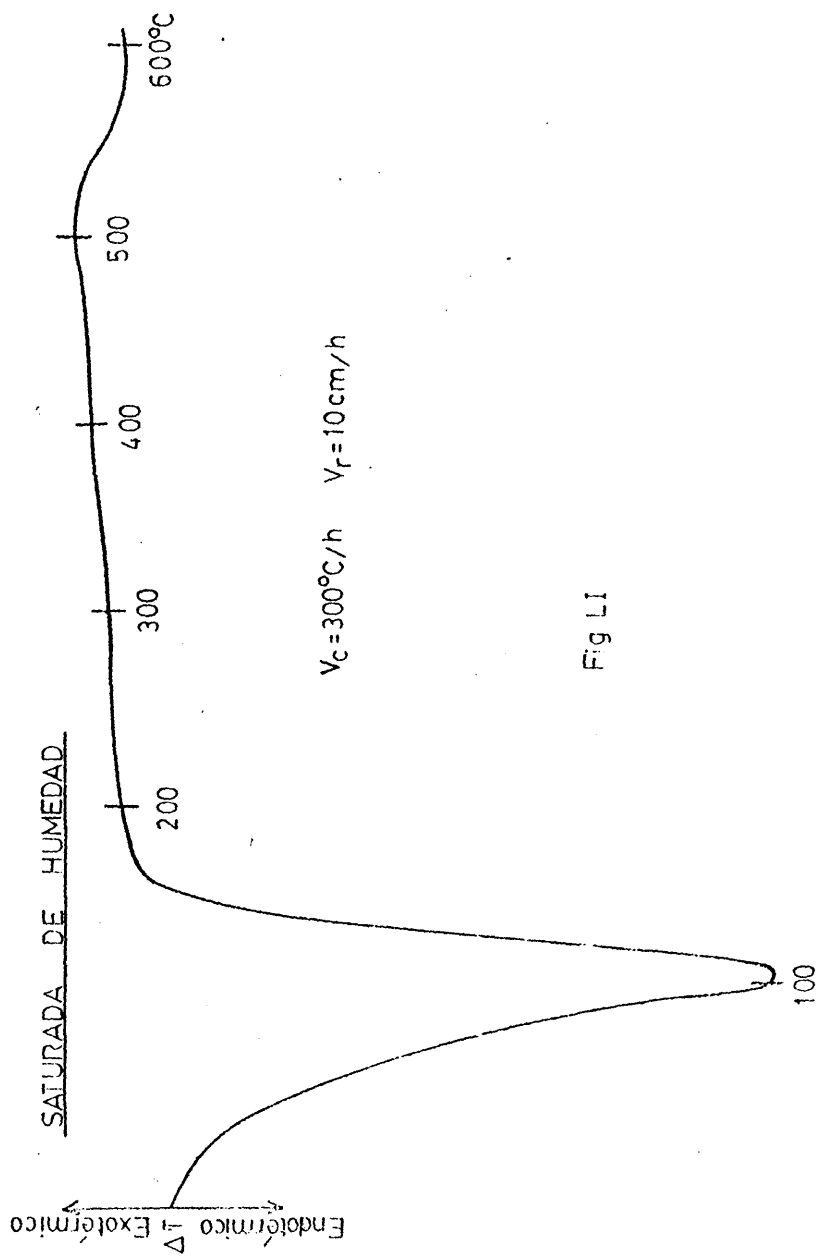


Fig LI

ESPECTRO IR DE MZA CALCINADA A 300° C

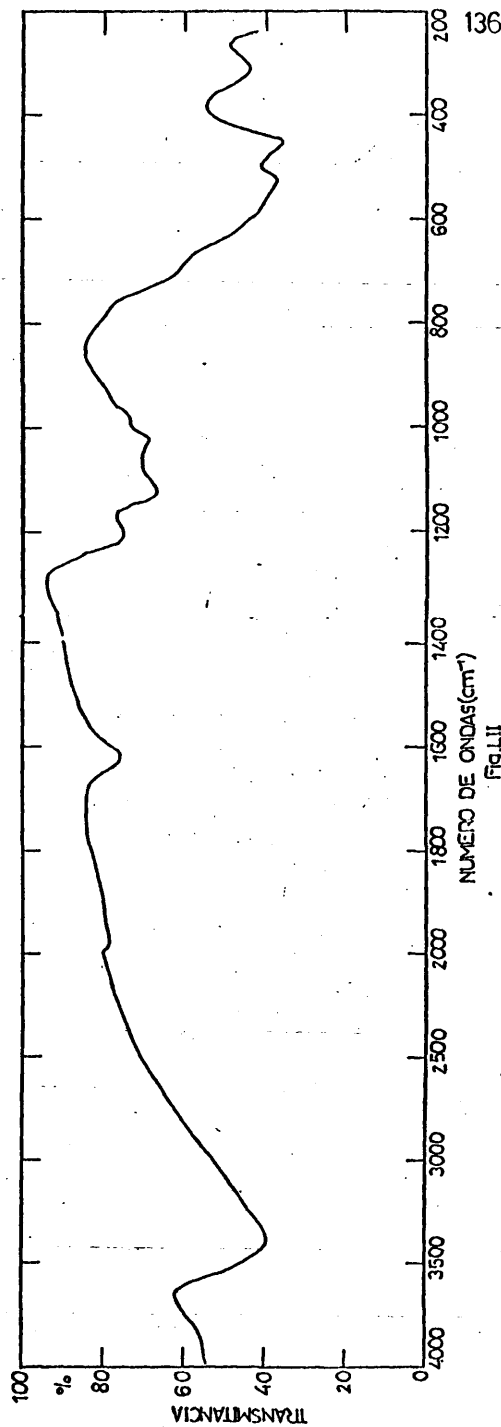


FIG. II

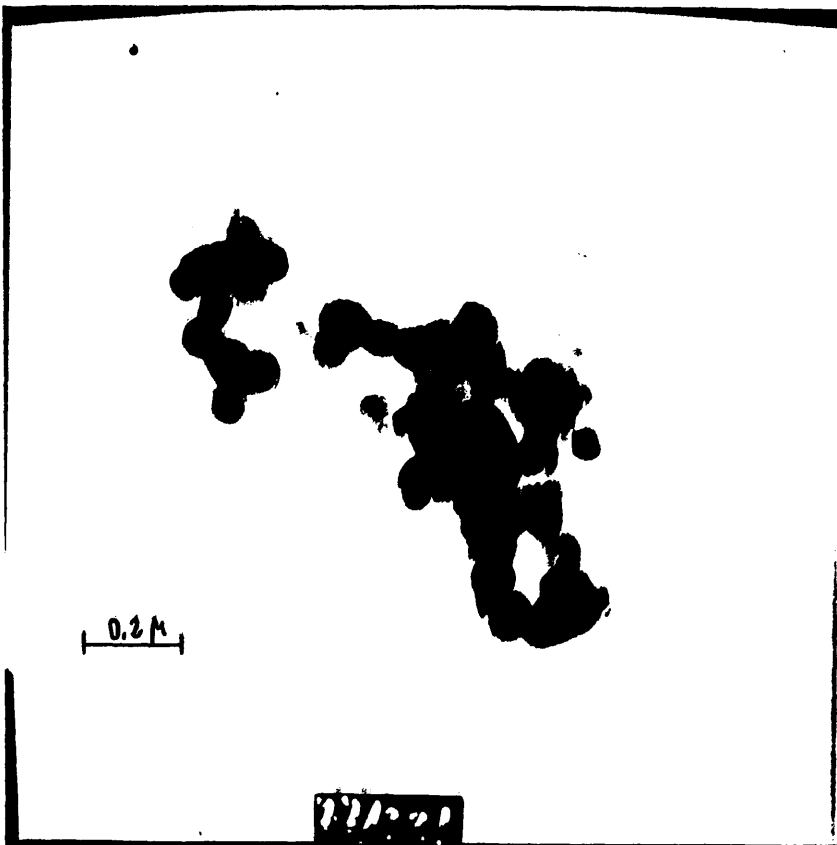
MICROFOTOGRAFIA DE M.2A CALCINADA A 700°C

Fig. LIII

CURVA ATD DE M3A

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$   $V_r = 10\text{cm/h}$

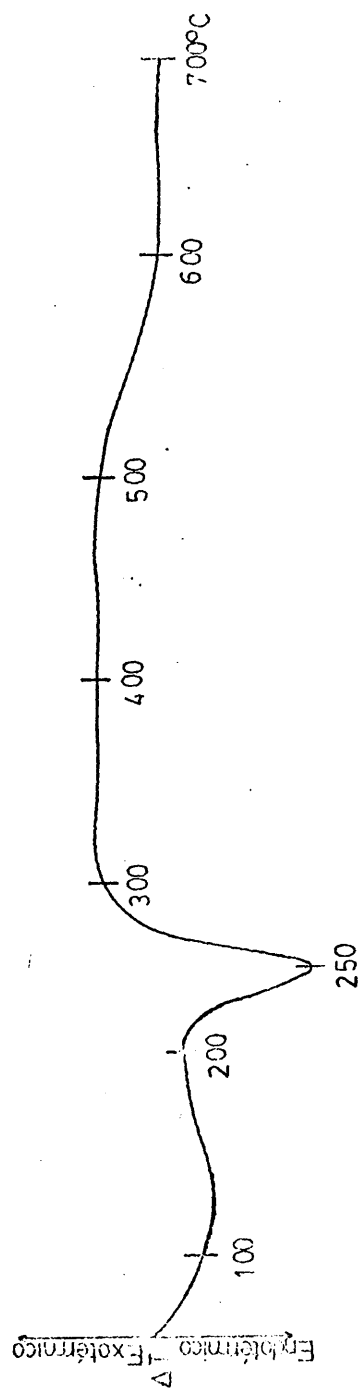


Fig LIV

CURVA ATD DE M4A

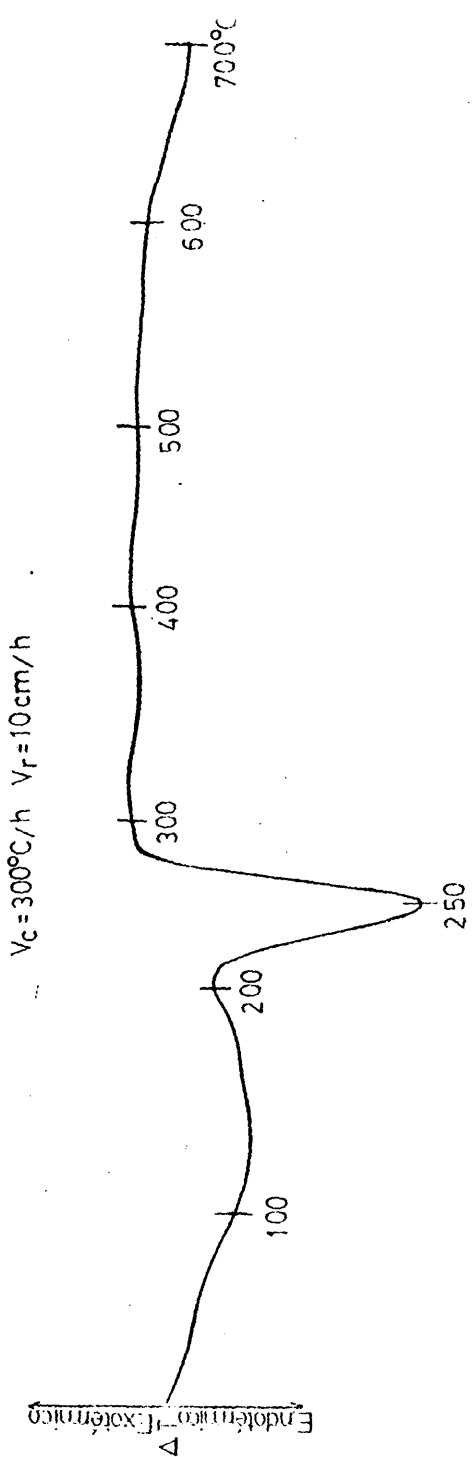


Fig LV

de comienzo del pico correspondiente a la pérdida del  $\text{SO}_3$  es de  $620^\circ\text{C}$  en vez de los  $500^\circ$  de las muestras anteriores. La temperatura del pico de deshidroxilación sigue siendo los  $250^\circ\text{C}$ .

La fig. LVI reproduce la curva ATD de la muestra 5A de  $1\frac{1}{2}$  h. de calentamiento.

Con el mismo perfil que las anteriores, esta curva tiene la particularidad de presentar el aspecto de la de una goetita casi pura.

El pico del agua de humedad es relativamente pequeño y el de desprendimiento de  $\text{SO}_3$  apenas visible. La diferencia con las curvas anteriores respecto al pico de deshidroxilación es únicamente un desplazamiento de  $10^\circ\text{C}$  hacia temperaturas más elevadas.

Al poder considerar esta muestra como una goetita prácticamente pura, nos ha parecido interesante hacer un estudio, en distintas etapas del calentamiento, del sólido calcinado, utilizando las técnicas habituales.

En la fig. LVII se reproduce el diagrama de difracción de rayos X de la muestra calcinada a  $200^\circ\text{C}$ , es decir inmediatamente antes de comenzar el pico de deshidroxilación. Este diagrama es idéntico al de la muestra sin calcinar (fig. XVIII).

También la microfotografía a 10000 aumentos (fig. LVIII), que presenta un campo uniforme de cristales aciculares característicos de la goetita, es similar a la de la muestra inicial

(fig. XXV).

En la fig. LIX-a vemos el diagrama de difracción de una muestra calcinada a 300°C, es decir después de terminado el pico de deshidroxilación. Este diagrama corresponde a una hematites pero no perfectamente cristalizada, como resulta evidente si lo comparamos con el diagrama de la muestra calcinada a 700°C, fig LIX-b.

Dado que el contenido en sulfatos de esta muestra es solo de 1% expresado como  $SO_3$ , mientras que el de la muestra 2A de 3/4 h. de envejecimiento es de 6.3 podemos atribuir a dichos sulfatos el hecho de que ésta última muestra calcinada a 300°C sea prácticamente amorfa. Por tanto un contenido de sulfatos más elevado retrasa la temperatura de aparición de la estructura del  $\alpha Fe_2O_3$ .

Sin embargo, la microfotografía, también a 100000 aumentos, de esta misma muestra, es decir de la goetita calcinada a 300°C no presenta ninguna variación en la morfología, fig. LX. El campo, perfectamente homogéneo, reproduce los mismos cristales aciculares de la muestra no calcinada, así como de la muestra que ha perdido únicamente el agua de humedad. No ha variado tampoco el tamaño de los cristales, ni su aspecto. Es decir, se trata de unas condiciones en las que el óxido férrico, con estructura de hematites, tiene morfología de goetita.

Por último, la muestra calcinada a 700°C está constituida únicamente por cristales hexagonales de bordes redondeados



típicos de la hematites, que ya hemos visto en una muestra análoga obtenida a partir de la de 3/4 de hora de calentamiento (fig. LXI, 80000 aumentos) y que según sabemos tiene la estructura cristalina de dicho compuesto.

La fig. LXII reproduce la curva ATD de la muestra 6A de 5 horas de envejecimiento. Es prácticamente idéntica a la de 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> hora (fig. LVI), con sólo un desplazamiento, de  $\approx$  de 30° hacia temperaturas más altas, del pico de deshidroxilación, que al mismo tiempo, es más agudo que el de muestra precedente.

Por último, en la fig. LXIII vemos la curva ATD de la muestra 7A de 24 horas de envejecimiento.

De nuevo hay un desplazamiento notable de la temperatura del pico de deshidroxilación, que en este caso es de 335°. También está desplazado naturalmente el comienzo del pico, que se inicia sobre los 290°C en vez de los 200-220°C de las muestras anteriores. Es el único caso en que se aprecia netamente una separación entre el pico del agua de humedad y el del agua de deshidroxilación.

En las dos últimas muestras se aprecia un sensible desplazamiento de la temperatura del pico de deshidroxilación. Mientras en todas las otras muestras esta temperatura se encuentra alrededor de los 250°C, ahora está sobre los 300°C.

Mackenzie y Bergren (17) han constatado un desplazamiento del pico de deshidroxilación, que pasa de ser de 300°C en una muestra de goetita sintética a 400°C aproximadamente en

CURVA ATD DE M5A

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$   $V_r = 10\text{cm/h}$

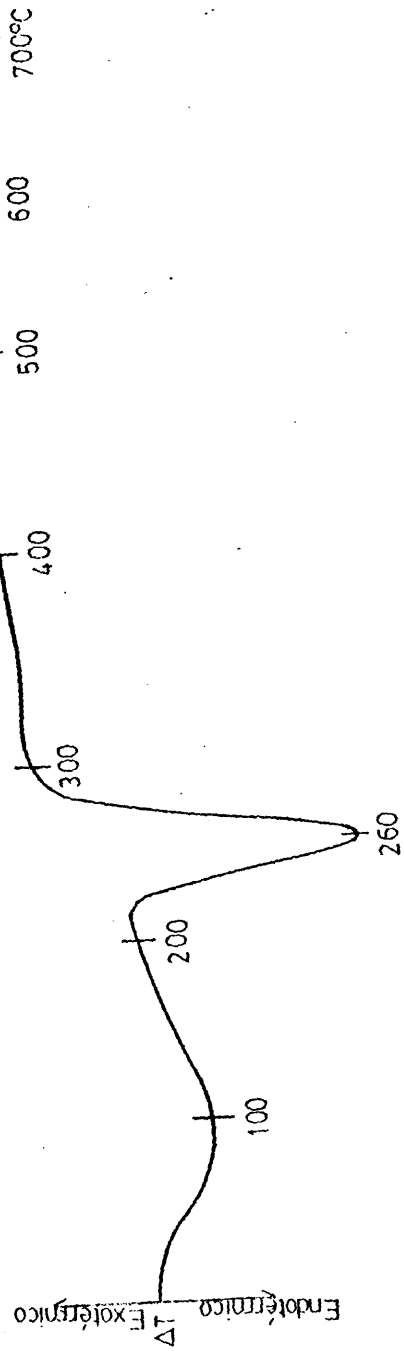


Fig LVI

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M5A CALCINADA A 200°C

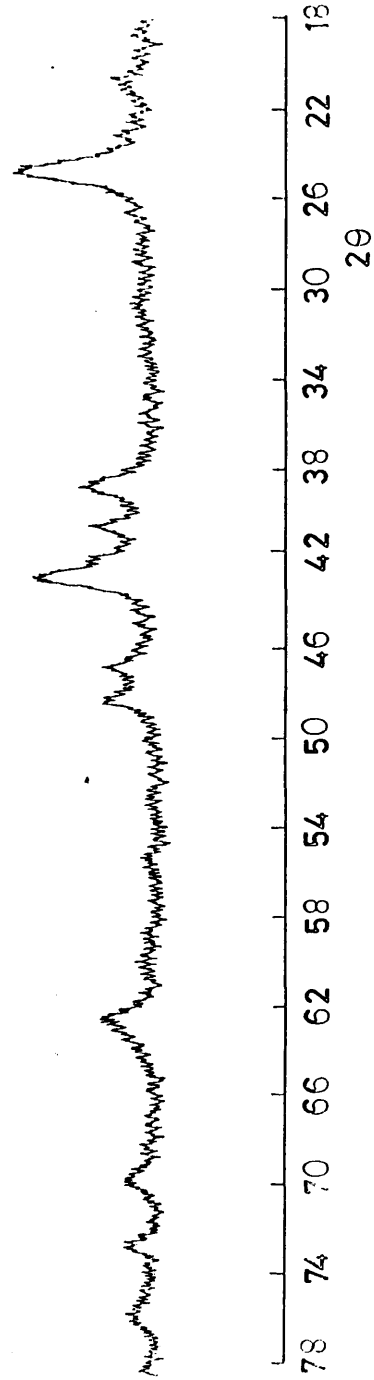


Fig. LVII

MICROFOTOGRAFIA DE M.5A CALCINADA A 200°C

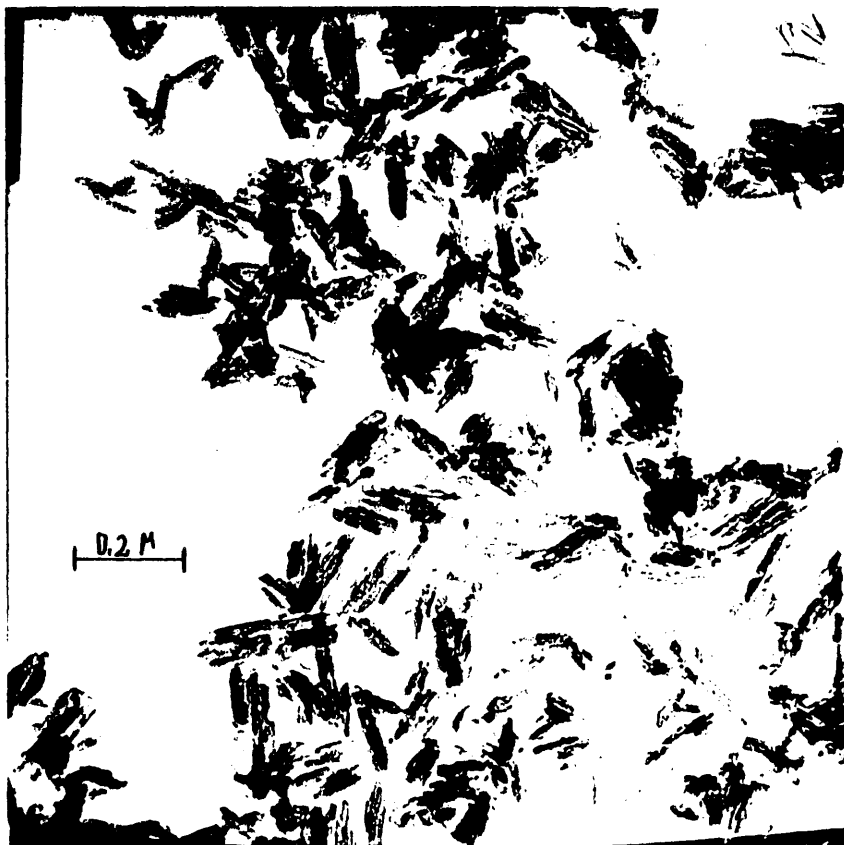


Fig. LVIII

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M5A

a.- calcinada a 300°C  
b.- calcinada a 700°C

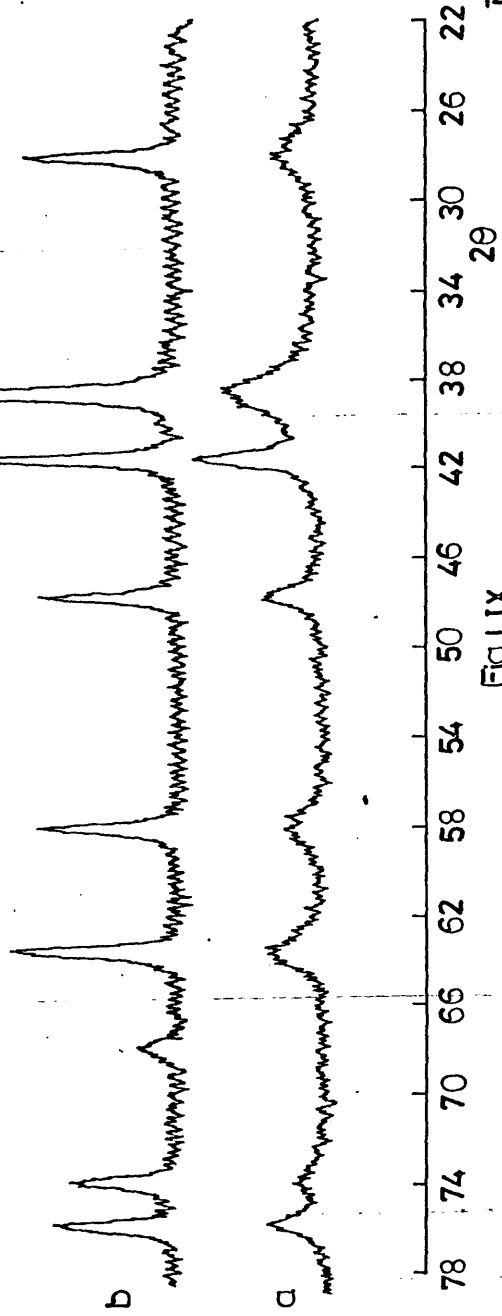


Fig.LIX

MICROFOTOGRAFIA DE M.5A CALCINADA A 300°C

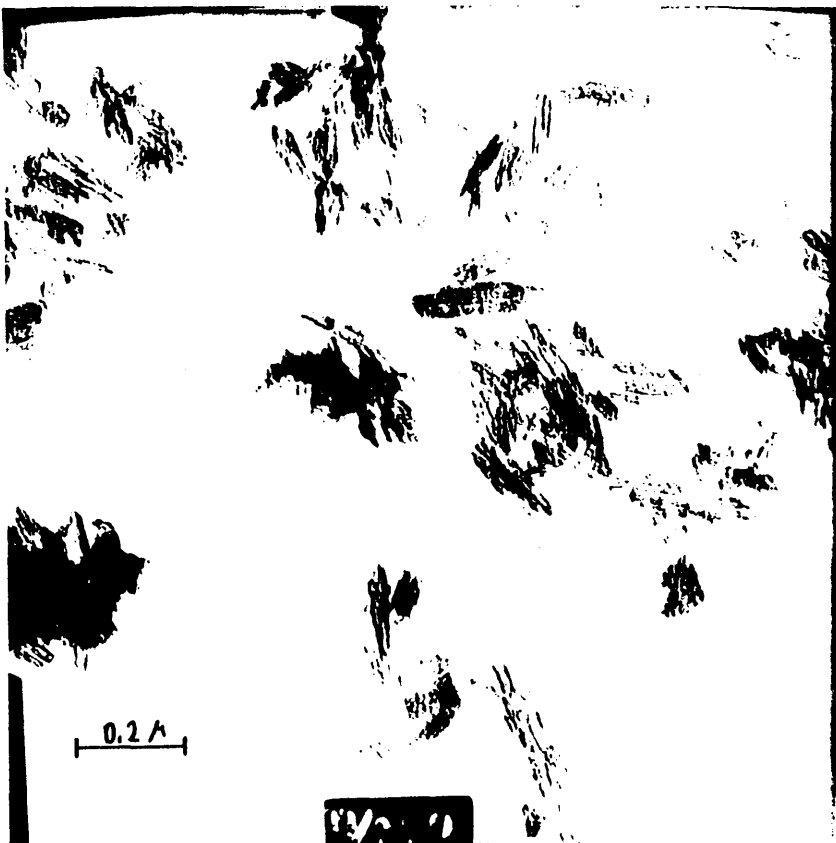


Fig. LX

MICROFOTOGRAFIA DE M.5A CALCINADA A 700°C



Fig. LXI

CURVA AID DE M6A

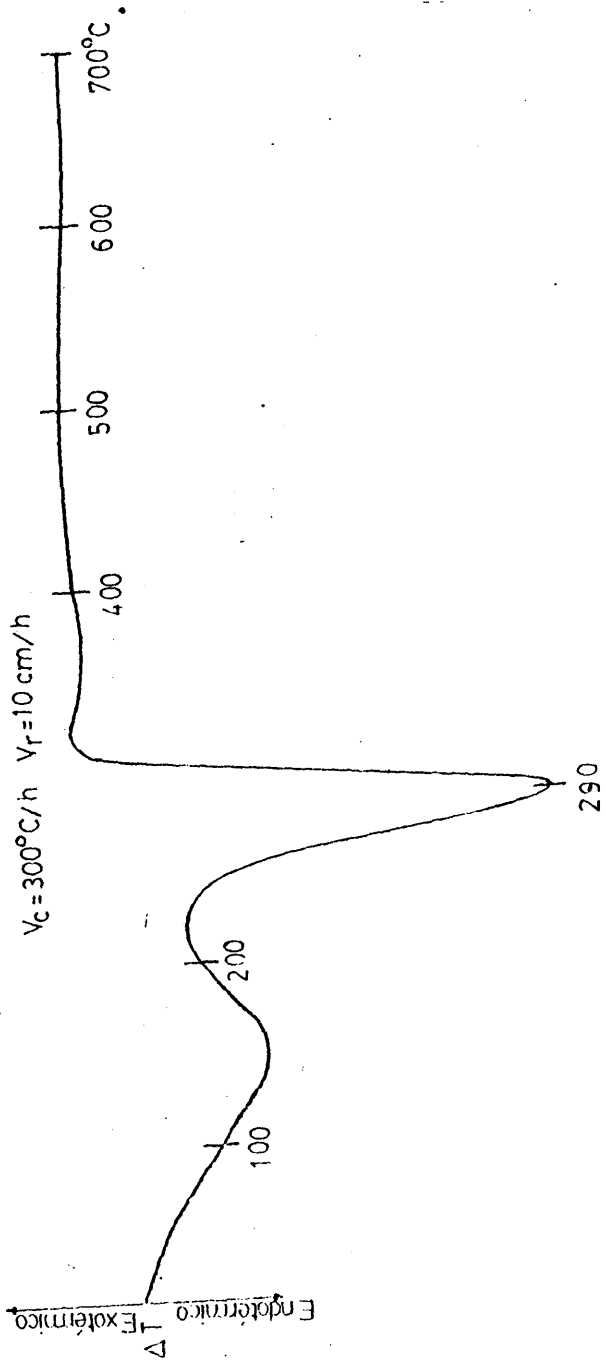


Fig LXII



CURVA ATD DE M 7A

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$     $V_r = 10\text{cm/h}$

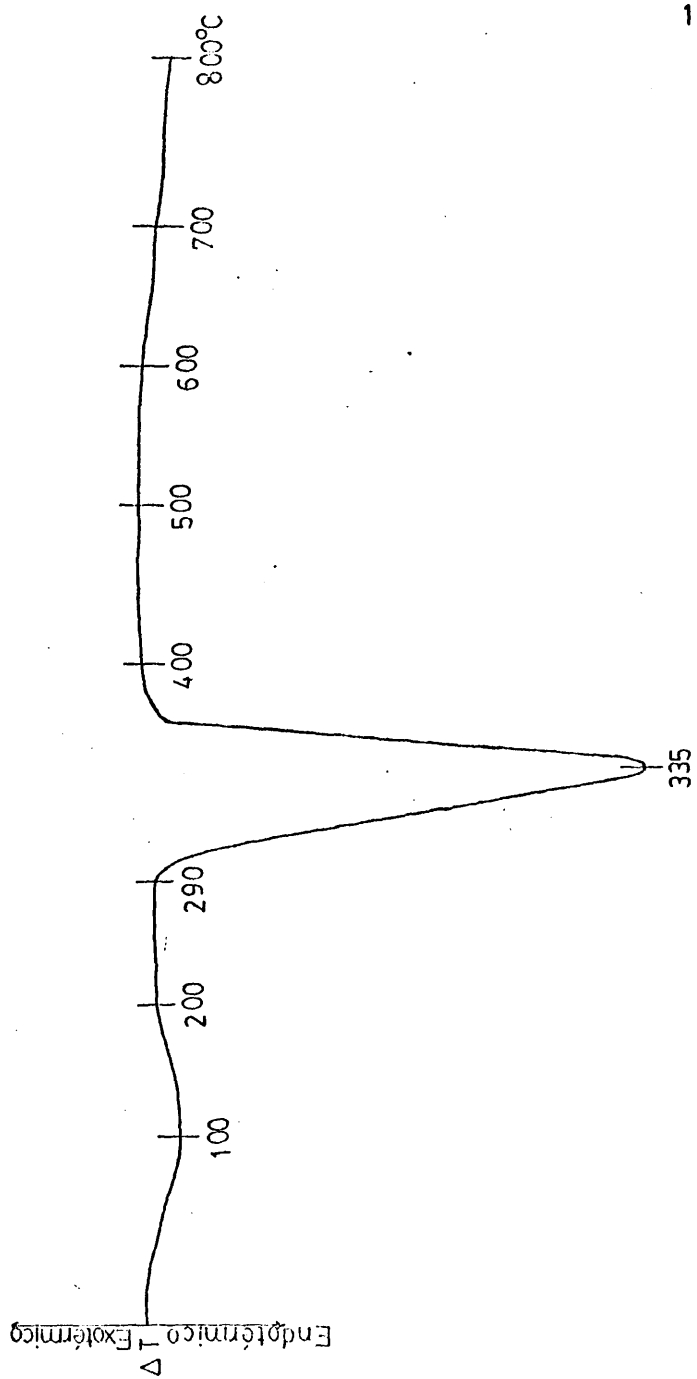


Fig LXIII

una goetita natural y que lo explican por un aumento del tamaño de las partículas y de 1 grado de cristalinidad. La misma consideración hacen Paterson y Swalfield ( 77).

En nuestro caso, las muestras de 5 y 24 horas de envejecimiento, en las que se ha observado el desplazamiento de 50°C en la temperatura del pico de deshidroxilación, son las de mayor grado de cristalinidad, y tamaño de partícula, coincidiendo con las opiniones de Mackenzie y Paterson.

#### 4.1.7. Calores de deshidroxilación

La separación entre las zonas de desprendimiento del agua procedente del  $\alpha$ -FeOOH y de los sulfatos que le acompañan y que permanecen en su totalidad en la muestra, después de que ésta se ha transformado en óxido, hacen posible el cálculo de la entalpía de deshidroxilación. El problema de un cierto solapamiento entre el desprendimiento del agua adsorbida y de deshidroxilación, que hemos visto en las curvas termogravimétricas y de análisis térmico diferencial, obtenidas como sabemos en atmósfera abierta, es menos grave en este caso por las características de funcionamiento del calorímetro diferencial. Al parecer en recinto cerrado, hay una mejor separación entre ambos desprendimientos. A pesar de todo, se ha procedido a secar todas las muestras previamente, manteniéndolas durante 24 horas con pentóxido de fósforo. En la fig. LXIV hemos reproducido dos curvas correspondientes a una muestra de 1/2h.

de envejecimiento. En ambas, las condiciones operatorias son idénticas y el peso de muestra prácticamente el mismo. La curva a) corresponde a la muestra no tratada y la b) a la muestra secada durante 24h. Como puede verse, el pico de deshidroxilación está mejor aislado, permitiendo la precisión necesaria en el trazado de la línea base, que delimita el área del pico a medir.

Las curvas de todas las muestras se han obtenido en corriente de nitrógeno y el peso de muestra ha oscilado de unas a otras entre 9,5 y 12,3 mg. La velocidad de calentamiento ha sido de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Como patrón se ha empleado 6,56 mg. de indio, cuya entalpía de fusión es  $\Delta H = 6,8 \text{ cal./g}$ . Las entalpías de deshidroxilación se han calculado por comparación de las superficies de los picos respectivos con la superficie del pico de fusión del indio, para lo cual, los picos se han transportado a papel milimetrado y medido así las áreas en  $\text{mm}^2$ . En las fig. LXV y LXVI aparecen reproducidas las áreas de todos los picos.

a z Los valores de  $\Delta H_{\text{OH}}$  oscilan entre 3,4 Kcal/mol para la muestra 1A y 9,3 Kcal/mol para la muestra 7A.

En la fig. LXVII hemos reproducido todos los valores, obteniéndose la curva de variación de los mismos. Es netamente visible que a medida que los cristales de  $\alpha - \text{FeOOH}$  son más perfectos, como consecuencia de un envejecimiento mayor, la entalpía de deshidroxilación aumenta.

Comparada esta curva con la curva de la cristalinidad, fig.XX, vemos que existe entre ellas un buen paralelismo, lo que confirma el perfeccionamiento progresivo de los cristales de la goetita. En ambas curvas se aprecia un salto entre las muestras 3 y 4A de 1 y 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> h. de envejecimiento respectivamente.

PICOS DE DESHIDROXILACION DE MIA

A.- Muestra sin secar con  $P_2O_5$

B.- Muestra secada con  $P_2O_5$  durante 1 día

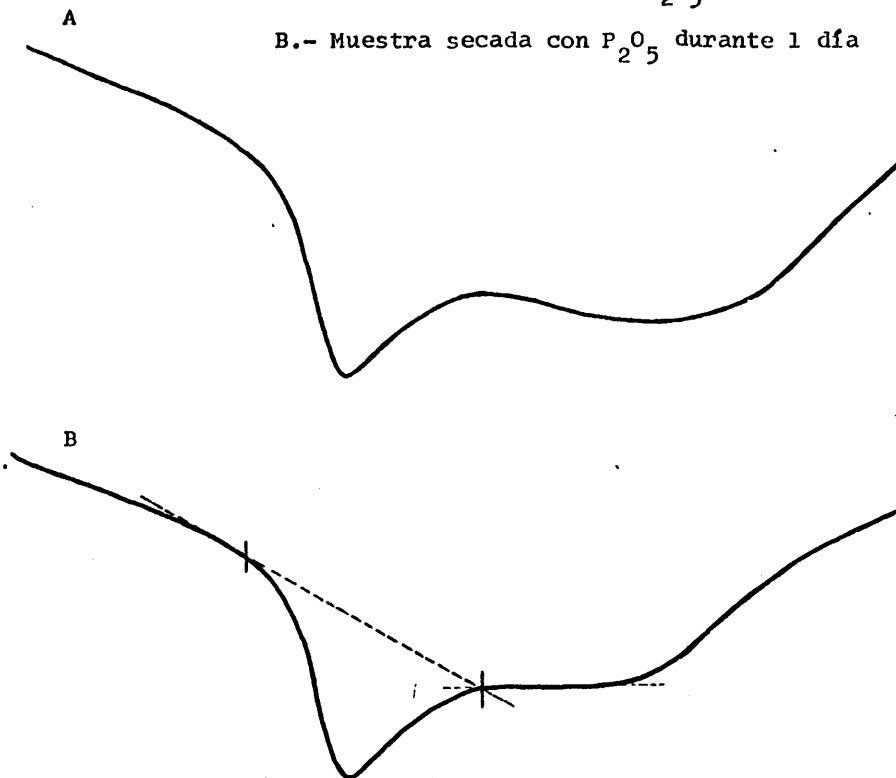
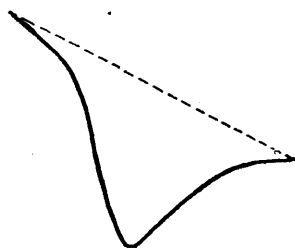


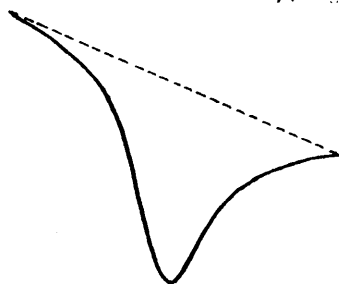
Fig. LXIV

AREAS DE LOS PICOS EMPLEADOS PARA EL CALCULO  
DE LAS ENTALPIAS DE DESHIDROXILACION.

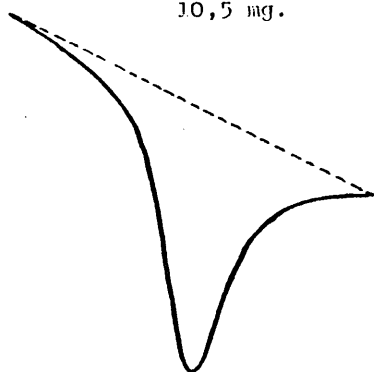
M. 1A  
647 mm<sup>2</sup>  
11,2 mg.



H. 2A  
713 mm<sup>2</sup>  
10,7 mg.



H. 3A  
946 mm<sup>2</sup>  
10,5 mg.



H. 4A  
1662 mm<sup>2</sup>  
12,3 mg.

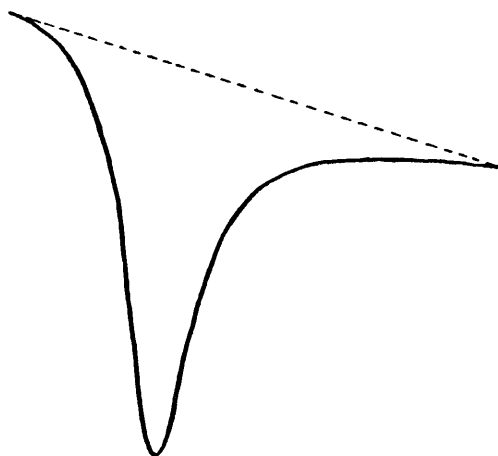


Fig. IXV

Fig. LXV (continuación)

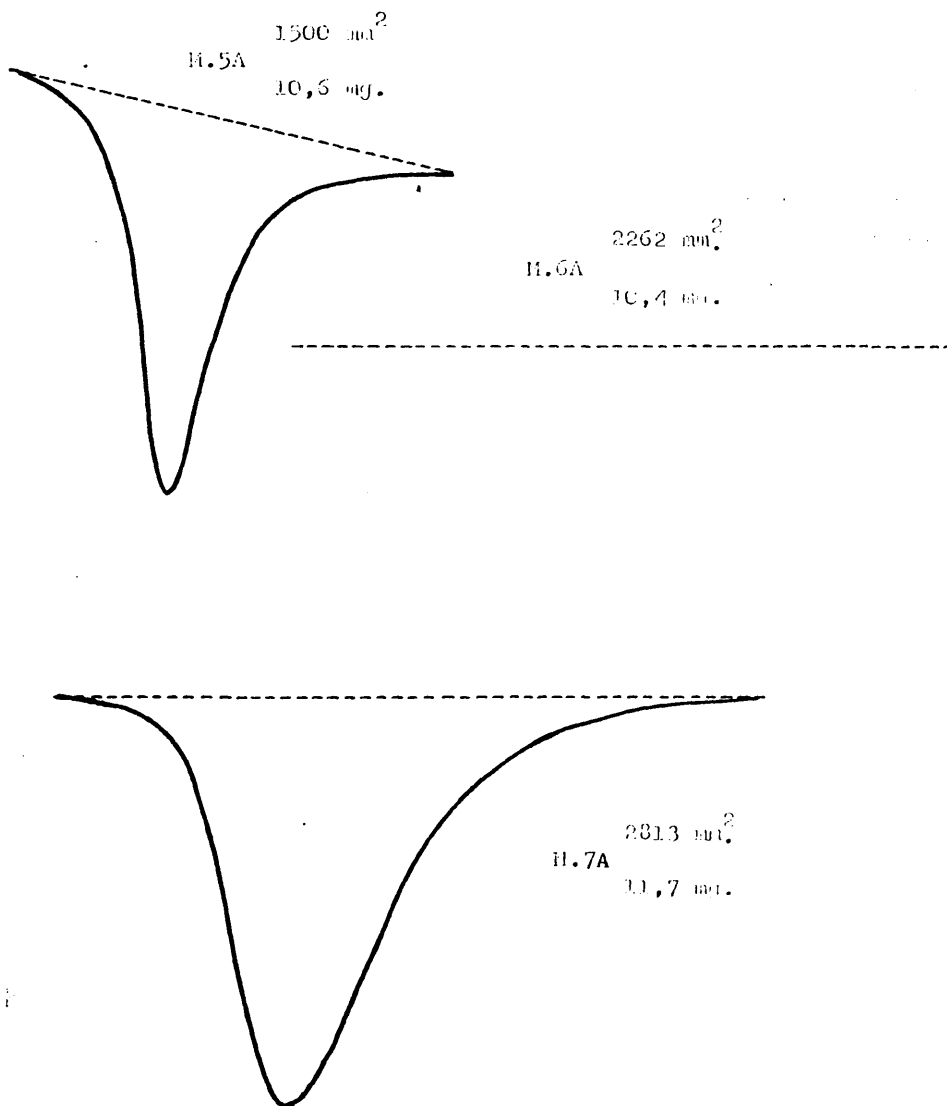
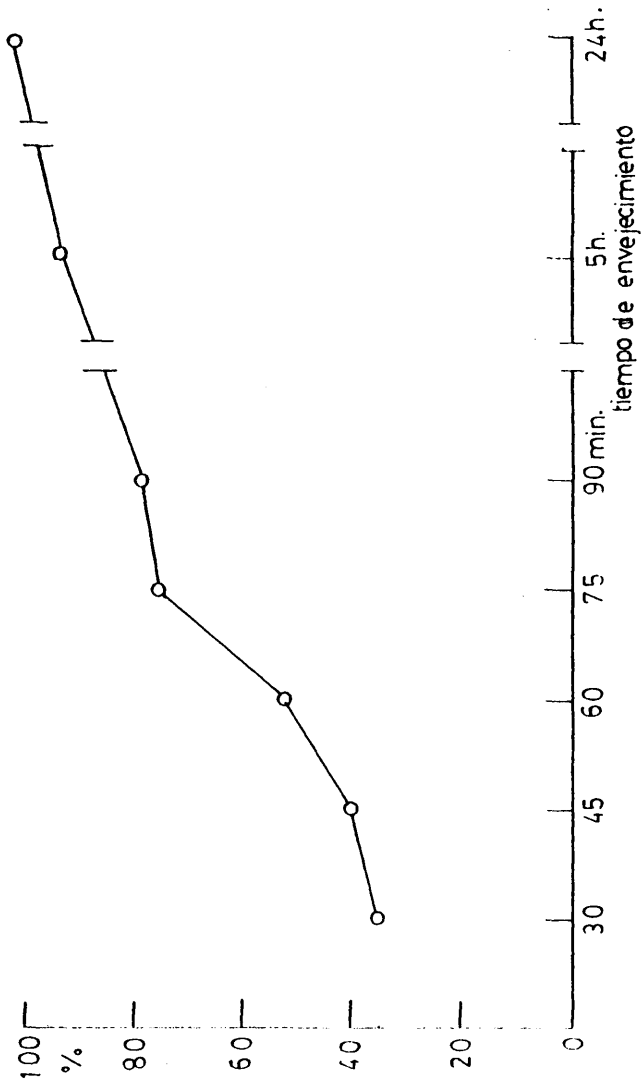


Fig. LXVII

CURVA DE VARIACION DE LOS CALORES DE DESHIDROXILACION  
CON EL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO





#### 4.2. La Akaganeíta, $\xi$ - FeOOH.

La importancia del ión cloruro en la naturaleza de la fase sólida obtenida por precipitación de soluciones férricas de medio clorhídrico ha sido el objeto de muchos trabajos, en los que se ha tenido en cuenta, especialmente, la cantidad de cloruros presentes en el precipitado de  $\xi$  - FeOOH. A este respecto, las opiniones son muy dispares. Según Gallagher y Phillips (78) los cloruros incorporados al precipitado durante su formación pueden ser eliminados completamente por lavado. Mientras que otros autores lo niegan y hablan de la presencia de cloruros en los precipitados lavados, en cantidades que oscilan entre el 2 % según (79), y el 8 ó 11 % (80) (81) y (82).

Estas grandes diferencias pueden explicarse por las distintas condiciones experimentales: relación Cl/Fe, concentración y pH de las soluciones férricas, temperatura de precipitación y agente precipitante, principalmente.

La existencia de complejos del tipo  $(\text{Fe}_x \text{Cl}_y)^{3x-y}$  en las soluciones clorhídricas de hierro, es aceptada unánimemente por todos los autores que se han ocupado del tema. Por medidas sobre todo espectrofotométricas y de densidad óptica se han asignado distintas composiciones a dichos complejos.

Gamlen y Jordan (83) han determinado las constantes de estabilidad de los complejos  $\text{FeCl}_2^+$  y  $\text{FeCl}_4^-$  presentes en

soluciones de  $\text{Fe}_3\text{Cl}$  0,002 M. en ClH de distintas concentraciones: desde 11,35 a 3,33 M.

Dado que nuestro estudio de formación del  $\beta - \text{FeOOH}$  lo hemos realizado con soluciones de hierro  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M y de clorhídrico 0,2 M., las condiciones de nuestra solución de partida, con una concentración de hierro diez veces mayor y una acidez muchísimo menor, son muy diferentes a las de los autores citados, por lo que parece poco probable la existencia de dichos complejos en nuestra solución.

Por el contrario Dousma, van den Hoven y de Bruyn (84) trabajan con soluciones de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$   $6,25 \cdot 10^{-2}$  M. y relaciones Cl/Fe variando entre 12,8 y 0,03. Encuentran que para las relaciones Cl/Fe = 0,3 y Cl/Fe = 0,03 con  $\lambda = 0,6$ , en los pH comprendidos entre 0,7 y 1,2 aproximadamente, los complejos  $\text{FeCl}_2^+$  y  $\text{FeCl}_4^-$  dados por Gamlen y Jordan parecen estar presentes. Cuando la relación Cl/Fe = 5,8 con la misma fuerza iónica y en los mismos intervalos de pH, el complejo existente (resultado de las medidas de densidad óptica) debe ser el  $(\text{Fe}_2\text{Cl}_2)^{4+}$ . Este dímero se transforma en otros complejos polinucleares a pH más elevados, tanto clorurados como hidroxilados, produciéndose también sustituciones de iones  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$ .

Nuestra solución de partida, con una relación Cl/Fe de 5,4 una  $\lambda = 0,8$  y una acidez de pH = 0,7, es muy parecida a la citada por Dousma y colaboradores en la que se encuentra el dímero  $(\text{Fe}_2\text{Cl}_2)^{4+}$ .

Es decir que, muy probablemente, este complejo se

encuentra en los primeros núcleos de precipitación, puesto que hemos visto que cuando el pH de nuestra solución va aumentando, como consecuencia de la hidrólisis de la urea, al alcanzarse el valor 1,5 se inicia la formación de precipitado. A medida que el pH aumenta y la precipitación se incrementa, nuevos complejos, ahora ya polinucleares, se incorporan, engrosando las partículas de precipitado.

Dada la naturaleza coloidal del precipitado inicialmente formado, los iones cloruros, eliminados de los complejos por sustitución de los mismos por hidroxilos, muy fácilmente quedarán adsorbidos en las partículas del gel.

Todos estos fenómenos explican la existencia de cloruros en los precipitados, incluso después de haber sido sometidos a lavados prolongados.

#### 4.2.1. Análisis químico de los precipitados.

Se ha llevado a cabo la determinación de cloruros, amonio y hierro en los precipitados obtenidos con distintos tiempos de envejecimiento.

Los cloruros se han determinado según el método de Volhard y el amonio y el hierro por el método de Kjeldahl y por dicromatometría respectivamente, como en el caso de la

goetita

El contenido en ión amonio de todos los precipitados, excepto el de 30 minutos de calentamiento, son del orden de 0,8 %, valor obtenido para el blanco. En la muestra de 30 min. es algo más elevado, 1,5 %.

La valoración de hierro se ha hecho, no sólo de los precipitados, sino también de los residuos de sus respectivas calcinaciones a 600°C, formados por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en todos los casos, según veremos más adelante por difracción de rayos X.

Este doble análisis de hierro ha permitido establecer que durante la calcinación de las muestras no se producen pérdidas de hierro por volatilización de  $\text{FeCl}_3$ . Para todas las muestras, los valores obtenidos por dicromatometría coinciden con el peso de residuo calculado termogravimétricamente.

El contenido en cloruros, además de los valores obtenidos por el análisis cuantitativo según el método de Volhard, se ha calculado a partir de las curvas termogravimétricas, encontrándose una buena concordancia entre ambos valores.

El agua se ha calculado de las curvas termogravimétricas. En algunas muestras, los contenidos son superiores a los que corresponden estequiométricamente a la akaganeíta, lo que indica que los precipitados conservan agua adsorbida incluso después de haber sido secados en estufa a 100°C durante 1 hora.

A partir de los 60 minutos de envejecimiento el precipitado está formado de una mezcla de cristales de akaganeíta y hematite, disminuyendo progresivamente el oxihidróxido, que

se convierte en componente minoritario al aumentar el tiempo de envejecimiento, como veremos más adelante. Por eso, el contenido en agua del precipitado ha disminuido considerablemente al pasar de los 60 a los 75 min. de envejecimiento y resulta imposible dilucidar si se trata de agua de hidroxilación del componente akaganeíta o de agua adsorbida de la hematita.

En la tabla X se han reproducido los diferentes valores obtenidos para las cinco muestras estudiadas a las que hemos denominado: 1B, 2B, 3B, 4B y 5B que se corresponden respectivamente con los tiempos de envejecimiento de : 30, 45, 60, 75 y 90 min.

El contenido en cloruros se expresa en forma de ClH, por ser ésta la forma en que se volatilizan, según resulta de las experiencias termogravimétricas, que descubriremos posteriormente.

El contenido en agua lo hemos desdoblado en dos columnas: de hidroxilación y agua de adsorción.

El contenido en cloruros de las muestras va disminuyendo en la misma forma que el agua. El salto observado en el valor de esta última al pasar de la muestra 3B a la 4B de 60 y 75 min. de envejecimiento respectivamente, aparece también para el clorhídrico. Las muestras 4B y 5B de 75 y 90 min. de envejecimiento respectivamente, compuestas mayoritariamente de hematita, tienen pocos cloruros adsorbidos.

TABLA X

| Muestras                           |      | 1B   | 2B   | 3B   | 4B   | 5B   |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                    | TG   | 78,0 | 83,5 | 84,4 | 95,0 | 96,1 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | A.R. | 77,6 | 83,4 | 84,2 | 94,8 | 95,9 |
|                                    | A.I. | 77,8 | 83,8 | 84,1 | 93,8 | 94,7 |
| ClH (%)                            | TG   | 6,1  | 3,5  | 3,4  | 0,9  | 0,4  |
|                                    | A.I. | 6,1  | 3,4  | 3,3  | 0,6  | 0,6  |
| H <sub>2</sub> O (%)               | Hid. | 8,8  | 9,4  | 9,5  |      |      |
|                                    | Ads. | 6,8  | 3,8  | 2,3  |      |      |
|                                    | Tot. | 15,6 | 13,2 | 11,8 | 4,9  | 3,5  |

A.R. = análisis sobre el residuo.

A.I. = análisis sobre la muestra sin calcinar.

% se toma sobre la muestra sin calcinar o muestra inicial.

#### 4.2.2. Estructura cristalina.

El estudio se ha hecho por difracción de rayos X en polvo empleando la radiación  $K_{\alpha}$  de Co.

En la fig. LXVIII puede verse el diagrama de la muestra 1B de 30 min. de envejecimiento. Corresponde a una akaganeíta perfectamente cristalizada, siendo una difracción única. No existe mezcla de otros cristales. A diferencia de lo que ocurría en el medio sulfúrico, en el que el precipitado era totalmente amorfo, el medio clorhídrico además de ocasionar la cristalización del oxihidróxido en otro sistema cristalino, determina un incremento grande en la velocidad de ordenación cristalina de las partículas.

El difractograma de la muestra 2B de 45 min. de envejecimiento (fig. LXIX) no difiere prácticamente del anterior. Corresponde también exclusivamente a la difracción del  $\beta$ -FeOOH, perfectamente cristalizado.

Si el envejecimiento, por calentamiento del precipitado a la temperatura de ebullición, se prolonga durante 1 hora, muestra 3B, al lado de las líneas correspondientes a la akaganeíta, son visibles las líneas 2,69 de intensidad 100, y la 3,66 de intensidad 25, del óxido férrico en su forma de hematites (fig. LXX). Esto hace pensar en una evolución del precipitado en el sentido  $\beta$ -FeOOH  $\longrightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Si el envejecimiento es de 75 min., muestra 4B, (fig. LXXI) la difracción indica claramente la existencia de dos ti-

pos de cristales: un componente mayoritario, formado por hematites, y uno minoritario, la akaganéita, mostrando una etapa más avanzada de la evolución del precipitado ya visible en el diagrama anterior.

Podría admitirse, por la línea  $4,15 \text{ \AA}$ , de  $I/I_0 = 7$ , la existencia, aunque dudosa a nuestro parecer, de goetita, cuya reflexión de intensidad 100 corresponde al espaciado  $4,18 \text{ \AA}$ . La idea de la formación conjunta de akaganéita y goetita en soluciones clorhídricas de Fe (III) ha sido defendida por Feitknecht y colaboradores (85).

La fig. LXXII corresponde al difractograma del precipitado de 90 min. de envejecimiento, muestra 5B, que no presenta diferencias notables con relación al de la muestra 4D.

Hay un incremento en la intensidad de las reflexiones de hematites y una disminución en las correspondientes a la akaganéita.

Sigue apareciendo con una  $I/I_0 = 12$ , la posible línea  $4,18 \text{ \AA}$  de la goetita, que ya vimos en la muestra anterior.

Por último, en la fig. LXXIII hemos reproducido el difractograma de un precipitado de 120 min. de envejecimiento.

Con exclusión de la línea  $4,19$  de  $I/I_0 = 9$  acompañada esta vez de la  $2,44$  de  $I/I_0 = 11$ , que corresponden respectivamente a los espaciados  $4,18 \text{ \AA}$  (100) y  $2,44 \text{ \AA}$  (80) de la goetita, la difracción por lo demás es exclusivamente de la hematites, indicando una etapa final de la evolución que había comenzado



DIFRACTOGRAMA DE RX DE MIB

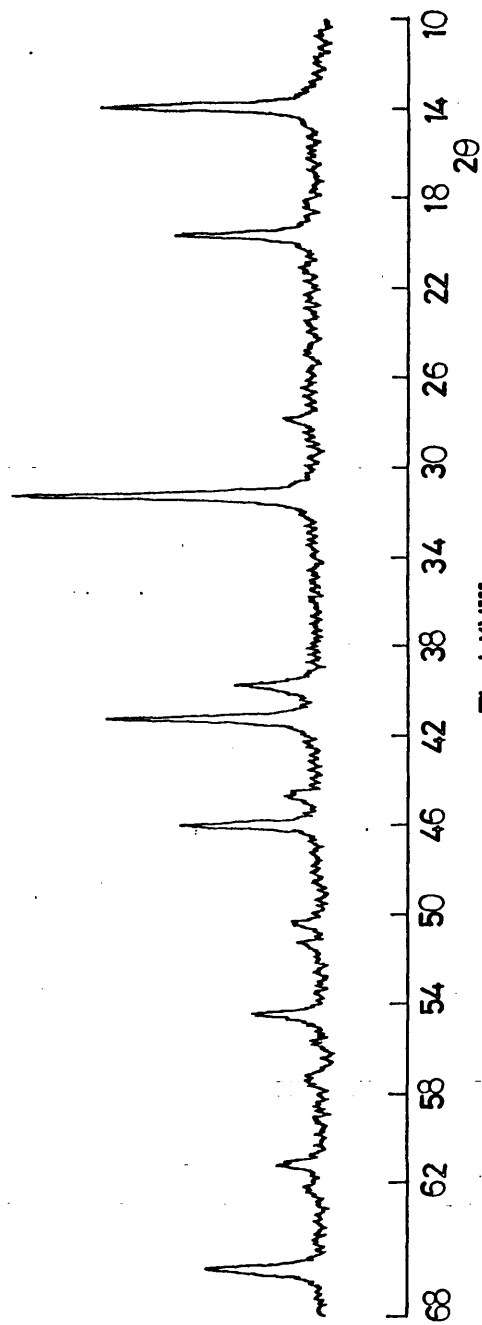


Fig. LXVIII

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M 2B

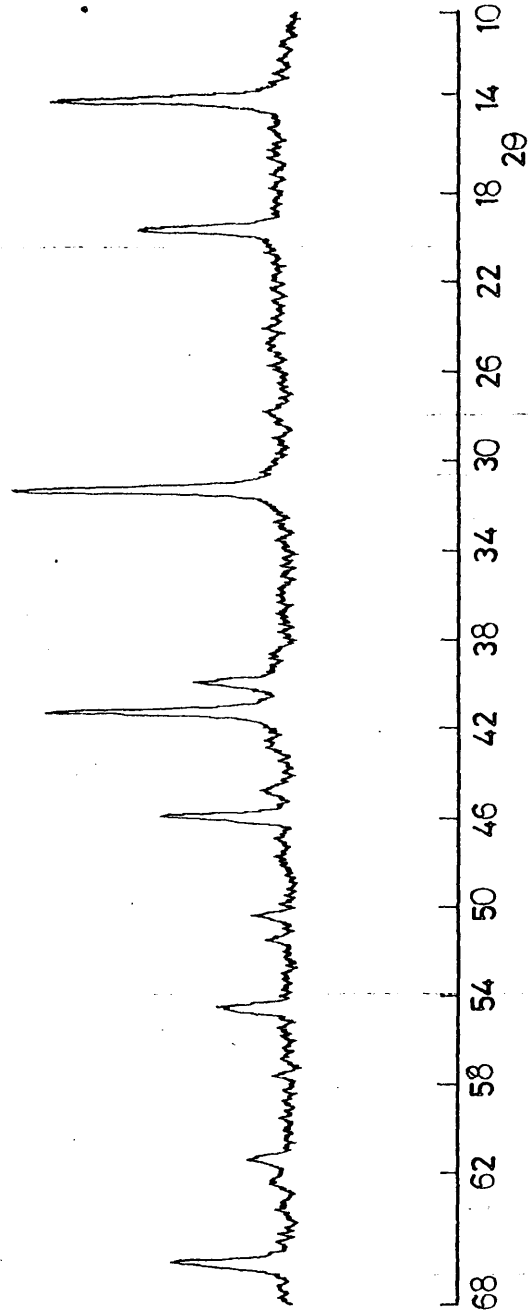


FIG. LXIX

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M3B

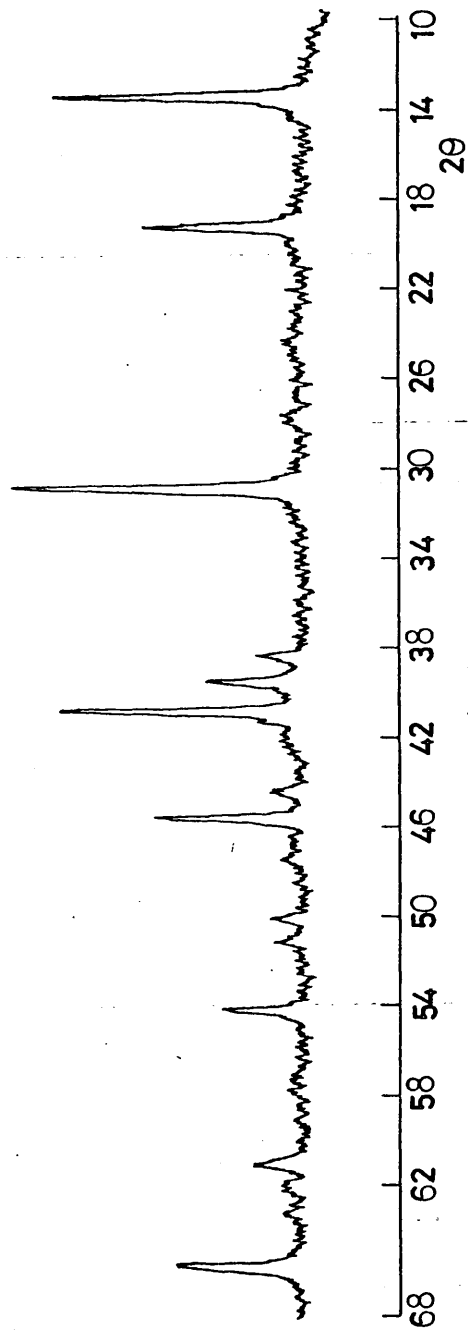


Fig.LXX

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M 4B

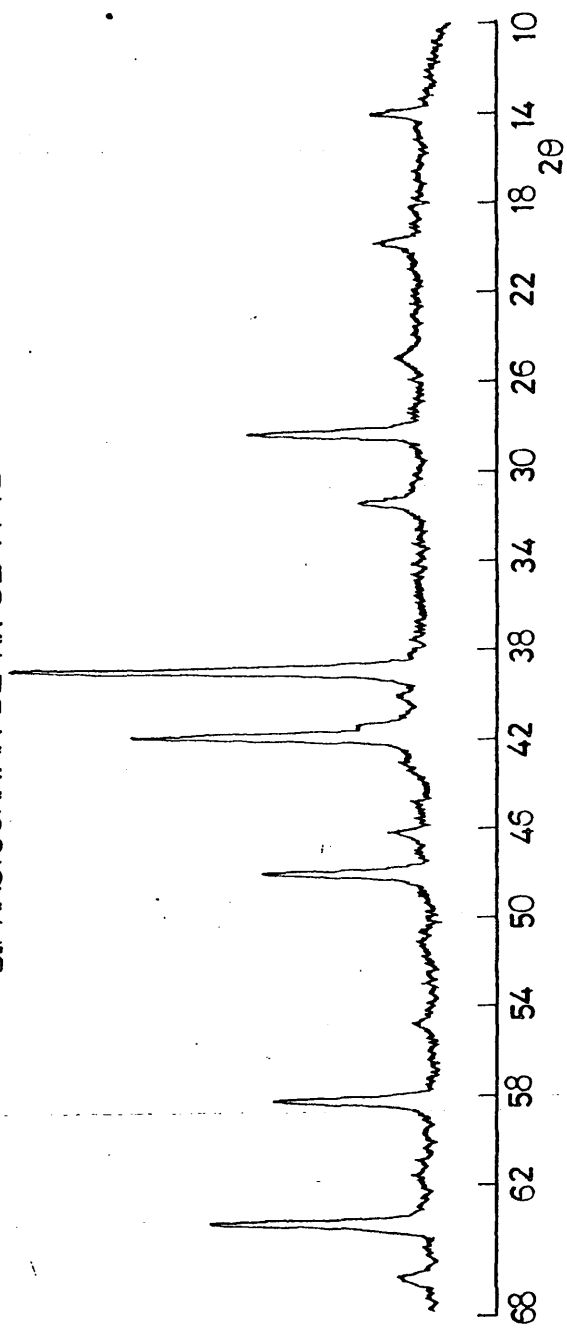


Fig. LXXI

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M 5B

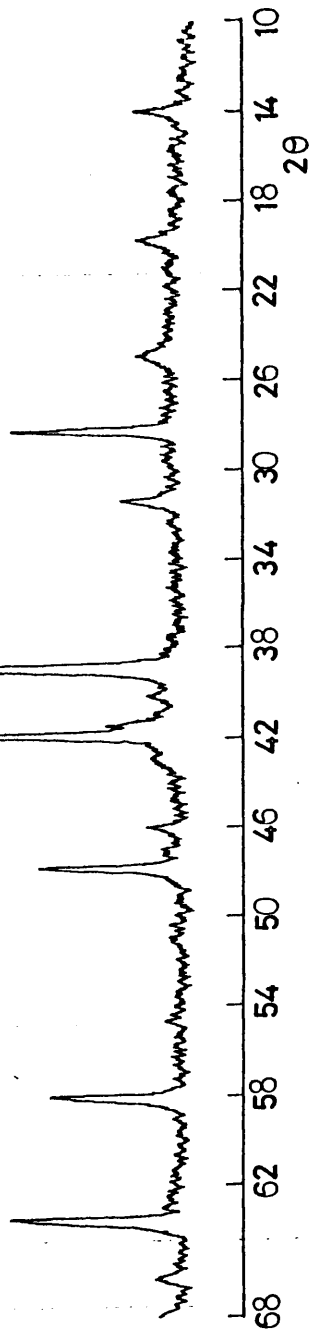


Fig. LXXII

DIFRACTOGRAMA DE RX DE M 6B

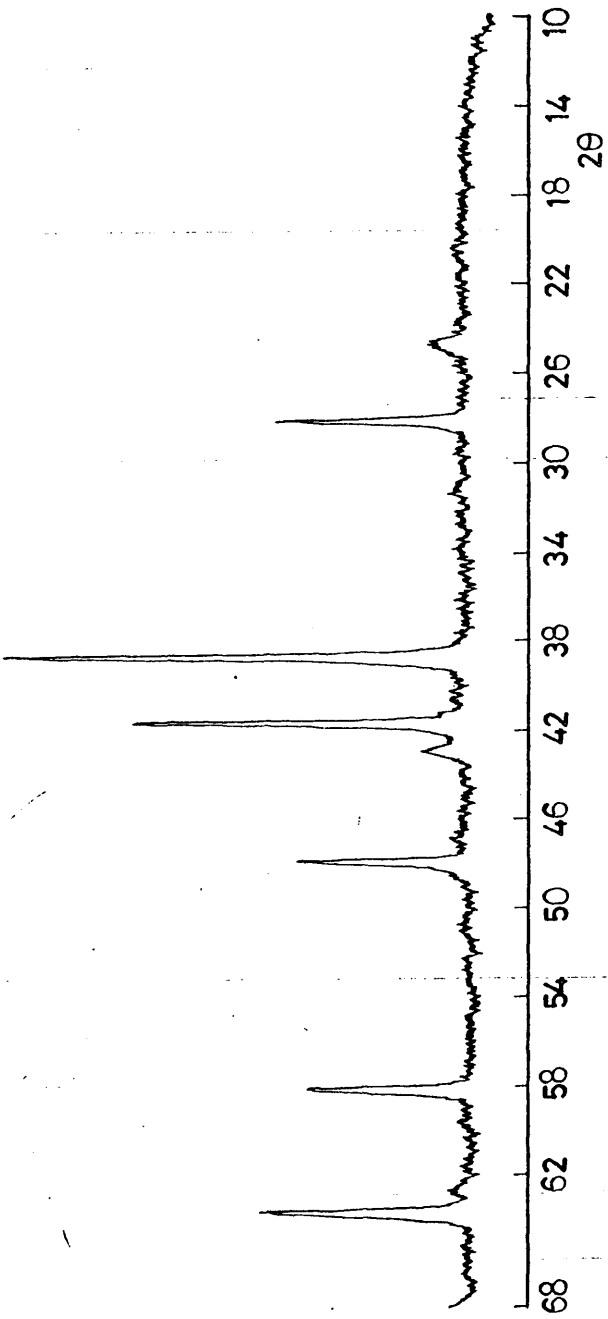


FIG. LXXIII

en la muestra 3B de 60min. de envejecimiento.

El hecho de que la insinuación de cristales de goetita esté limitada a una o dos reflexiones de su difracción que, por otra parte, no varían de intensidad al aumentar el tiempo de envejecimiento, hacen más dudosa todavía la posible cristalización de la goetita.

#### 4.2.3. Evolución cristalina de los precipitados

Por medidas del área de los picos de intensidad 100 de los difractogramas de cada muestra, llevadas a cabo en la forma ya descrita al hablar del cálculo del grado de cristalinidad de la goetita, se ha podido ver de forma relativa, la evolución de los precipitados.

Las medidas se han hecho por planímetro o por el producto de la altura por la semianchura. Los pesos de muestra han sido del orden de 300 mg. Naturalmente, a los picos de área mayor se les ha asignado el valor 100, correspondiendo éste a la muestra 1B, para la akaganeíta y a la muestra 6B de 120 min. de envejecimiento para la hematita. En la fig. LXXIV reproducimos la gráfica con las curvas de variación de ambos componentes en cada muestra.

TRANSFORMACION  $\beta$ -FeOOH  $\longrightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

CON EL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO.

○ —  $\beta$ -FeOOH      ● —  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

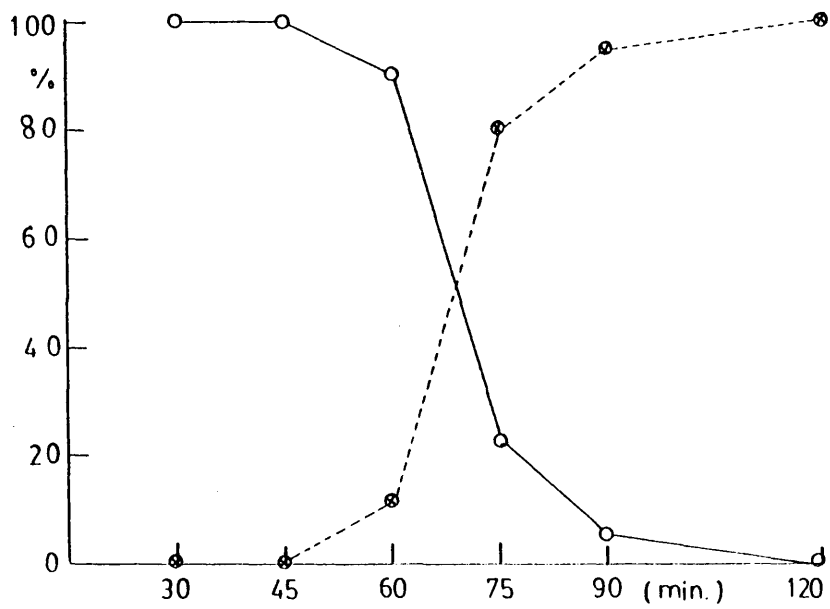


Fig. LXXIV



#### 4.2.4. Morfología

Los datos del microscopio electrónico, que reproducimos a continuación, confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

En la fig. LXXV aparece la microfotografía a 60000 aumentos de la muestra 1B. La muestra es perfectamente homogénea y está formada de somatoides que se agrupan en dos formas diferentes: estrellas y tactoides, típicos de la akaganeíta, morfología ya descrita por otros autores (86) (87) y (88).

En la fig. LXXVI la microfotografía a 100000 aumentos de la muestra 2B, es también perfectamente homogénea e idéntica a la correspondiente al precipitado anterior m. 1B.

La microfotografía de 50000 aumentos de la fig. LXXVII corresponde a la muestra 3B de 60 min. de envejecimiento. Además de los cristales de akaganeíta se ven algunas cadenas indicadoras del comienzo de formación de una nueva fase cristalina. Este hecho coincide perfectamente con los datos de difracción de rayos X donde vimos que empezaba a verse la línea 100 de la hematita.

En la fig. LXXVIII vemos la microfotografía (30000 aumentos) de la muestra 4B de 75 min. de envejecimiento. El campo no es homogéneo. Aparecen dos clases de cristales. El componente mayoritario, son cristales hexagonales, algunos con

el contorno redondeado. El componente minoritario son somatoides sueltos, principalmente, algún tactoide y estrellas disgregándose. La difracción de rayos X, correspondía también a una mezcla de dos cristalizaciones: la de la akaganéita, como fase minoritaria y la de la hematite, como mayoritaria.

Estructuralmente la hematite es romboédrica y morfológicamente se han descrito diversos tipos de cristales. Desde los cristales romboédricos, tabulares o de forma estalactítica de la hematite natural a los hexágonos de contorno redondeado en cristales de hematite resultante del calentamiento prolongado a temperaturas elevadas de geles de óxido férrico. En las arcillas también se han detectado cristales hexagonales, que por difracción de rayos X dan el diagrama de la hematite (65).

Por último, en la fig. LXXIX reproducimos la microfotografía a 40000 aumentos, de la muestra 5B de 90 min. de envejecimiento.

Siguen viéndose dos fases, pero los cristales de akaganéita han disminuido mucho.

Los cristales de hematite, con la misma forma que en la muestra anterior, sin embargo, han aumentado de tamaño considerablemente.

Es perfectamente visible, tanto en la microfotografía de la muestra 4B como en la 5B, pero mucho más netamente en esta última, que los somatoides de akaganéita desaparecen por disolución, pues los cristales han disminuido de espesor, siendo

algunos casi transparentes.

Es decir, la evolución  $\beta - \text{FeOOH} \longrightarrow \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , que se puso de manifiesto en el estudio por difracción de rayos X, no es una transformación cristalina sino dos fenómenos diferentes, pero simultáneos. Por una parte, el calentamiento prolongado de la akaganeíta a la temperatura de ebullición y en un medio de pH = 5,6 determina en los cristales su disolución.

Por otra parte, el hierro disuelto precipita en una forma cristalina mucho más estable, pero de formación más lenta, la hematite.

MICROFOTOGRAFIA DE M. 1B



Fig. LXXV

MICROFOTOGRAFIA DE M.2B



Fig. LXXVI

MICROFOTOGRAFIA DE M. 3B

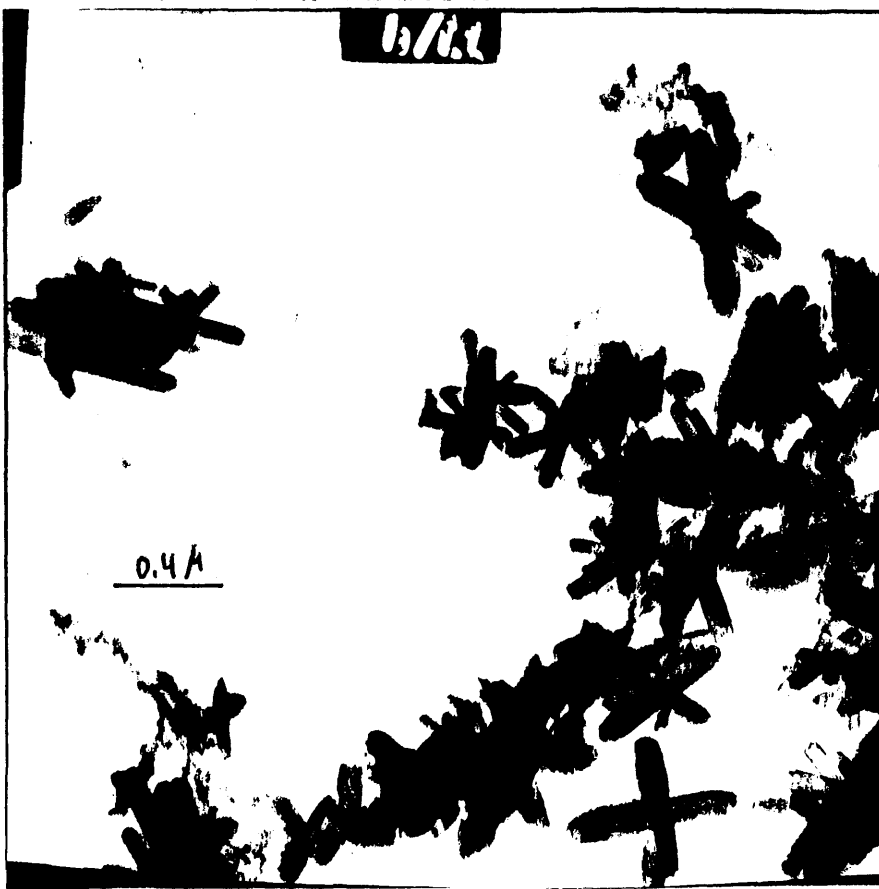


Fig. LXXVII

MICROFOTOGRAFIA DE M. 4B



Fig. LXXVIII

MICROFOTOGRAFIA DE M. 5B

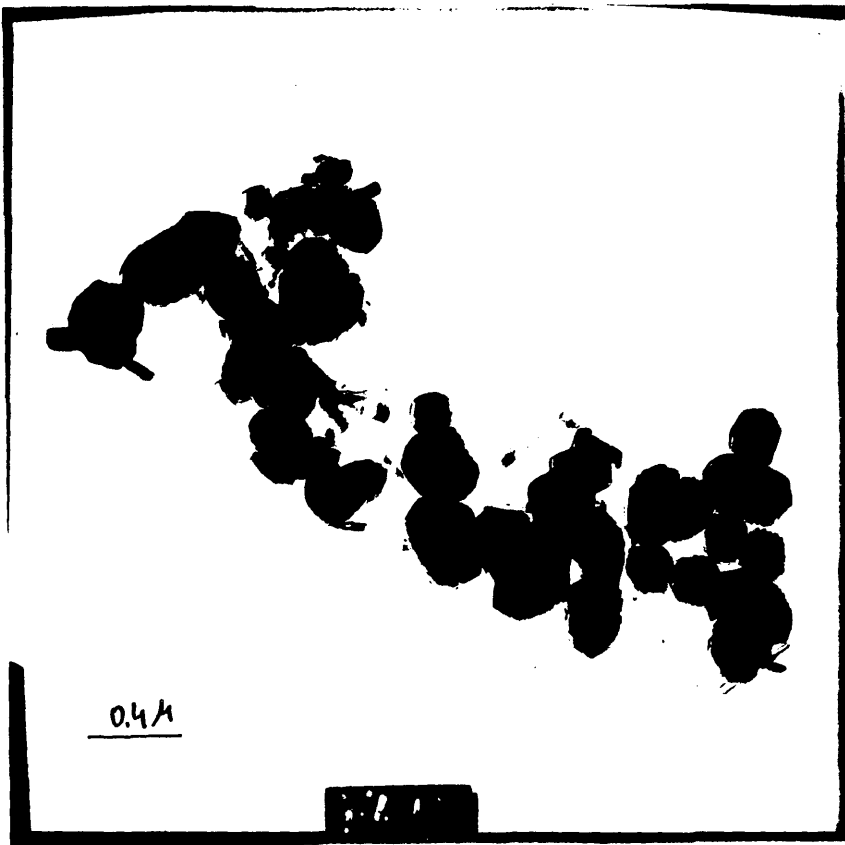


Fig. LXXIX



#### 4.2.5. Espectroscopía infrarroja

El estudio de las muestras por esta técnica aporta datos complementarios a los resultados de la difracción de rayos X sobre la cristalización de la akaganeíta.

En la figura LXXX se reproduce el espectro IR de la muestra 1B de 30 minutos de envejecimiento.

Entre  $3300$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , zona del agua, se aprecia una banda ancha con el máximo a  $3340\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $3440\text{ cm}^{-1}$ . Corresponden a las vibraciones de tensión del agua y de valencia de los hidroxilos.

A  $1630\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda de las vibraciones de flexión del agua.

Un hombro a  $1550$  y un pequeño pico a  $1148\text{ cm}^{-1}$ , indican pequeñas impurezas de urea en el precipitado, que por ser de grano muy fino ha resultado el precipitado más difícil de lavar de todos los de esta serie.

Por último, tres bandas a  $840$ ,  $656$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , las dos últimas muy anchas, que son características del  $\zeta - \text{FeOOH}$ . Según Kauffman y Hazel (89), la banda a  $840\text{ cm}^{-1}$ , es débil y variable y está debida a las vibraciones de flexión O-H-O. Para Müller, citado por los autores anteriores, esta banda, cuando está presente, se debe probablemente a las interacciones entre las moléculas de agua de los canales y la red del  $\zeta - \text{FeOOH}$ .

En la fig. LXXXI se reproduce el espectro IR de la muestra 2B de 45 min. de calentamiento.

Aparte de las bandas del agua a 3400 y 1616  $\text{cm}^{-1}$ , las restantes bandas que aparecen pertenecen al  $\text{Q} - \text{FeOOH}$ .

Dos bandas débiles y anchas a 1500 y 1344  $\text{cm}^{-1}$  que según Kauffman son características de este compuesto. Las otras tres, a 805, 650 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , ya las hemos visto en la muestra anterior.

La única diferencia radica en el desplazamiento de la banda a 805  $\text{cm}^{-1}$  que en la muestra anterior estaba a 840  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda en nuestras muestras es intensa, contrariamente a lo descrito por los autores antes citados.

El espectro de la muestra 3B de una hora de envejecimiento puede verse en la fig. LXXXII.

Este espectro no difiere fundamentalmente de los anteriores. Vemos las dos bandas características del agua a 3450 y 1634  $\text{cm}^{-1}$ .

De las dos bandas débiles y anchas a 1500 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  que caracterizan al  $\text{Q} - \text{FeOOH}$ , aparecen la primera muy débil a 1520  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda, más fuerte, está desplazada, tiene su máximo a 1450  $\text{cm}^{-1}$ .

Las otras tres bandas características, aparecen respectivamente, a 808, 660 y 422  $\text{cm}^{-1}$ .

La nota característica de este espectro es la apari-

ción de un hombro a  $880\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a una de las bandas características de la goetita, que aparece a  $900\text{ cm}^{-1}$ .

En la fig. LXXXIII reproducimos el espectro IR de la muestra 4B de 75 min. de envejecimiento.

De nuevo vemos las dos bandas del agua a 3400 y  $1624\text{ cm}^{-1}$ , débiles sobre todo la segunda.

Las bandas del  $\rho$  - FeOOH han desaparecido casi totalmente. Sólo un hombro a  $676\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de este compuesto, que da su banda más intensa a  $660\text{ cm}^{-1}$ .

En su lugar, aparecen las bandas características de la hematita a 560, 450 y  $330\text{ cm}^{-1}$ , ya reseñadas por Kauffman y Hazel, anteriormente citados.

Estos datos de espectroscopía infrarroja confirman los resultados de la difracción de rayos X, y de la microscopía electrónica. Según habíamos visto, el calentamiento prolongado de la akaganeíta en las aguas madres, determinaba su disolución. Por otra parte, se producía la precipitación del hierro disuelto con una nueva ordenación cristalina la de la hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de más lenta formación.

Nos queda todavía por hablar de dos bandas perfectamente definidas, a 890 y  $800\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al otro oxihidróxido de hierro que ya conocemos, la goetita, y cuya presencia en los precipitados de medio clorhídrico que estamos estudiando, se había ya insinuado por un hombro a  $880\text{ cm}^{-1}$  en la muestra 3B de una hora de envejecimiento.

La difracción de rayos X de la muestra 4B de 75 min. de envejecimiento con una línea poco intensa a 4,15 Å, correspondiente al espaciado 4,18 Å de intensidad 100 de la goetita, nos había hecho hablar de la posible presencia de algo de goetita en la muestra. En este sentido, los datos de la espectroscopía infrarroja son más determinantes que los de rayos X.

Hay que admitir la posibilidad de que la goetita se forma también en medio clorhídrico. Su formación es más lenta y requiere pH más altos, por lo que no aparece hasta que el calentamiento prolongado de la akaganeíta, determine su disolución para dar paso a una nueva fase cristalina más estable, la goetita.

En la fig. LXXXIV vemos el espectro IR de la muestra 5B de 90 min. de envejecimiento.

Como siempre aparecen las dos bandas del agua a 3400 y 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

La presencia del  $\zeta$  -  $\text{FeOOH}$  solo se manifiesta por un hombro a 688  $\text{cm}^{-1}$ .

Siguen siendo visibles las dos bandas características del  $\alpha$   $\text{FeOOH}$  a 892 y 796  $\text{cm}^{-1}$ .

Por último, las bandas a 560, 475 y 344  $\text{cm}^{-1}$  indican la existencia de  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En definitiva, el espectro de esta muestra no difiere del de la de 75 min. de envejecimiento.

Por último, en la fig. LXXXV reproducimos el espectro de la muestra 6B de dos horas de envejecimiento.

Este espectro no difiere prácticamente del de la muestra anterior.

Solo ha desaparecido prácticamente el hombro a los  $700 \text{ cm}^{-1}$  indicador de la presencia de restos de akaganeíta.

Por lo demás siguen visibles las bandas a 890 y  $795 \text{ cm}^{-1}$  de la goetita y las tres características del óxido férrico a 570, 480 y  $350 \text{ cm}^{-1}$ .

Al comentar la difracción de rayos X de esta muestra, ya habíamos dicho que la presencia de goetita estaba delimitada solo por dos reflexiones poco intensas, lo que hacía du da su existencia.

Por espectroscopía infrarroja hemos podido ver claramente la presencia de la goetita debido a que sus dos bandas características se ven muy netas en una zona en la que no hay solapamientos, y también debido a la gran sensibilidad de esta técnica.

Sin embargo, hemos de concluir que el medio clorhídrico no es propicio a la formación de goetita puesto que a pesar de prolongarse el tiempo de calentamiento, que se ha hecho casi el doble desde que se detectó este compuesto, no se incrementa la formación de esta variedad cristalina de oxihidróxido de hierro.

Por el contrario todo el hierro de la solución se encuentra precipitado prácticamente como hematites,  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

ESPECTRO IR DE MIB

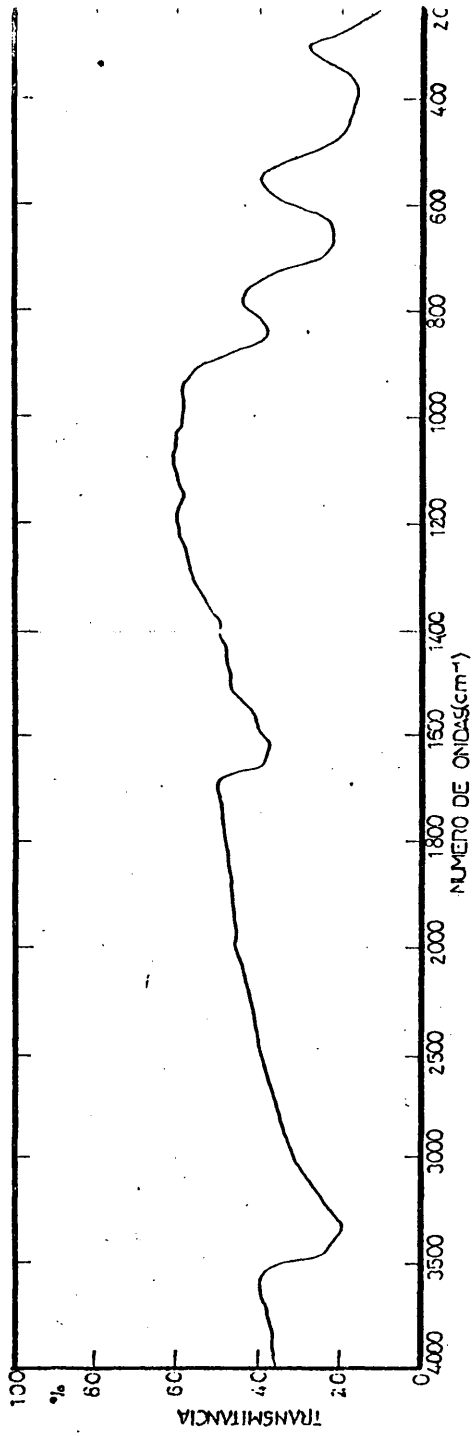


Fig. LXXX

ESPECTRO IR DE M2B

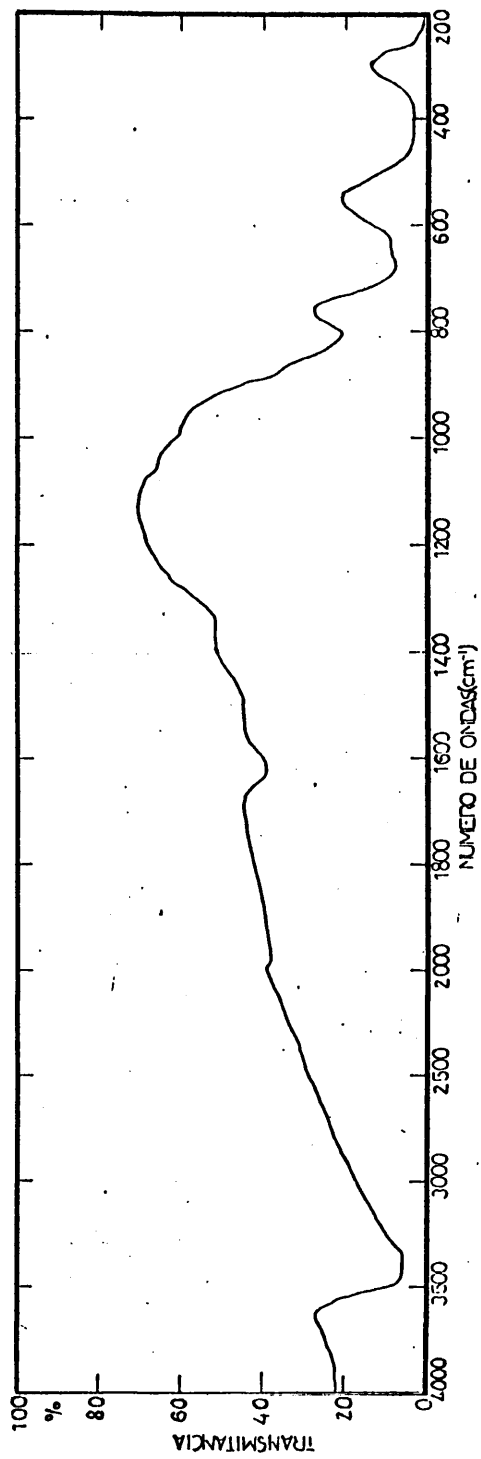


Fig. LXXXI

ESPECTRO IR DE M3B

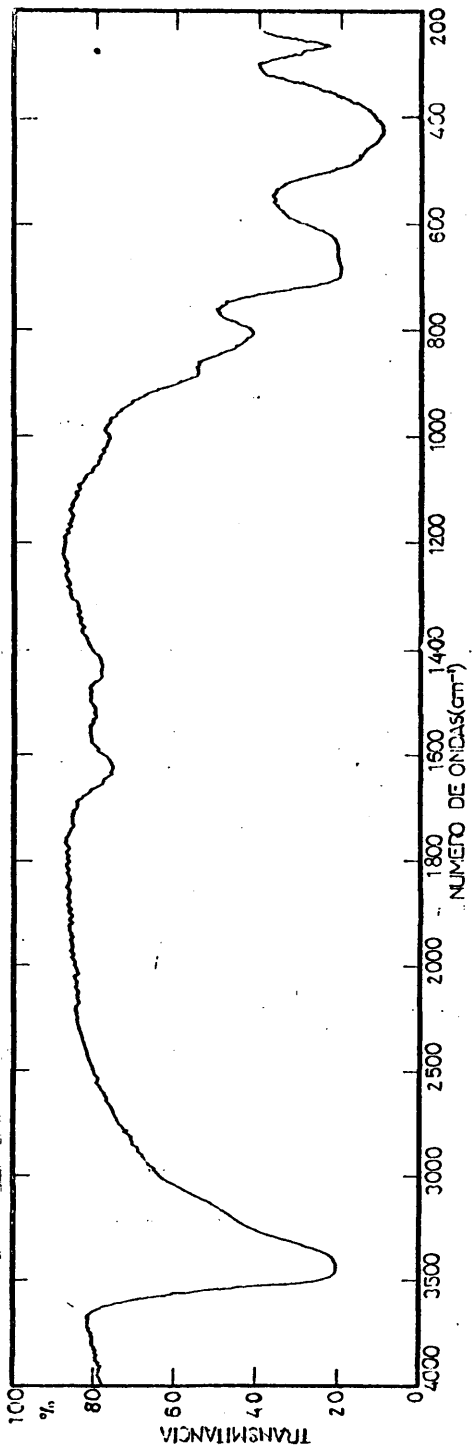


Fig. LXXXII



ESPECTRO IR DE M4B

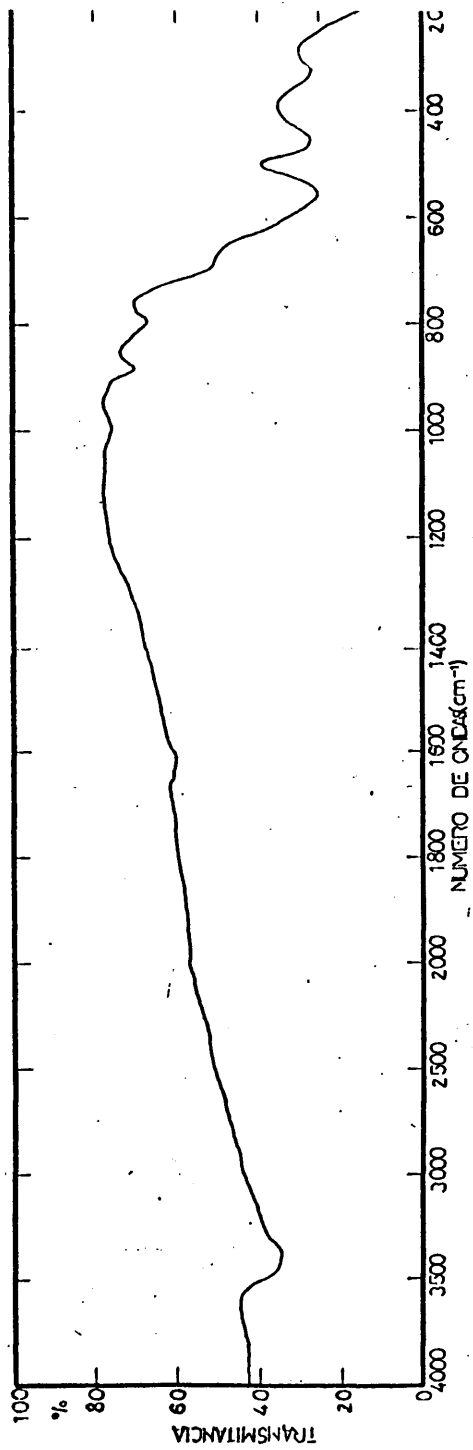


Fig. LXXXIII

ESPECTRO IR DE M 5B

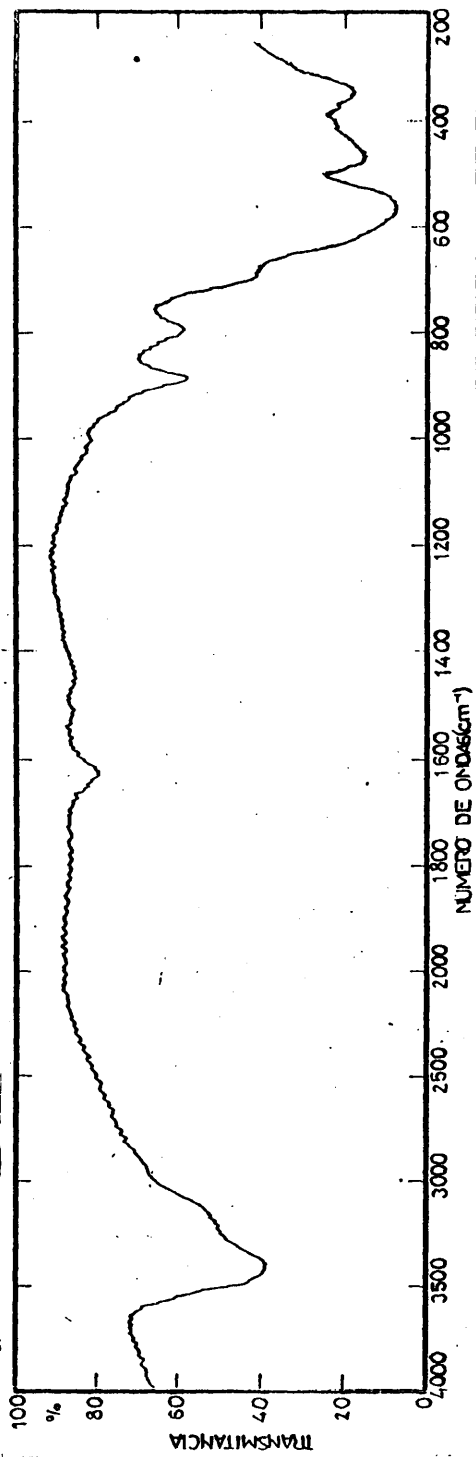


Fig. LXXXIV

ESPECTRO IR DE M 6B

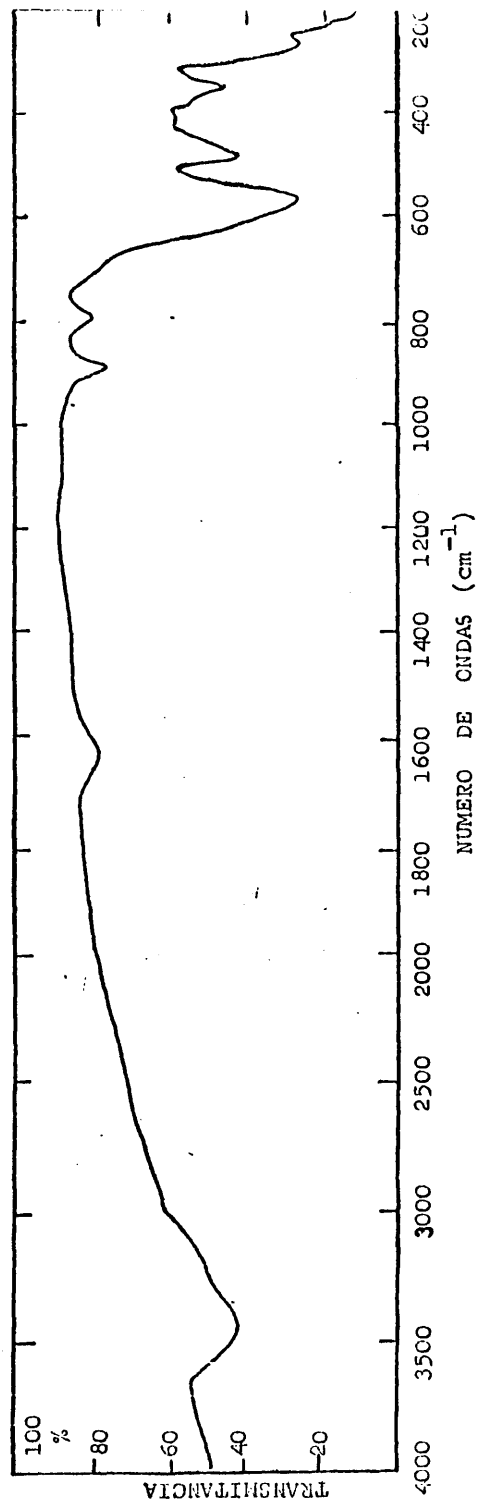


Fig. LXXXV

#### 4.2.6. Estudio Termoanalítico

En los precipitados de Q - FeOOH el estudio térmico se ha llevado a cabo también por termogravimetría y análisis térmico diferencial.

##### 4.2.6.1. Termogravimetría

La curva TG de la figura LXXXVI corresponde a la muestra 1B de 30 min. de envejecimiento, que, como ya sabemos, está compuesta exclusivamente de akaganeíta, pero conteniendo una determinada cantidad de iones cloruro que no se eliminan por lavado.

La muestra ha sido secada al aire, pero contiene todavía agua de humedad que empieza a desprenderse prácticamente desde el comienzo del calentamiento.

La pérdida de peso continúa hasta los 500°C, en que se alcanza un tramo horizontal, inalterable al aumentar la temperatura, y que corresponde al óxido férrico en su variedad de hematites, como se ha establecido al hacer el análisis por difracción de rayos X del residuo a 700°C.

Al alcanzarse la temperatura de 215°C, la curva presenta una brusca caída, prácticamente vertical, de unos 6 mm. continuando después, con la misma pendiente que antes de los

215°C, hasta los 275°C aproximadamente. Desde esta temperatura y hasta los 500°C hay una caída de 1,5 mm. que se produce con una pendiente muy suave.

La caída vertical representa una pérdida de peso del 6,1 % del peso muestra inicial, coincidiendo este valor con el encontrado por análisis químico para el contenido en iones cloruro, expresado como ClH ( ver tabla X)

Podría existir la duda de que los cloruros que permanecen en el precipitado, y que se volatilizan sobre los 215°C lo hagan en forma de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , ya que este compuesto sublima sobre los 300°C. Pero si esto fuese así, la pérdida de peso sería bastante más elevada, del orden del 9 %. Por otra parte, debería haber pérdidas de hierro, que expresadas como óxido férrico, representarían del orden de un 4 %.

Sin embargo, el análisis químico de hierro, llevado a cabo en el residuo de la calcinación, da el mismo contenido de óxido férrico que en la muestra inicial, lo que excluye la posibilidad de formación y volatilización de cloruro férrico.

Otra posibilidad para la volatilización de los cloruros, dado que la calcinación de los precipitados se lleva a cabo en atmósfera de aire, sería la formación de cloro.

Por cálculos termogravimétricos, resulta imposible la diferenciación ClH -  $\text{Cl}_2$ , por la similitud entre el peso molecular del clorhídrico y el peso atómico del cloro. Las pe-

queñas diferencias entre ambos son inferiores a los errores de medida en las curvas TG.

Sin embargo, como veremos mas adelante al hablar del análisis térmico diferencial, los resultados de la calcinación en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante son idénticos, lo que acaba por definir la forma de volatilización de los cloruros como ácido clorhídrico. No obstante hemos llevado a cabo otras series de experiencias para confirmarlo, y que consisten en lo siguiente:

La calcinación del precipitado se efectúa de modo que los gases desprendidos en la misma se recogen en una solución adecuada, para su posterior análisis.

El aparato empleado a este efecto fué diseñado para poder determinar el porcentaje de reacción sólido - gas en aquellas reacciones en estado sólido en las que existe duda sobre el verdadero mecanismo de estas (30).

Consta de un horno vertical; en su interior, un tubo de alúmina con una entrada de gases; una funda para el termopar, en su parte superior, y una rosca en la inferior.

El dispositivo programador de temperaturas es el de una termobalanza Chevenard.

Como portamuestras se emplea un microcrisol filtrante de porcelana m 2A2, de Staatlich Berlin.

El portamuestras va colocado en la parte superior de un tubo de acero refractario en forma de codo recto. El otro extremo del tubo se conecta con una bomba de vacío.

El tubo de acero refractario se fija a la rosca del tubo de alúmina; de esta forma, el aire que hacemos entrar por la parte superior del tubo de alúmina no tiene mas salida que el extremo del tubo de acero refractario conectado con la bomba de vacío, después de haber atravesado la muestra colocada en el crisol filtrante que tiene el papel de portamuestras.

El precipitado pesado, se coloca en capa fina en la placa filtrante. El tamaño de poro de la placa es inferior al de la partícula de la muestra, por lo que el aire que pasa a través del precipitado no puede arrastrar partículas del mismo. El aire que arrastra los gases desprendidos durante la calcinación se hace pasar con un lento burbujeo, a través de una solución valorada de sosa 0,037 N. La calcinación a la velocidad de calentamiento de 300°C/h, idéntica a la obtención de la curva TG, se prolonga hasta los 340°C, que corresponde como sabemos, a un tramo horizontal de la curva TG.

Terminada la experiencia, el exceso de sosa se valora con clorhídrico, determinándose el punto de equivalencia por potenciometría.

Se llevó a cabo una prueba en blanco, para eliminar el error que pudiera introducir la carbonatación de la sosa debida al burbujeo prolongado de aire.

Por diferencia se encontró que el desprendimiento de ácido clorhídrico en la muestra era del 6,0 % del peso de la muestra no calcinada, lo que coincide con los valores obtenidos por TG y por volumetría Volhard (modificación de Caldwell) que aparece en la tabla X.

La pérdida de peso, ocasionada por el desprendimiento del agua del precipitado, es superior a la que estequiométricamente corresponde a la akaganéita. Es decir, el precipitado secado en estufa a 100°C tiene, sin embargo, una determinada cantidad de humedad.

En la curva TG, que estamos describiendo, no se diferencia claramente el agua de humedad del agua de hidroxilación. Únicamente se aprecia un cambio en el perfil de la curva, suficiente para indicar la existencia de dos tipos de agua, pero incapaz para permitir una determinación cuantitativa.

Calculando el agua de hidroxilación teórica a partir del peso de residuo que es óxido férrico, hemos dibujado en la curva el punto que corresponde a la pérdida de estos hidroxilos. Este punto se encuentra a los 165°C aproximadamente y coincide bastante bien con la temperatura a la que aparece la inflexión en la curva.

Tratando de obtener por termogravimetría resultados cuantitativos respecto al contenido en agua de humedad del precipitado, se ha realizado la curva TG con una velocidad de calentamiento mitad del anterior. La curva resultante aparece en la fig. LXXXVII. Como puede verse no existe diferencia no-



table entre ambas curvas. Hay incluso una buena coincidencia en los puntos de inflexión, pero no existe tampoco separación entre el agua de humedad y la de hidroxilación. Lo mismo que ocurría con la goetita, la termogravimetría isotérmica no ha servido tampoco para la diferenciación del agua de humedad y de deshidroxilación, por lo que tampoco se reproducen en este caso las correspondientes curvas.

Por último, falta por señalar que el desprendimiento de ácido clorhídrico está intercalado en el del agua de deshidroxilación.

En la fig. IXXVIII aparece la curva TG del precipitado 2B de 45 minutos de envejecimiento.

Comparada con la curva de 1/2 hora de envejecimiento se observan algunas diferencias.

En primer lugar, no existe punto de inflexión que separe el agua adsorbida de la de hidroxilación.

En segundo lugar, el desprendimiento de ácido clorhídrico se produce después de terminada la deshidratación y, por otra parte, este desprendimiento tiene lugar a una temperatura 120°C mas alta que en la muestra anterior.

Por último, el tramo horizontal correspondiente al óxido férrico existe ya poco antes de los 350°C. Esto es debido al hecho de ser los iones cloruro los últimos en desprenderse y ser este desprendimiento brusco, en vez de prolongarse lentamente como ocurre siempre en las deshidrataciones.

La cantidad de iones cloruro adsorbidos ha disminuido notablemente comparada con la muestra anterior: 3,5 % en vez de 6:1 %. Pero, el calentamiento prolongado del precipitado en las aguas madres parece producir, al mismo tiempo que la eliminación de una parte considerable de los cloruros del preci-

pitado, una unión mas sólida de los mismos con las partículas de la akaganeíta, pues es necesario alcanzar una temperatura mucho mas elevada para su volatilización.

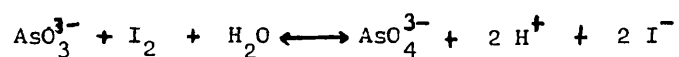
Por otra parte, según resulta de la curva TG, la muestra se deshidrata completamente antes del desprendimiento de los cloruros, en lo que difiere esencialmente de la muestra de 1/2 h. de envejecimiento. Este hecho volvió a plantear la duda sobre el posible desprendimiento de cloro, procedente de una reacción secundaria entre el ClH y el O<sub>2</sub> del aire.

Aprovechando la conocida reacción del cloro con la sosa formando hipoclorito, compuesto que a su vez es capaz de oxidar el ión ioduro a iodo, se llevó a cabo una nueva experiencia en el horno aspirador, en la misma forma descrita en la muestra precedente.

Después de terminada la descomposición de la muestra, habiendo hecho burbujear los gases desprendidos por el precipitado en la solución de sosa valorada, se añadió a la misma ioduro potásico sólido en exceso. Posteriormente se procedió a la valoración con arsenito, del eventual iodo presente, cuya existencia sería consecuencia de la oxidación llevada a cabo por el hipoclorito, resultante de la reacción del cloro con la sosa.

La valoración con arsenito se efectuó manteniendo la solución a temperatura inferior a 25°C, para evitar la volatilización del iodo, y a un pH alrededor de 8, dentro del in-

tervalo 4 - 9 , necesario para que la reacción:



esté totalmente desplazada hacia la derecha.

Su punto de equivalencia ha sido medido por potenciometría con un electródo combinado.

Se han seguido cuidadosamente las indicaciones de Bermejo (91) para esta valoración.

Los resultados indican la total ausencia de iodo .

Por otra parte, hecha otra experiencia en el horno aspirador, y valorado el exceso de sosa con clorhídrico, en la misma forma que se hizo con la muestra 1B de 1/2 h. de envejecimiento, se encontró que los cloruros desprendidos del precipitado estaban en forma de clorhídrico, y que su contenido era del 3,7 %, coincidiendo con los resultados de TG y de análisis volumétrico para esta muestra, y que se encuentran en la tabla X.

Creemos poder decir, como consecuencia de estas series de experiencias con resultados concordantes, que tanto en la muestra precedente como en esta, los iones cloruro de los precipitados, se desprenden invariablemente en forma de ClH.

También con esta muestra se ha hecho una segunda curva TG a la velocidad de 150°C/h, reproducida en la fig. LXXXIX. Como puede verse no hay ninguna diferencia entre ambas curvas,

es decir, no se puede diferenciar por TG el agua adsorbida de la de hidroxilación.

En la fig. XC se reproduce la curva de la muestra 3B de una hora de envejecimiento. Es prácticamente idéntica a la de 45 mín.. El contenido en cloruros es el mismo: 3,4% en ClH. Lo único destacable es la disminución del agua adsorbida que es el 2,3% en vez del 3,8% de la muestra anterior.

El aspecto de las curvas TG cambia totalmente al pasar a las muestras 4B y 5B, de 75 y 90 mins. de calentamiento respectivamente, como puede verse en las figs. XCI y XCII.

Las pérdidas de agua y clorhídrico han disminuido considerablemente, (ver tabla X). El precipitado está formado mayoritariamente de hematites, según los datos de difracción de rayos X. Por la forma de ambas curvas se deduce que la muestra después de haber sido secada en estufa a 100°C durante 1 hora, conserva algo de agua y humedad, que comienza a desprenderse desde el principio del calentamiento y se pierde muy lentamente, seguida de la pequeña cantidad de cloruros que han quedado adsorbidos. La diferenciación entre ambas pérdidas es prácticamente imposible por lo que la valoración cuantitativa del clorhídrico que se desprende está afectada de un gran error.

Resulta también imposible cualquier diferenciación entre agua adsorbida y de hidroxilación.

TERMOGRAMA DE MLB

Peso muestra 256,1 mg

$V_C = 300^\circ\text{C}/\text{h}$   $V_r = 30\text{cm}/3\text{h}$

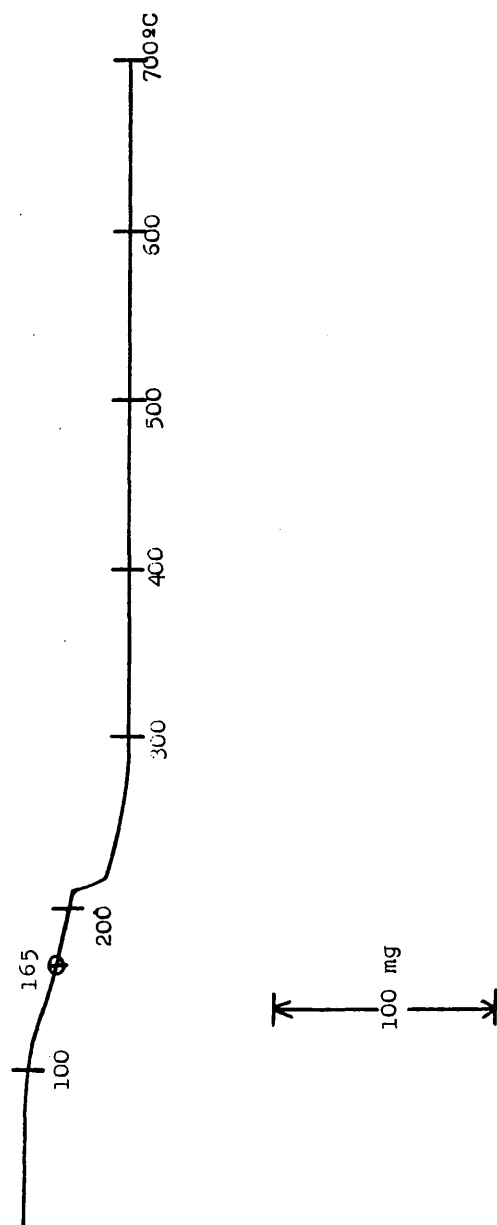
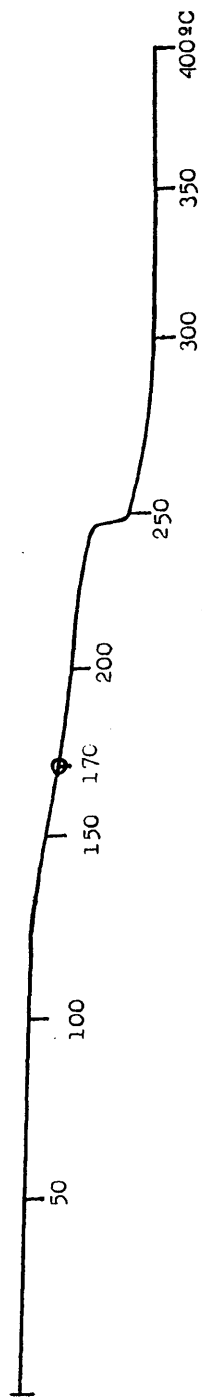


Fig. LXXXVI

TERMOGRAMA DE M LB

Peso muestra 301,4 mg.

$V_c = 150^\circ\text{C}/\text{h}$   $V_r = 10\text{cm}/\text{h}$



100 mg

Fig. LXXXVII

TERMOGRAMA DE M2B

Peso muestra 300,0 mg

$V_C = 300^\circ\text{C/h}$   $V_T = 10\text{cm/h}$

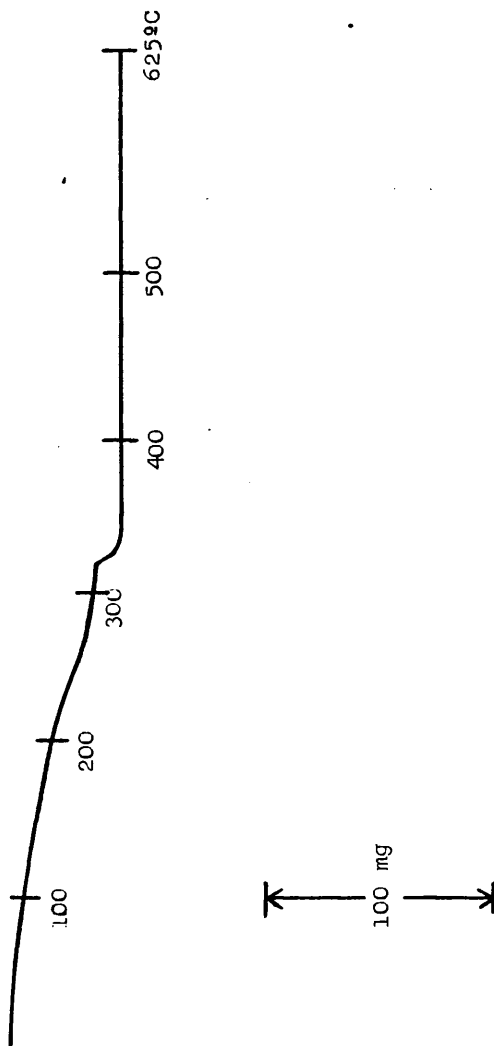


Fig. LXXXVIII

TERMOGRAMA DE M 2B

Peso muestra 354,4 mg.

$V_C = 150^\circ\text{C/h}$   $V_r = 10\text{cm/h}$

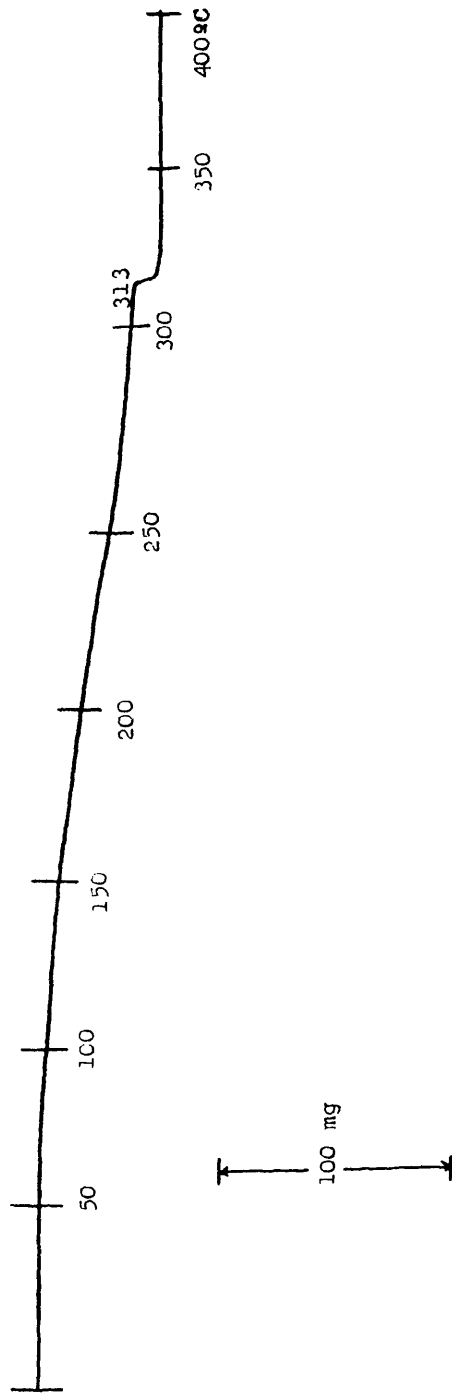


Fig. LXXXIX



TERMOGRAMA DE M3B

Peso muestra 300,0 mg

$V_C = 300^\circ\text{C}/\text{h}$   $V_r = 10\text{cm}/\text{h}$

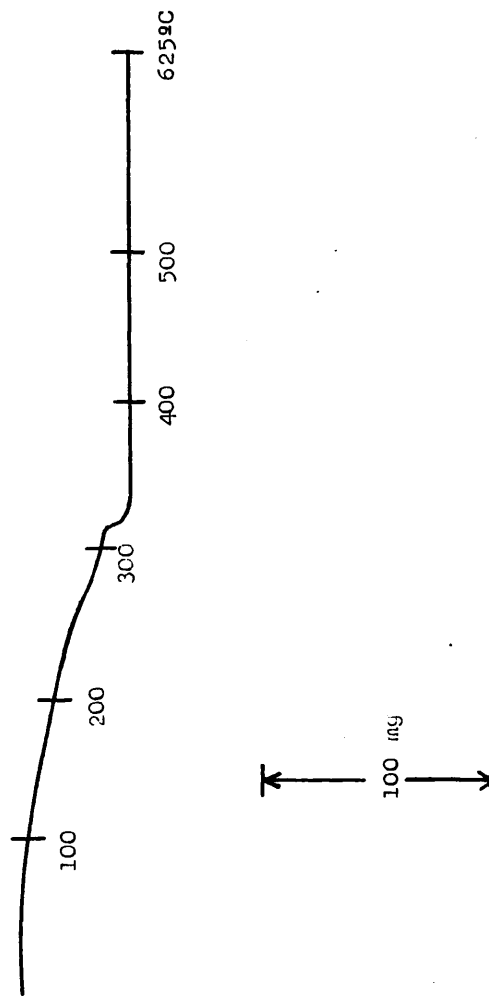


Fig. XC

TERMOCRAMA DE M4B

Peso muestra 305,0 mg

$V_c = 300 \text{ cc/h}$   $V_r = 10 \text{ cm/h}$



100 mg

A vertical double-headed arrow with the text "100 mg" centered between the two heads, indicating a scale or measurement of 100 mg.

Fig. XCI

TERMOGRAMA DE M5B

Peso muestra 300,1 mg

$V_c = 300\text{cc/h}$   $V_r = 10\text{cm}^3/\text{h}$

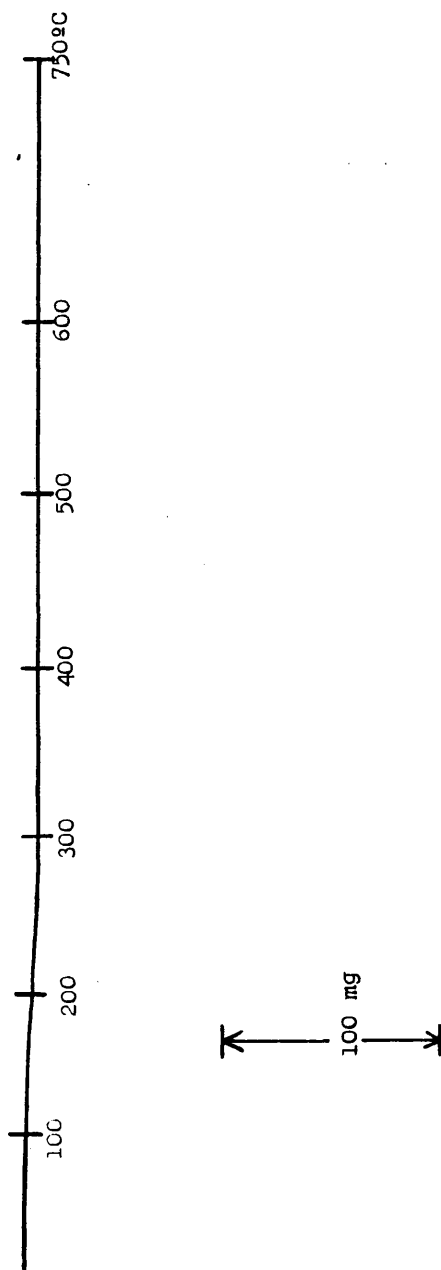


Fig. XCII

#### 4.2.6.2. Análisis térmico diferencial.

Las curvas de análisis térmico diferencial de todas las muestras confirman, del punto de vista cualitativo, los resultados termogravimétricos.

Así la curva ATD de la muestra 1B de 30 min. de envejecimiento, fig. XCIII, presenta un pico endotérmico muy ancho, que comienza antes de los 100°C y termina sobre los 300°C, correspondiente a la pérdida, primero del agua adsorbida y después del agua de hidroxilación.

Intercalado en él, otro pico endotérmico muy agudo a los 240°C, debido al desprendimiento de los iones cloruros, como puede deducirse de la forma de la curva TG; el comienzo de este pico va inmediatamente precedido de un pequeño y también muy agudo pico exotérmico.

Para la identificación de estos dos fenómenos intercalados dentro del proceso general de deshidratación, se ha procedido a la toma de muestra, antes y después de los mismos. Corresponden a muestras calcinadas a 235 y 255°C respectivamente.

Se ha hecho el estudio de ambas muestras por espectroscopía infrarroja, dada la gran sensibilidad de esta técnica.

En la fig. XCIV aparece el espectro de la muestra calcinada a 235°C. En ella aparecen las tres bandas carac-

terísticas del  $\alpha$ -FeOOH: a  $800\text{ cm}^{-1}$  (muy deformada, mas como un hombro que como una verdadera banda), a  $650$  y  $430\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Parece insinuarse un hombro a  $480\text{ cm}^{-1}$  que correspondería a la hematites.

En la fig.XCV, vemos el espectro a  $255^{\circ}\text{C}$ . Se ha añadido también para que sirva de término de comparación, el espectro de otra muestra resultante de la calcinación a  $700^{\circ}\text{C}$  de esta muestra de  $1/2$  h. de envejecimiento, y que corresponde a una hematites bien cristalizada. Se ve que a  $255^{\circ}\text{C}$ , después del desprendimiento brusco de los cloruros, la muestra tiene ya estructura de hematites, con sus tres bandas características a  $575$ ,  $480$  y  $350\text{ cm}^{-1}$ .

En la misma fig. tenemos el espectro infrarrojo de una muestra de óxido férrico para análisis Merck, que por difracción de rayos X ha sido identificado como hematites bien cristalizada.

El espectro da las mismas bandas que nuestro precipitado calcinado a  $700^{\circ}\text{C}$ . Las pequeñas diferencias entre ellos, en la banda a  $575\text{ cm}^{-1}$  son debidos a efectos de molienda (al preparar las pastillas de BrK) o de diferencias en el tamaño de partícula. Ambas influencias han sido observadas también anteriormente por otros autores (92) (93).

La existencia a  $255^{\circ}\text{C}$  de una hematites ya bastante bien cristalizada, aunque todavía no ha terminado la pérdida de agua, como resulta, tanto de la curva ATD como de la curva TG, se pone de manifiesto también por difracción de ra-

Yos X fig. XCVI, en la misma de nuevo como término de referencia, hemos reproducido el diagrama a 700°C de esta muestra.

Comparándolo con la correspondiente ficha ASTM, 13-534, la única diferencia reside en la intensidad excesivamente alta de la línea 2,51 Å del plano 110, que tiene en nuestra muestra  $I/I_0 = 90$ , en vez de 50.

Varias suposiciones pueden hacerse para tratar de explicar esta intensidad anómala.

Coincide esta línea, con otras muy intensas de los dos compuestos de hierro diferentes: la 2,53 Å de  $I/I_0 = 100$ , del  $Fe_3O_4$  y, ya en el límite permisible, la 2,54 Å de  $I/I_0 = 80$  de la akaganéita.

Esta última suposición parecería estar apoyada por el hecho de que la muestra no está aún totalmente deshidratada, pero, la no aparición de otras líneas del diagrama de la akaganéita, en particular, la 3,31 Å (hkl, 310) de intensidad 100, en una zona del diagrama sin interferencias, no permite suponer la existencia en la muestra de una mezcla de dos fases cristalinas:  $\alpha - Fe_2O_3 - \beta - FeOOH$ .

La duda respecto a la magnetita es más difícil de resolver solo por rayos X, debido a la coincidencia de tres de las líneas características de su diagrama de difracción con otras tantas del diagrama de la hematites.

También resulta difícil la diferenciación por espectroscopía infrarroja, por la coincidencia de algunas de las bandas características de ambos compuestos, sobre todo considerando

que la magnetita constituiría un componente minoritario, caso de existir.

La posibilidad de que en una muestra originalmente constituida solo de akaganeita, y que se calcina en atmósfera de aire, es decir, no reductora, exista algo de hierro II es muy escasa: se hicieron ensayos cualitativos de  $\text{Fe}^{2+}$  con resultados negativos. Pero, dado que la técnica de espectroscopía, Mössbauer está especialmente indicada para el estudio del hierro en sus diferentes estados de valencia, (94) (95) (96) y que es capaz de detectar componentes minoritarios, del orden del 5%, nos ha paracido que sería interesante estudiar esta muestra por dicha técnica.

Los espectros de la magnetita y de la hematites son tan característicos y fácilmente diferenciables, como puede apreciarse en la figura XCVII, donde está incluido también el espectro de nuestra muestra problema.

Como se ve, el espectro corresponde exclusivamente al de la hematites, siendo rechazable, por tanto la posibilidad de existencia de dos fases sólidas diferentes.

Por exclusión, pues, la única explicación posible a la intensidad demasiado alta de la línea 2,51 Å es una cristalización todavía defectuosa.

Abunda en esta explicación el hecho de que, al aumentar la temperatura de calcinación, en el correspondiente diagrama, que va indicando un progresivo perfeccionamiento

de la red cristalina de la hematites, (fig.XCVI-E) la intensidad relativa de la repetida línea  $2,51 \text{ \AA}$  disminuye.

La yuxtaposición de los resultados suministrados por las distintas técnicas aplicadas a las dos muestras, calcinadas respectivamente a 235 y 255°C, permiten identificar los dos fenómenos exo y endotérmico, prácticamente simultáneos, que se producen en ese pequeño intervalo de temperaturas como: exo - transformación fase amorfa  $\rightarrow$  cristalina (hematites), y endo - desprendimiento de ácido clorhídrico.

Al presentar los resultados termogravimétricos del estudio de este precipitado, ya habíamos adelantado los resultados de un estudio de ATD, hecho en atmósfera de  $N_2$  y de  $O_2$ , respectivamente, para confirmar el desprendimiento de ClH.

Para este nuevo estudio se ha empleado un aparato de análisis térmico diferencial de la casa Dupont, cuya sensibilidad es mucho mayor que la de nuestro aparato y con el que se puede trabajar con muestras mucho más pequeñas. En este caso las cantidades de muestra empleadas han sido: 27 mg. para el ensayo en  $N_2$  y 26 mg. para el de  $O_2$ . La muestra de referencia ha sido 25 mg. de  $Al_2O_3$ . La velocidad de calentamiento 20°/min. La corriente de gas 200ml./min.

Como puede verse fig.XCVIII, no hay diferencias entre ambas curvas, si se tiene en cuenta que la sensibilidad con que se ha registrado la curva en corriente de  $O_2$  es 2,5 veces mayor que la de  $N_2$ . Solo existe un desplazamiento de 10°C hacia



temperaturas mas bajas, en el pico endotérmico, correspondiente al desprendimiento del ClH.

Esta identidad de resultados vuelve a confirmar que el desprendimiento de los iones cloruro tiene lugar, efectivamente, en forma de ácido clorhídrico.

CURVA ATD DE MIB

- $V_c = 300^\circ/h$   $V_r = 10cm/h$

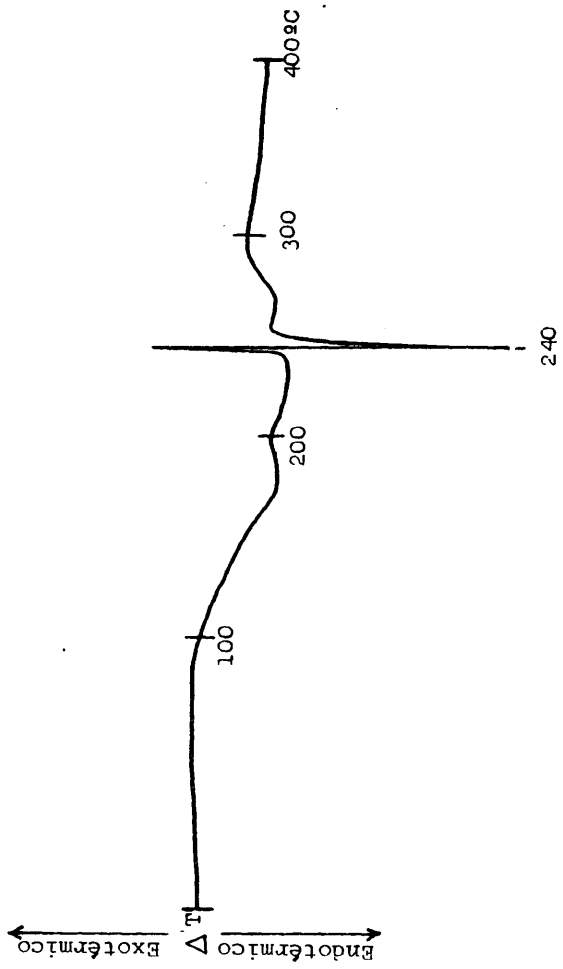


FIG. XCIII

Fig. XCIV

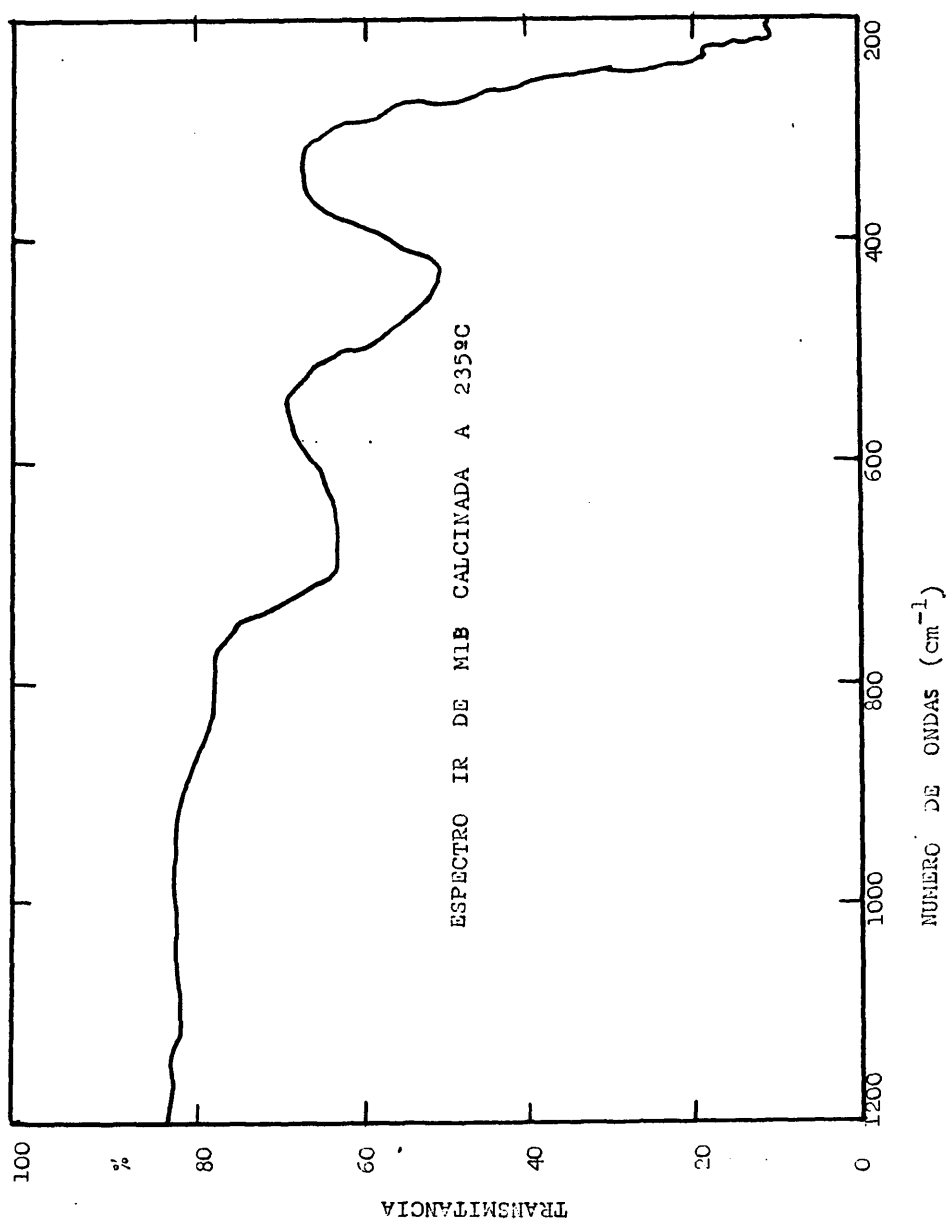
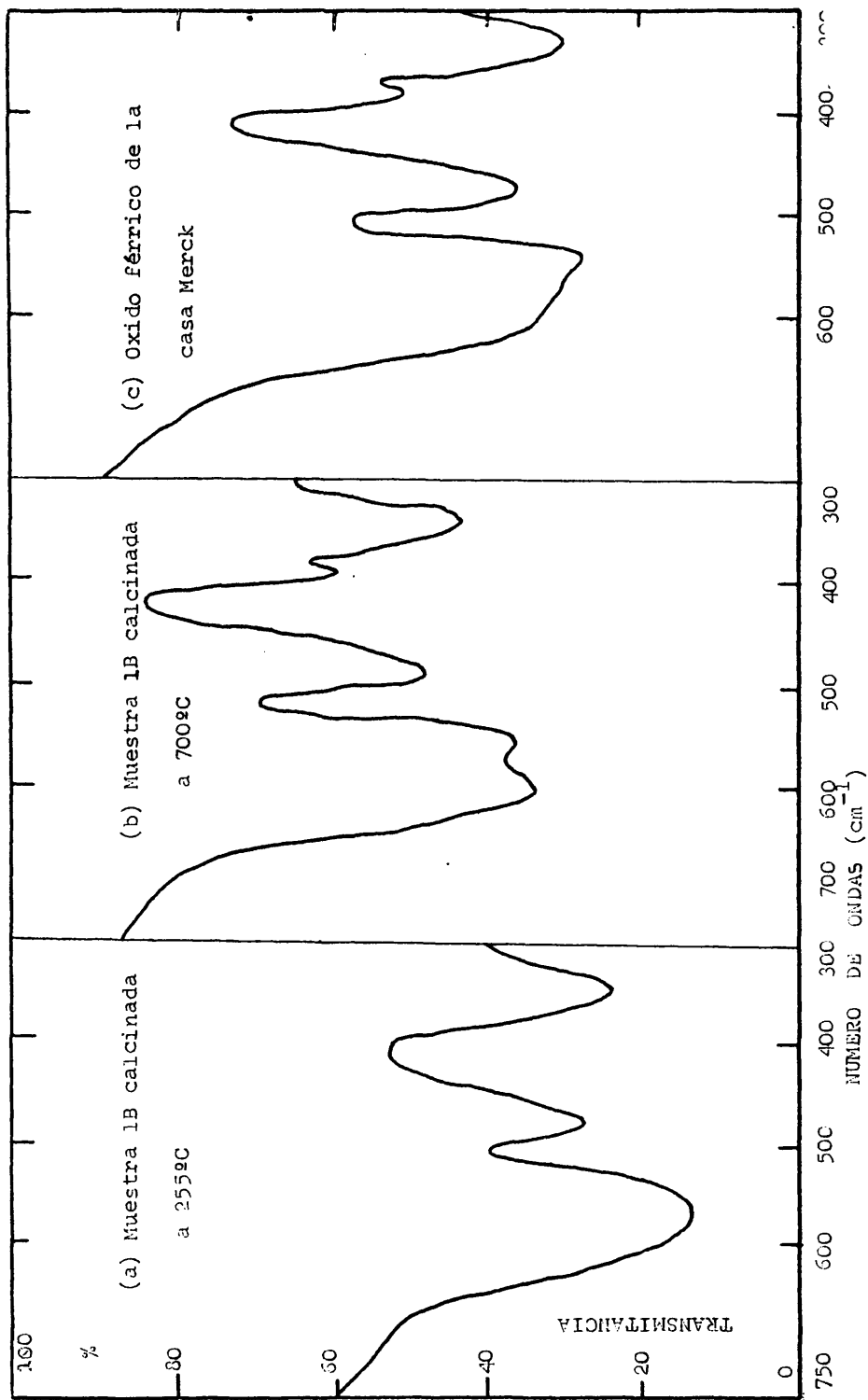


Fig. XCV

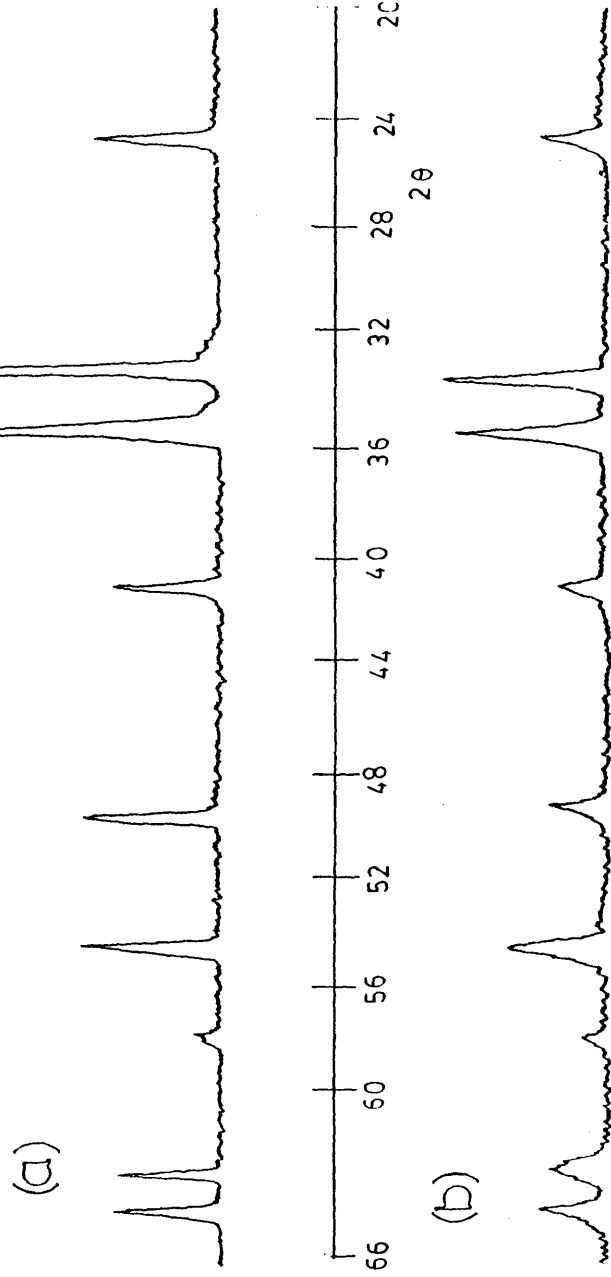
ESPECTROS INFRARROJOS

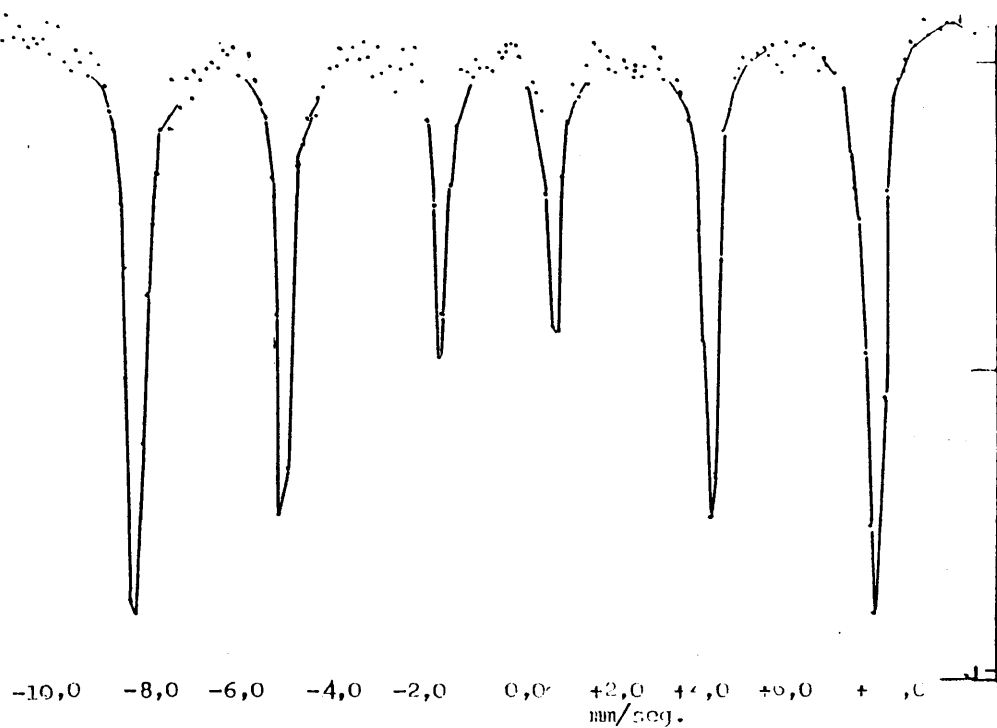


difractograma de RX

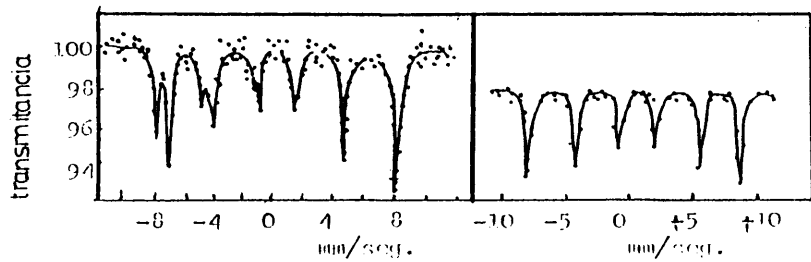
(a) m.13 calcinada a 700°C

(b) " " 255°





EM DE MUESTRA 1B CALCINADA A 255°C.



EM  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

EM  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Fig. XCVII

CURVAS ATD DE M 1B

- a) atmósfera de nitrógeno.  $V_c = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Sensibilidad 0,02 mv
- b) atmósfera de oxígeno.  $V_c = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Sensibilidad 0,008 mv.

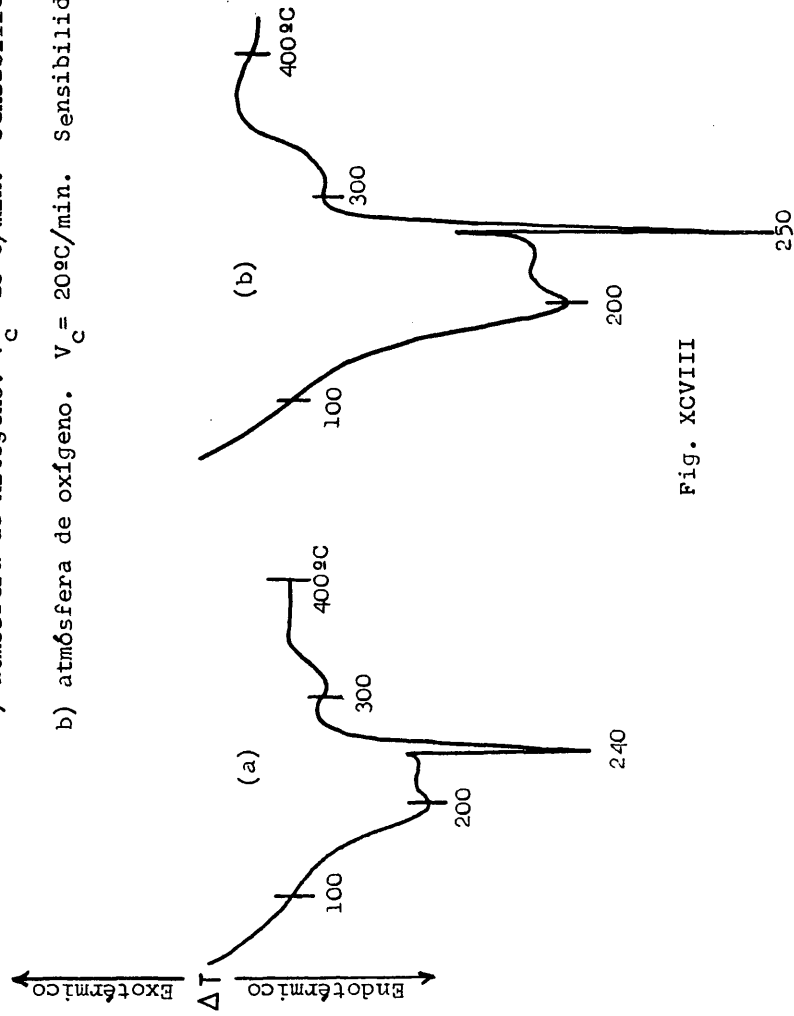


Fig. XCVIII

La curva ATD correspondiente a la muestra 2B de 45 min. de envejecimiento está reproducida en la figura XCIX . En ella aparecen dos picos endotérmicos, el primero de ellos muy abierto, con sus máximos a 183 y 250°C aproximadamente. A los 290°C se inicia un pico exotérmico muy agudo con el máximo a los 299°C, último fenómeno presente hasta los 600°C, temperatura final de la experiencia.

Con respecto a la curva ATD de la muestra de 30 min. de envejecimiento, la diferencia fundamental radica en la no existencia del pico endotérmico muy agudo, que presentaba a los 240°C. Ya habíamos visto también diferencias en las curvas TG. Mientras en la muestra 1B el desprendimiento de cloruros estaba intercalado en el del agua, en la 2B se producía inmediatamente después de la deshidratación.

Sabemos ya, por los estudios de identificación de este precipitado hechos anteriormente, que está constituido exclusivamente por cristales de akaganeita.

Dado que el diagrama de rayos X indica que se trata de una akaganeita bien cristalizada, nos ha parecido que esta muestra sería la mas indicada para seguir su evolución al ser calcinada. Para ello, se ha hecho un estudio de la muestra por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopio electrónico, empleando muestras tomadas en puntos singulares de su curva ATD.

La primera muestra ha sido tomada a 220°C ,o sea, inmediatamente después de terminado el primer pico endotérmico.



En la fig. C puede verse su difracción de rayos X junto con la del precipitado no calcinado, que podemos emplear como término de comparación. Ambos diagramas están hechos con la radiación  $K_{\alpha}$  del Mo.

Los dos diagramas reproducen el patrón ASTM de la akaganeita. Entre ellos no hay mas diferencia que la variación de algunas intensidades, lo que puede ser debido a la pérdida del agua de adsorción.

En la figura CI vemos el espectro IR de esta misma muestra. Reproduce exáctamente el de la akaganeita, tal y como lo da la muestra 2B sin calcinar que hemos incluido también en la figura.

La microfotografía a 100.000 aumentos de esta muestra reproducida en la figura CII, presenta el mismo aspecto que la de la muestra sin calcinar (ver fig. LXXVI).

En todo el campo no se ven mas que los dos tipos de formas cristalinas características de la akaganeita: estrellas y tactoides.

La segunda muestra está tomada a 290°C, es decir, una vez terminado el segundo pico endotérmico. De la curva TG sabemos que a esa temperatura el precipitado está prácticamente deshidratado, pero no se ha producido todavía el desprendimiento de los cloruros.

Al hacer el análisis químico de dicha muestra se ha encontrado que su contenido en cloruros, expresado como ClH en porcentaje del peso muestra inicial, es 3,3%, es de-

cir idéntico al encontrado en la misma, confirmándose así que el desprendimiento de los cloruros es posterior a la pérdida del agua, tanto de adsorción como de hidroxilación.

Sin embargo, la microfotografía a 120000 aumentos de esta muestra, fig. CIII, presenta la misma morfología que la muestra no calcinada. Se ven perfectamente las estrellas y los tactoides típicos de la akaganeíta, pero agujereados por la deshidratación. Parece pues que los cloruros presentes todavía en estos cristales sirven para mantener la morfología del  $\beta$  - FeOOH, incluso después de la pérdida de los hidroxilos.

Por su parte, la difracción de rayos X ( fig. CIV ), pone de manifiesto la desaparición casi completa de la red del  $\beta$  - FeOOH, y la insinuación sobre esa red destruída, de una nueva ordenación cristalina, la de la hematites.

Además la espectroscopía IR confirma los resultados de la difracción de rayos X. En el espectro, fig. CV, no aparecen bandas prácticamente.

Un hombro a  $690\text{ cm}^{-1}$ , y la única banda a  $430\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la akaganeíta. Otro hombro sobre los  $575\text{ cm}^{-1}$  anuncia la hematites que comienza a formarse.

Vistas las características estructurales y morfológicas de esta muestra (resultante de la calcinación a  $290^{\circ}\text{C}$  de la akaganeíta), nos ha parecido que sería interesante ver su comportamiento al ser introducida en una atmósfera saturada de humedad.

Después de mantenida 72 horas en estas condiciones, se ha procedido a su análisis por las técnicas que estamos empleando en este trabajo.

En la fig. CVI, puede verse la difracción de rayos X obtenida. Es esencialmente la misma que la de la muestra no saturada de humedad.

El espectro IR, fig. CVII, es idéntico al de la muestra calcinada a 290°C. La atmósfera húmeda no ha alterado, en absoluto, la naturaleza de los enlaces existentes.

En cuanto a la morfología, fig. CVIII, tampoco se ha alterado por efecto de la atmósfera húmeda. Únicamente puede verse que los bordes de los cristales están más netamente definidos. Son también menos visibles los huecos observados en la muestra deshidratada. Por su parte el estudio térmico, tanto termogravimétrico como de análisis térmico diferencial, sirve para precisar que el agua, tomada por la muestra en el recinto saturado de vapor de agua, es exclusivamente agua de humedad. La deshidratación de la akaganeíta, o precisando, su deshidroxilación es un fenómeno irreversible.

Las curvas correspondientes se encuentran respectivamente en las figs. CIX y CX. La comparación de la curva TG, con la correspondiente a la muestra de 45 min. de envejecimiento inicial, pone claramente de manifiesto la exclusiva naturaleza de agua de adsorción, del contenido de agua en la muestra. Dicho contenido es de 31,7%, es decir, casi 2,5

veces el de la muestra inicial, y la mayor parte, un 29% se ha desprendido antes de los 100°C. La pérdida del 2,5% restante se produce lentamente entre los 100 y los 300°C aproximadamente.

Es conocido que en las deshidrataciones los desprendimientos de las últimas partes de agua se producen muy lentamente por lo que las curvas de deshidratación tienen una forma sigmoidal.

La curva ATD con un solo y gran pico endotérmico de máximo a 120°C, no necesita comentario.

Por último, se ha tomado muestra a 300°C, es decir, inmediatamente después del pico exotérmico muy intenso y agudo, pues entre el momento de su iniciación y de su terminación hay solo 10°C de diferencia.

La determinación del contenido en cloruros de esta muestra ha dado valores del orden del 0,2 - 0,3 % en valoraciones sobre dos muestras distintas de precipitado calcinado a dicha temperatura. Estos valores, son del orden de los obtenidos para muestras en blanco, lo que confirma que el desprendimiento de los cloruros ha sido brusco y prácticamente total, acompañando a la formación de la nueva red cristalina

El análisis de esta muestra por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y Mössbauer, indica sin lugar a dudas, que se trata de hematites.

El diagrama de rayos X, fig.CXI, nos muestra que la

cristalización es bastante buena. Se ve también que es similar a la de la muestra de 30 min., calcinada a 255°C y tiene, también como ella, anómalamente grande la intensidad de la línea 2,51 Å.

Puesto que en esta muestra la deshidratación ha sido total, la causa de esa anomalía no puede ser otra que la cristalización defectuosa ya indicada al comentar la muestra de 1/2 h. de envejecimiento.

En la figura CXII, reproducimos el espectro IR, que nos muestra a su vez las bandas características de la hematites a 560,475 y 350  $\text{cm}^{-1}$ , que ya conocemos.

A diferencia de la muestra 1B calcinada a 255°C, presenta también la pequeña banda a 380  $\text{cm}^{-1}$ , que ya hemos visto en la fig. XCV, correspondiente a la muestra calcinada a 700°C.

El espectro Mössbauer junto con el de la muestra de la casa Merck, de la que ya conocemos su espectro IR y sabemos que es una hematites bien cristalizada, podemos verlo en la fig. CXIII. Son idénticos y sirven para confirmar la presencia de una fase cristalina en la muestra.

En resumen, de todos los resultados expuestos, se deduce que en el intervalo 290-300°C, se han producido los dos fenómenos que ya conocemos por la muestra de 1/2 h. de envejecimiento: desprendimiento de clorhídrico y cristalización de la hematites a partir de la fase amorfa en que se transforma la akaganeita al deshidratarse.

Dado que el intervalo de temperaturas, en el que los dos fenómenos tienen lugar, es todavía más estrecho que el correspondiente de la muestra de 1/2 h. de envejecimiento, el solapamiento de ambos impide su diferenciación. Por eso, en la curva ATD no se ve más que un pico exotérmico muy agudo, en vez de los dos, - exo y endotérmico -, que vimos en la muestra 1B.

Interesa resaltar, por último, el desplazamiento hacia valores más altos de las temperaturas a que tienen lugar ambos procesos al pasar del precipitado de 1/2 h. al de 3/4 h. de envejecimiento, y que es de unos 55°C.

La razón de esto hay que buscarla en la mayor perfección de la red de la akaganéita obtenida por calentamiento a la temperatura de ebullición, al prolongarse el tiempo de envejecimiento.

Continuando el calentamiento del precipitado inicial a temperaturas más elevadas en las que no se detecta ningún fenómeno ni por TG ni por ATD, hemos tomado muestras a 550°C, 700°C y 925°C.

La difracción de rayos X de la muestra calcinada a 550°C suministra el diagrama de la fig. CXIV. Como puede verse no presenta ninguna diferencia en relación con el diagrama de la misma muestra calcinada a 300°C.

Por su parte el espectro IR, fig. CXV, no difiere tampoco del de 300°C. Es decir que no ha habido ningún cam-

bio en la estructura de la hematites al pasar de 300 a 550°C.

En la fig. CXVI, puede verse la microfotografía a 80000 aumentos de la hematites calcinada a 550°C. En la fig. CXVII, reproducimos la correspondiente a una muestra calcinada a 450°C, también a 80000 aumentos.

En ambas fotografías se aprecia la existencia de un único tipo de cristales exagonales, de contorno redondeados que son característicos de las hematites sintéticas.

Nos parece interesante, llegado a este punto, hacer una comparación en la morfología de las hematites obtenidas por los diferentes procedimientos seguidos:

1º.- Vía húmeda, a temperatura de ebullición, en medio clorhídrico,

2º.- Vía seca, por calentamiento a velocidad controlada en atmósfera de aire, de akaganéita, y

3º.- Vía seca, por calentamiento de goetita en las mismas condiciones del punto 2º.

En los tres casos ya hemos visto que la morfología es la misma. Ahora bien, respecto a la perfección de los cristales obtenidos, es evidente que la vía húmeda favorece dicho perfeccionamiento. Respecto del tamaño de los cristales no hay diferencia notable entre los obtenidos por vía húmeda y los resultantes de la calcinación de la akaganéita a 450 ó 550°C. Pero los cristales por calcinación de la goetita

a 700°C son unas tres veces mas pequeños que los anteriores.

Es evidente la incidencia de estas variables sobre las propiedades generales de la hematites y sus aplicaciones técnicas.

Si la temperatura de calcinación es 700°C la difracción de rayos X muestra claramente el perfeccionamiento de la red cristalina de la hematites, fig.CXIX.

La intensidad de la línea 2,51 Å que a temperaturas mas bajas era anormalmente grande ha disminuido aproximándose a la intensidad patrón  $I/I_0 = 50$ . Tiene  $I/I_0 = 78$  en vez de la  $I/I_0 = 96$  de la muestra calcinada a 550°C.

El espectro infrarojo, fig CXX, no difiere de los anteriores.

Por último, reproducimos el diagrama de difracción de rayos X, fig. CXXI, y el espectro IR, fig.CXXII, de la hematites calcinada a 925°C .Ambos son prácticamente idénticos a sus equivalentes de la hematites a 700°C. Unicamente hay una mayor aproximación de la intensidad de la línea 2,51 Å ( $I/I_0=69$ ) a la intensidad patrón.

Cabe destacar en último lugar un visible cambio de color de la hematites en función de la temperatura de calcinación. Mientras la hematites a 300°C es de color rojo anaranjado, la hematites a 925°C tiene color rojo violeta, siendo la de 700°C de una tonalidad intermedia.

El estudio comparativo entre las curvas de ATD obtenidas en atmósfera de  $O_2$  y de  $N_2$ , descrito para la muestra



de 1/2 h. de envejecimiento se ha hecho también en esta muestra de 3/4 de h., Fig.CXXIII. El desplazamiento hacia temperaturas mas bajas del máximo del pico exotérmico en corriente de  $N_2$  es mayor: 50°C en vez de los 20°C aproximadamente de la muestra 1B.

CURVA ATD DE M2B

$V_c = 300^\circ\text{C/h}$ .  $V_r = 10\text{cm/h}$ .

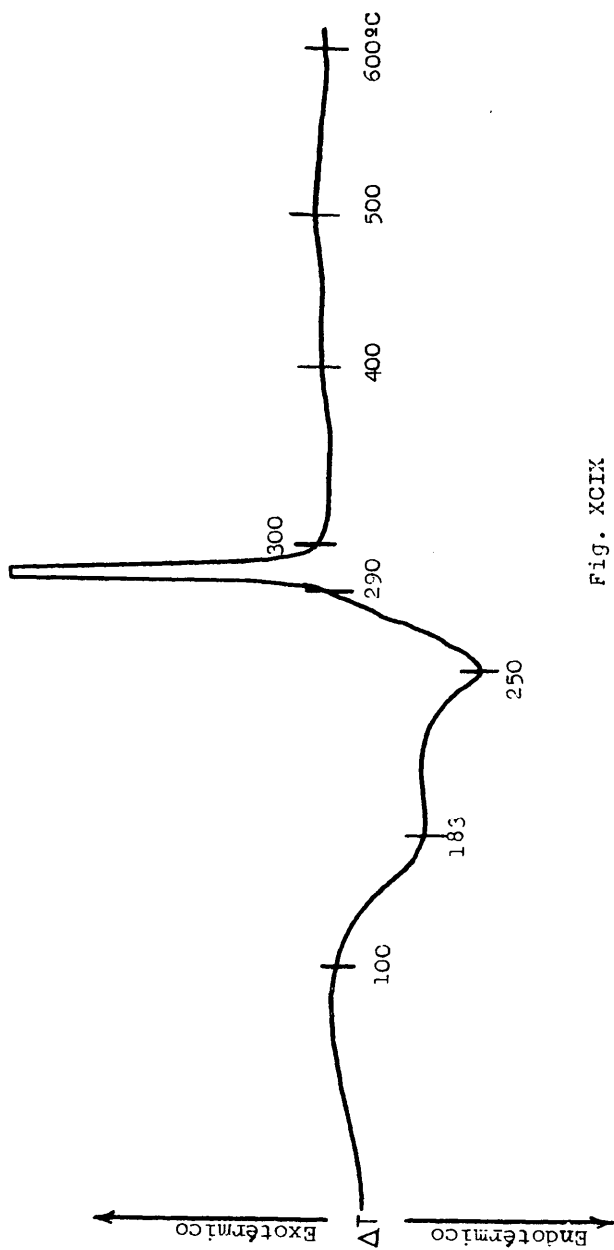
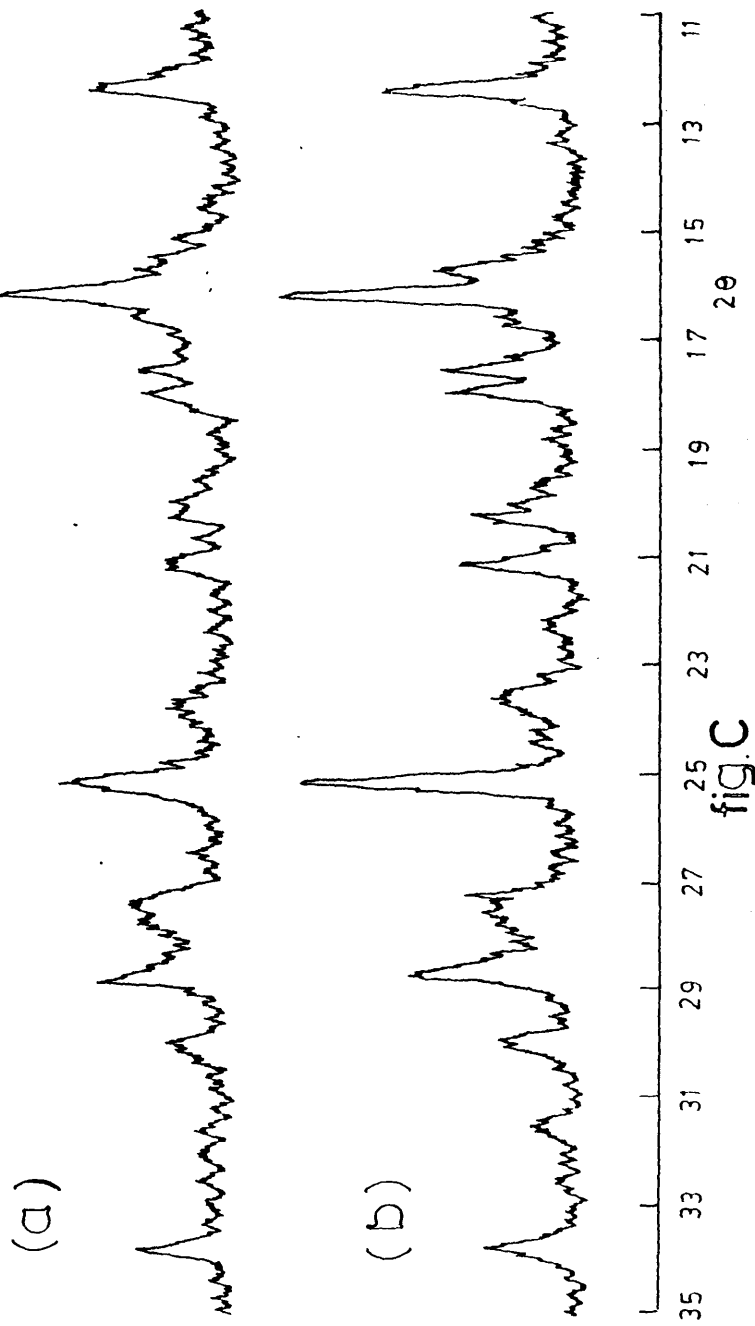


Fig. XCIX

difractograma de RX

(a) muestra 2B calcinada a 220°C

(b) muestra 2B



ESPECTROS INFRARROJOS DE M2B

(a) calcinada a 220°C

(b) muestra 2B sin calcinar

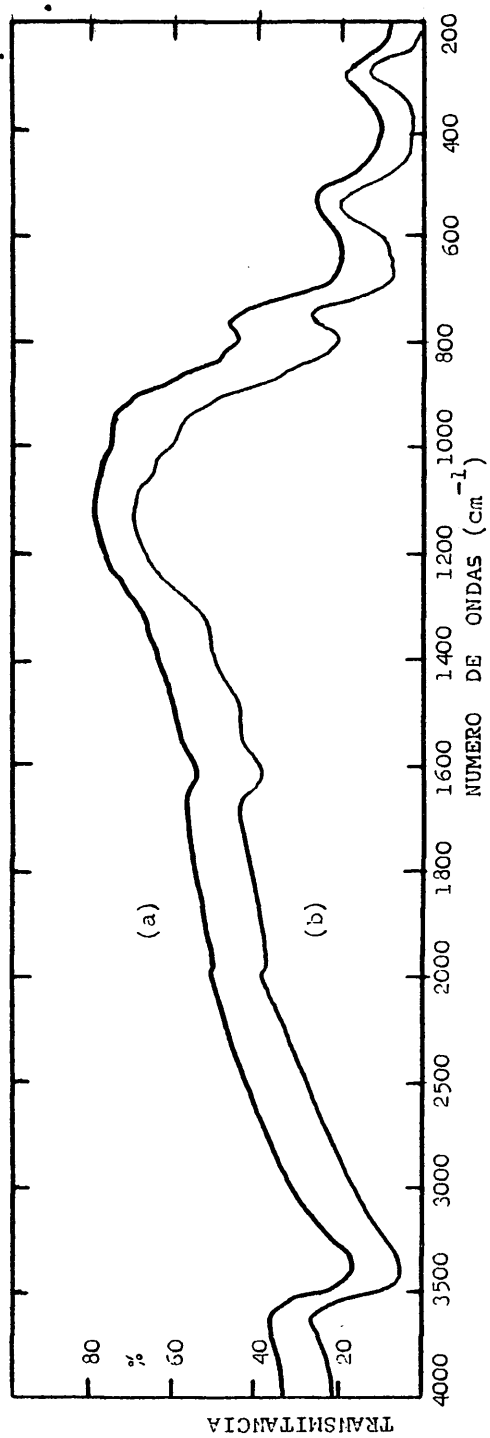


Fig. CI

MICROFOTOGRAFIA DE M2B CALCINADA A 220°C.

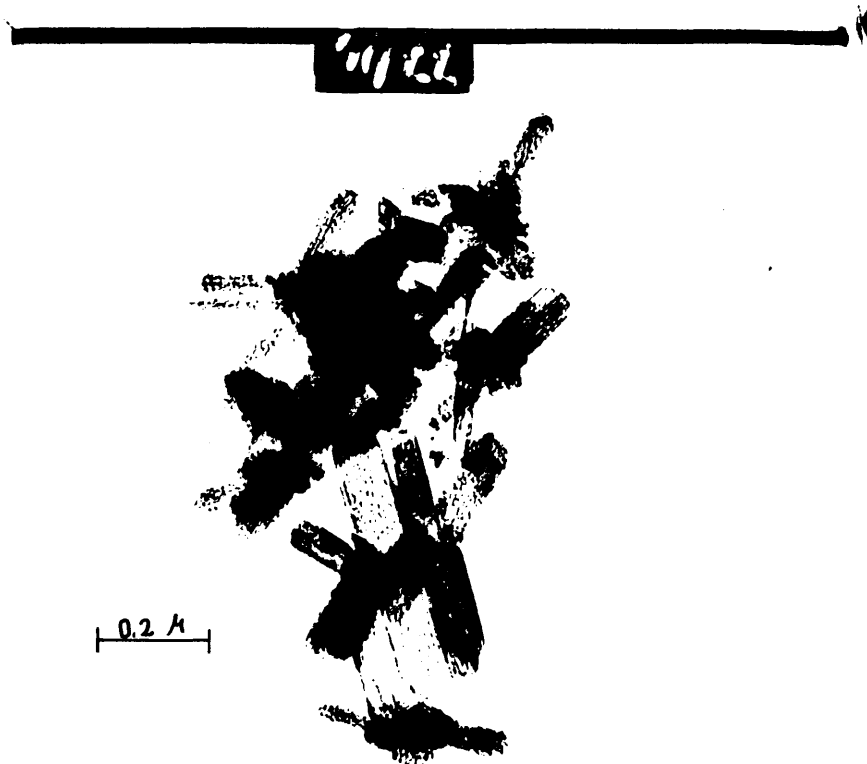


Fig. CII

MICROFOTOGRAFIA DE M2B CALCINADA A 290°C.



Fig. CIII

difractograma de RX de m.2B calcinada a 290°C

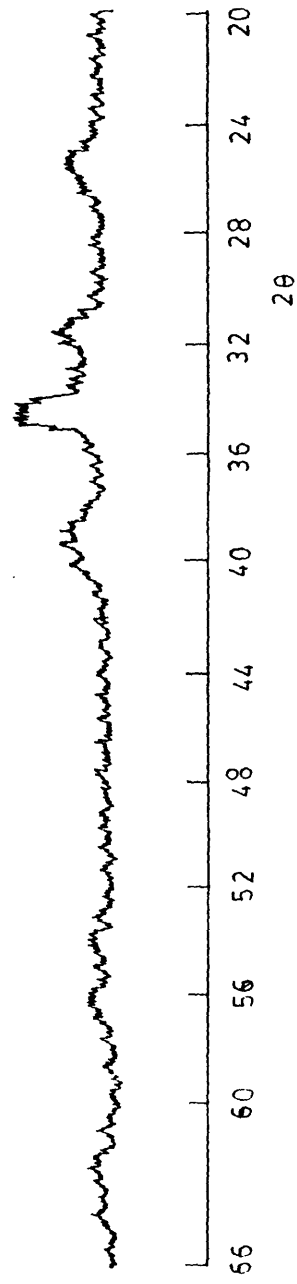
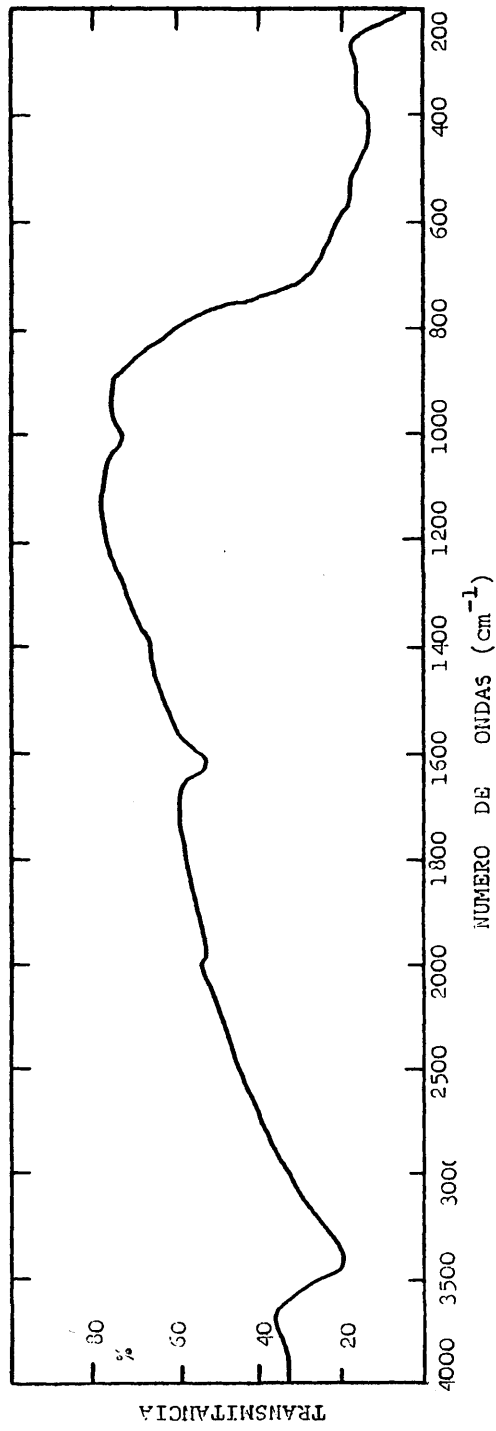


fig.CIV

ESPECTRO INFRARROJO DE M2B CALCINADA A 290°C.

Fig. CV





diffractograma de RX de m.2B calcinada a 290°C  
y mantenida 72 h. en atmósfera húmeda

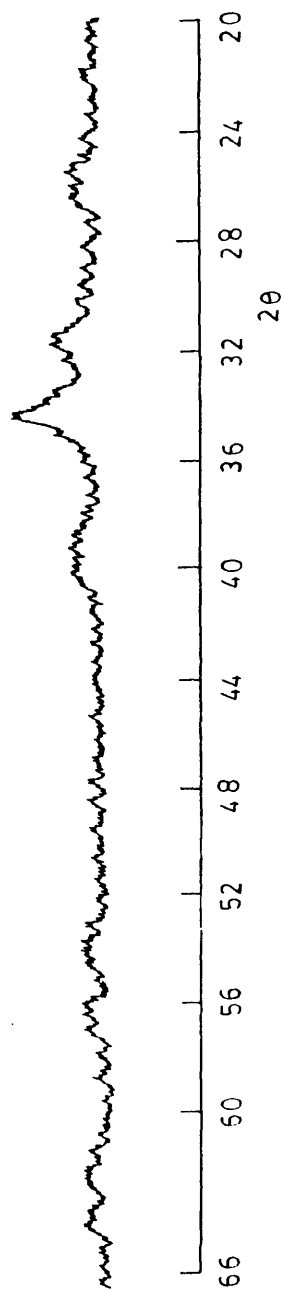
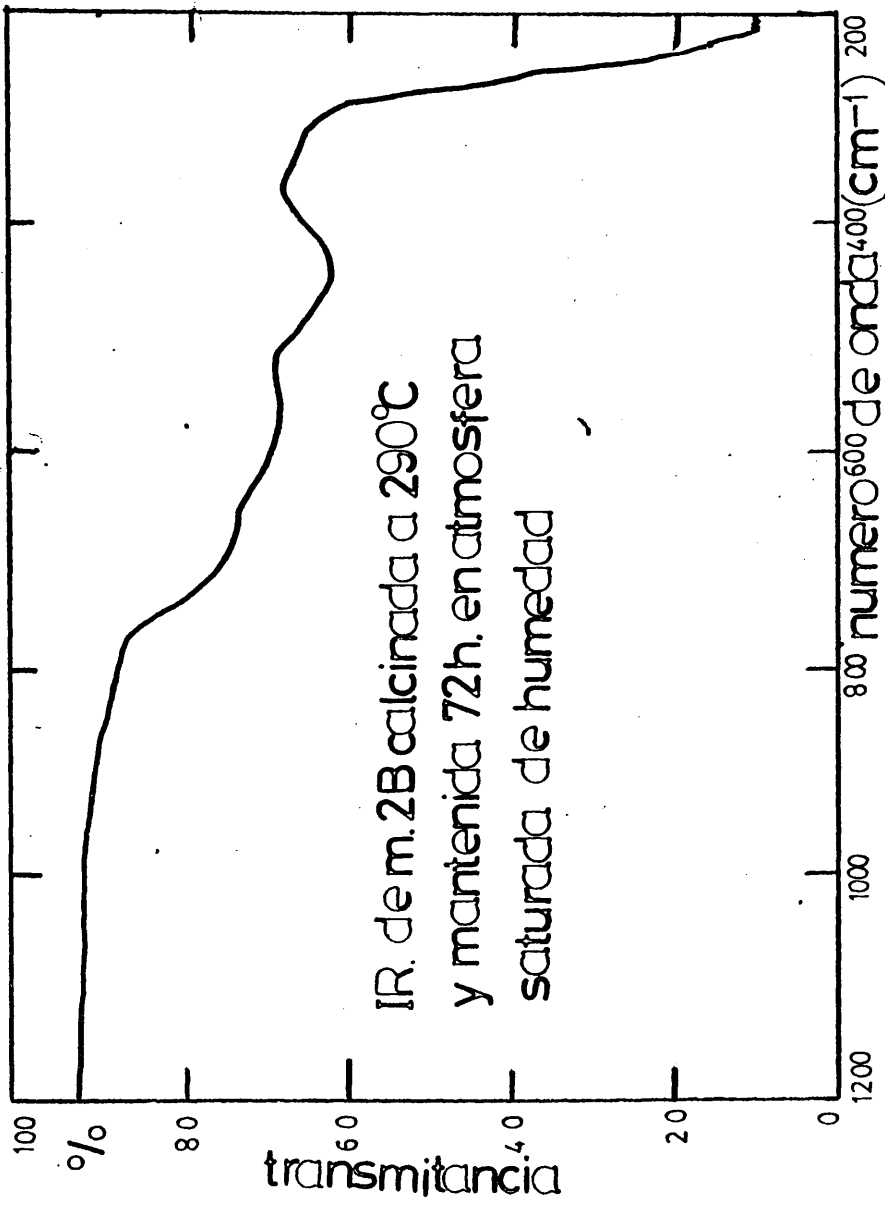


fig. CVII

fig. CVII



MICROFOTOGRAFIA DE M2B CALCINADA A 290°C  
Y MANTENIDA 72 h. EN ATMOSFERA HUMEDA.



Fig. CVIII

CURVA TG DE M2B CALCINADA A 290°C Y MANTENIDA 72h. EN

ATMOSFERA SATURADA DE HUMEDAD.

$V_c = 300\text{cm}^3/\text{h}$ .  $V_r = 10\text{cm}^3/\text{h}$ .

Peso muestra 216,9 mg.

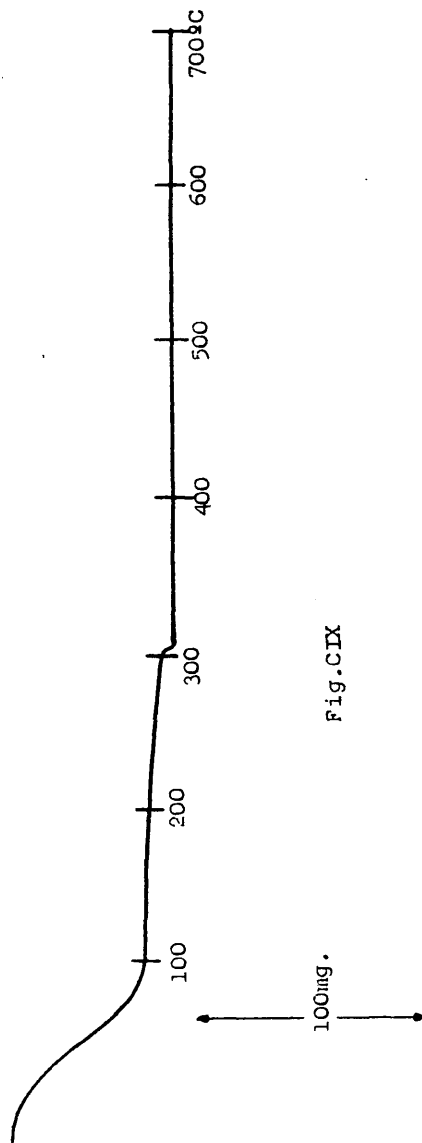
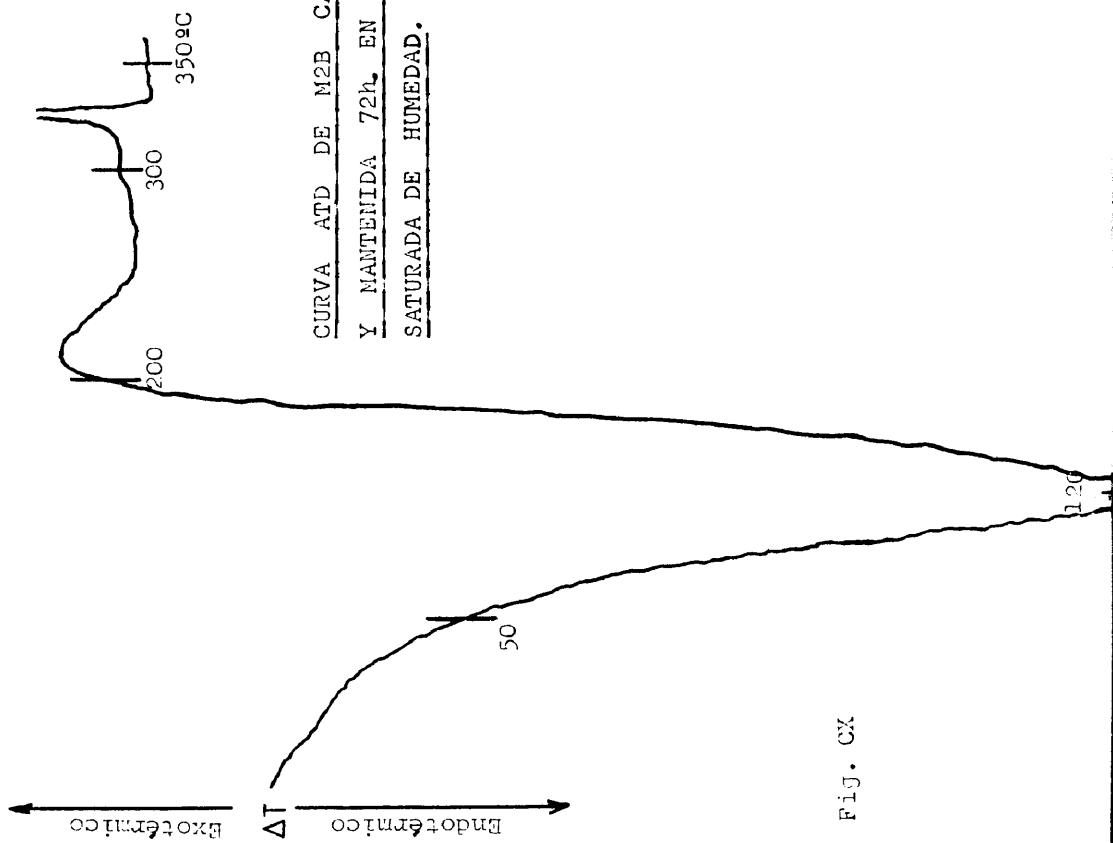


Fig.CIX



CURVA ATD DE M2B CALCINADA A 290°C  
Y MANTENIDA 72h. EN ATMOSFERA  
SATURADA DE HUMEDAD.

Fig. CX

diffractograma de RX de m. 2B calcinada a 300°C

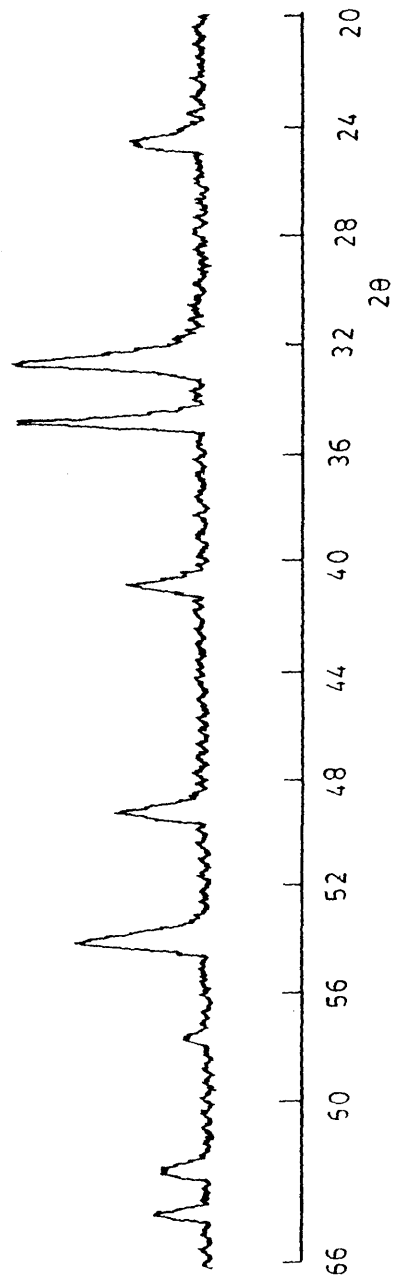


fig. CXI

Fig. CXII

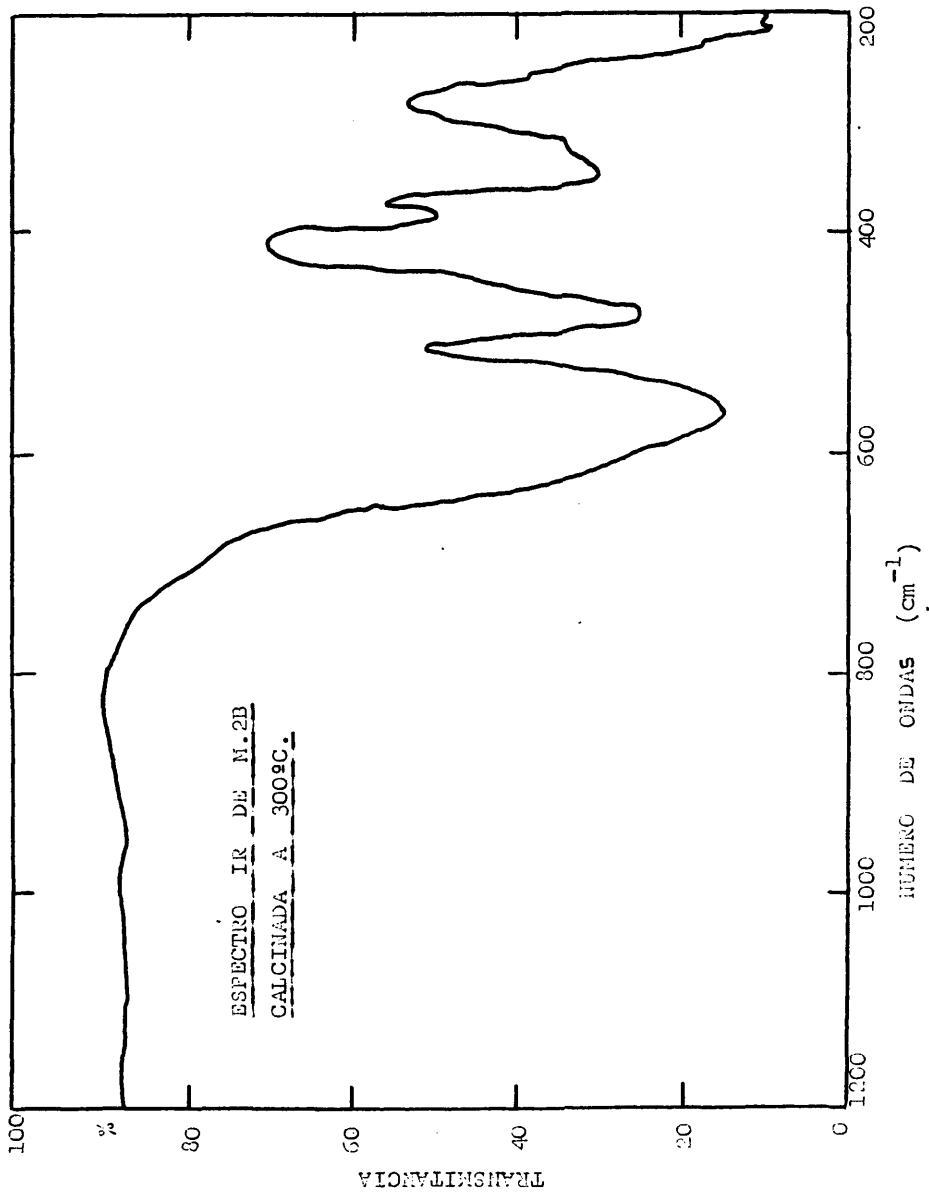
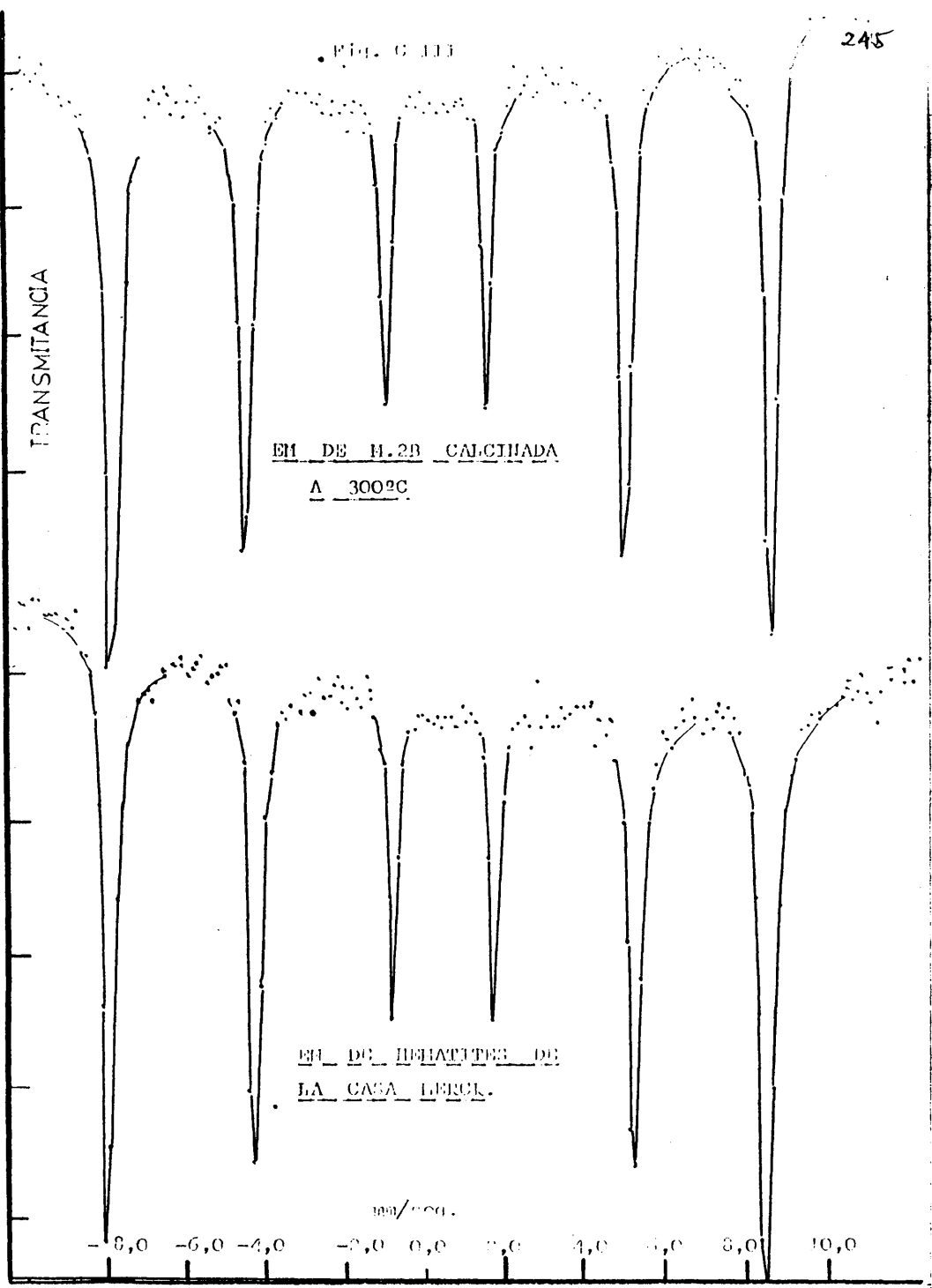


Fig. C III





diffractograma de RX de m 2B calcinada a 550°C

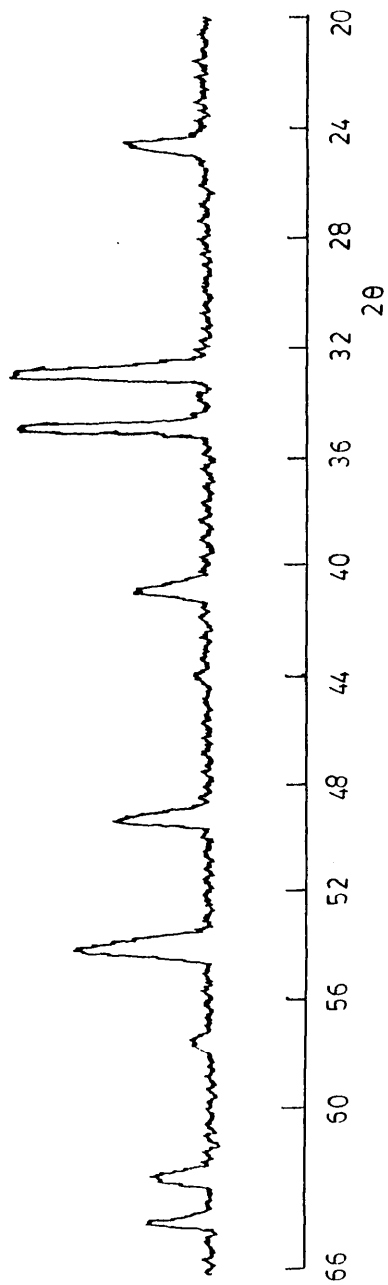
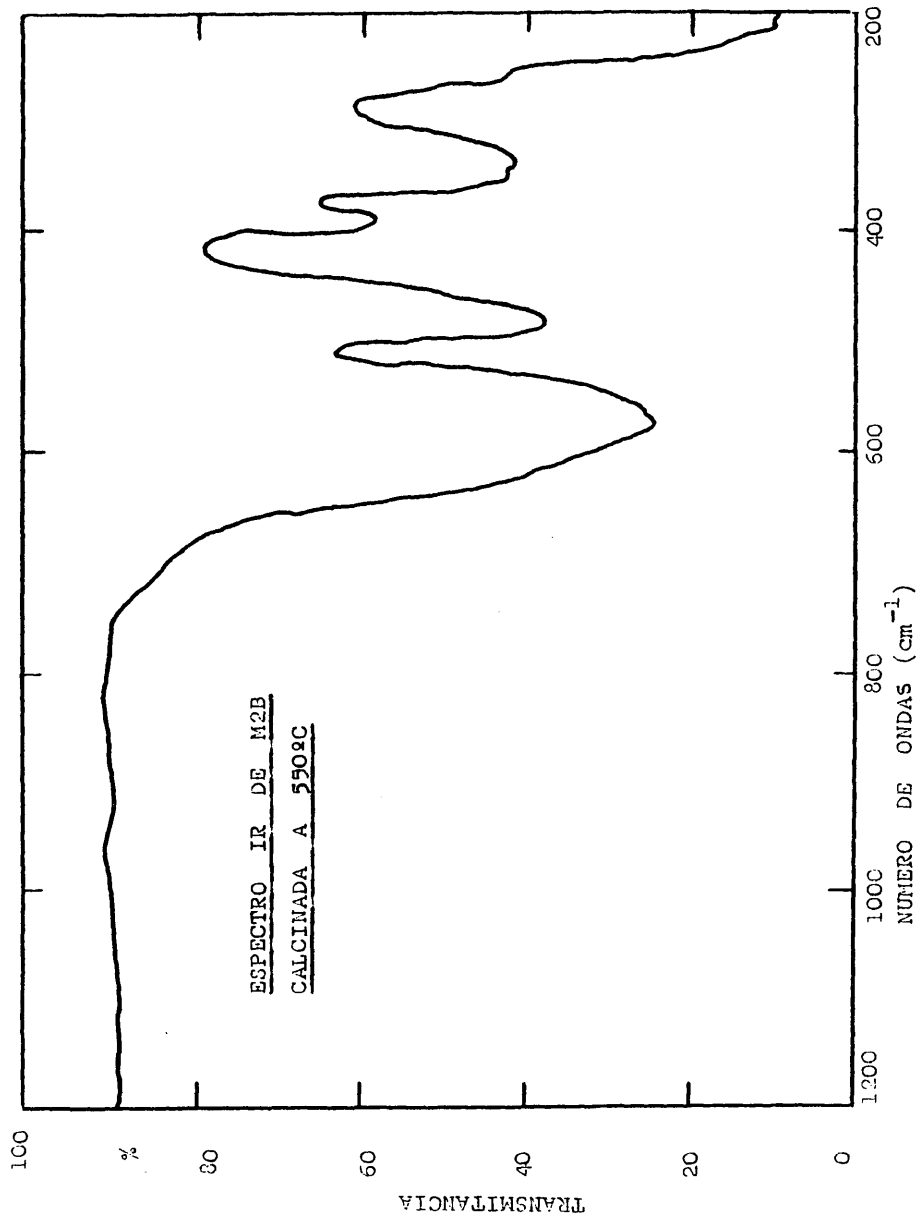


fig.CXIV

Fig. CXV



MICROFOTOGRAFIA DE M2B CALCINADA A 550°C.



Fig. CXVI

MICROFOTOGRAFIA DE M2B CALCINADA A 450°C.

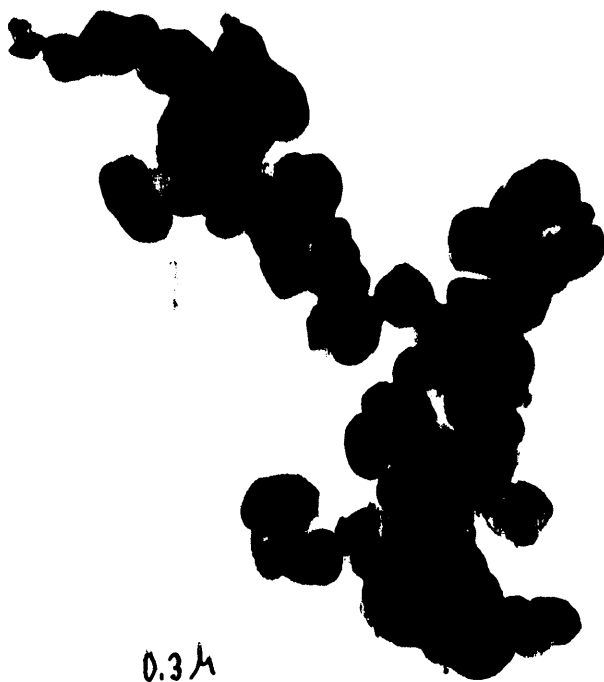
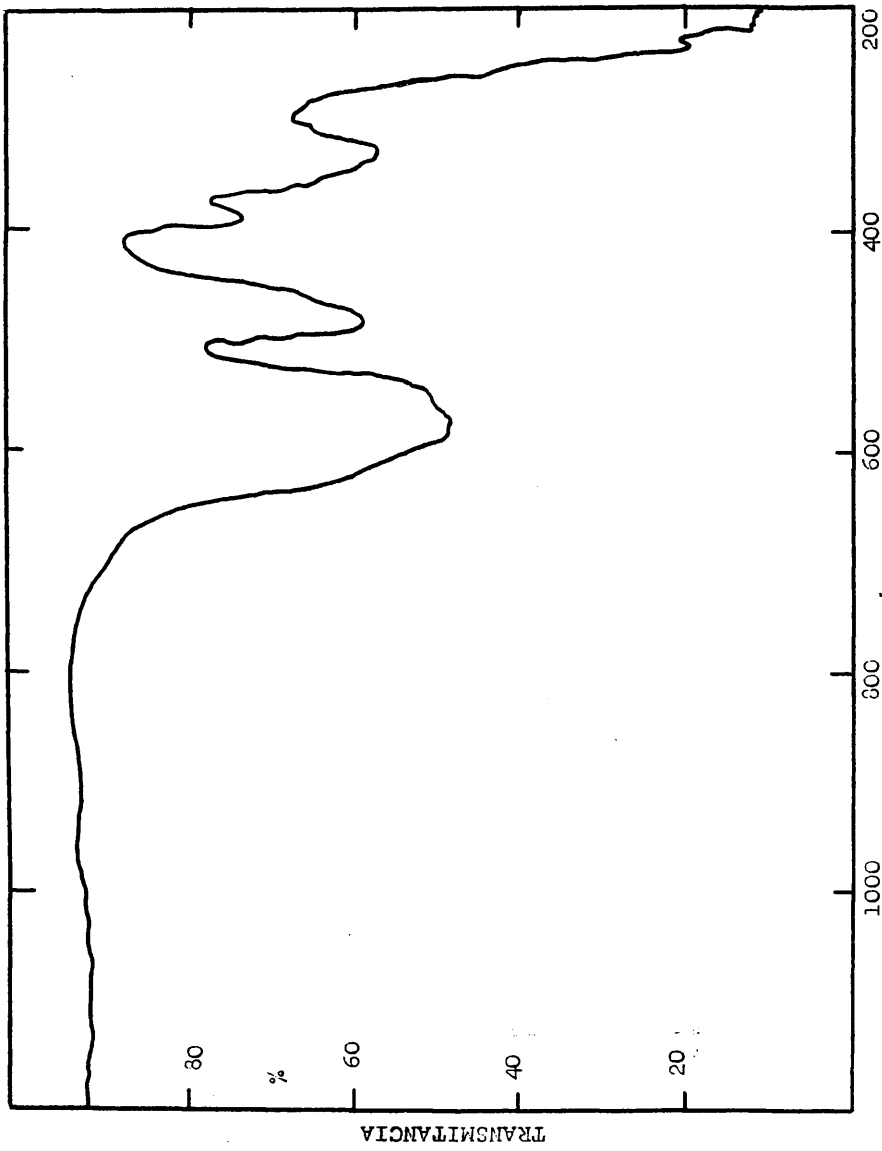


Fig. CXVII

Fig. CXX

ESPECTRO INFRARROJO DE M2B CALCINADA A 700°C



diffractograma de RX de m.2B calcinada a 700°C

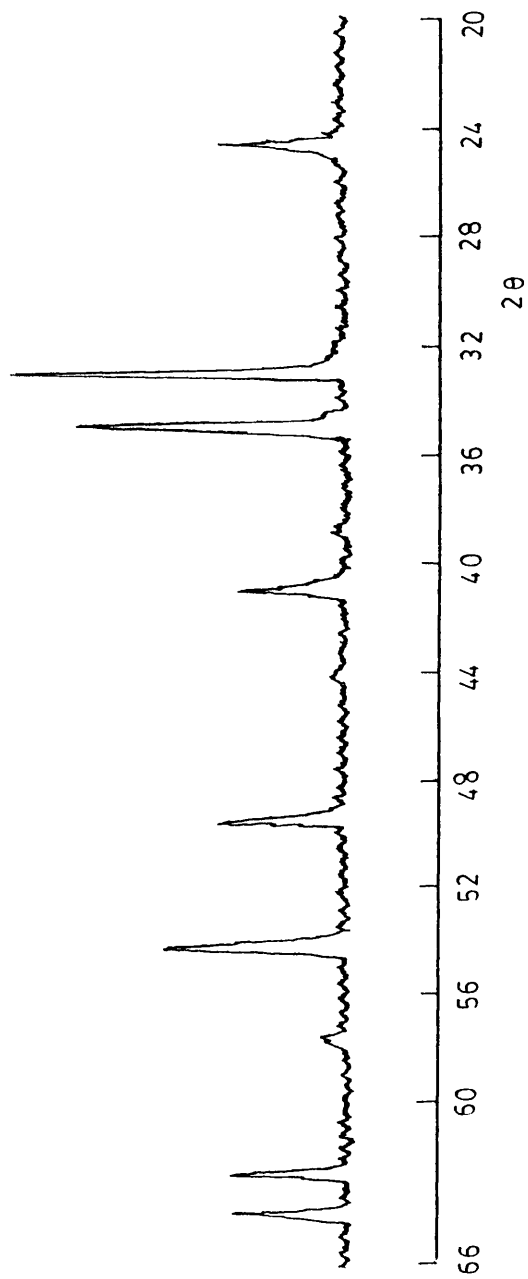


fig.CXIX

difractograma de RX de M.2B calcinada a 925°C

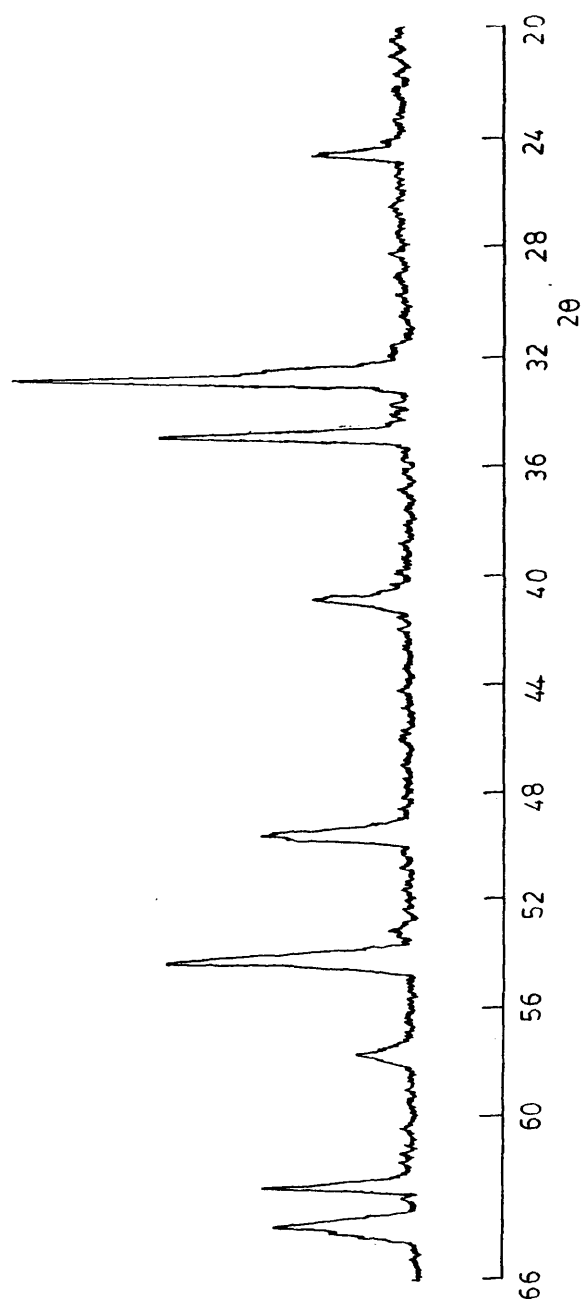
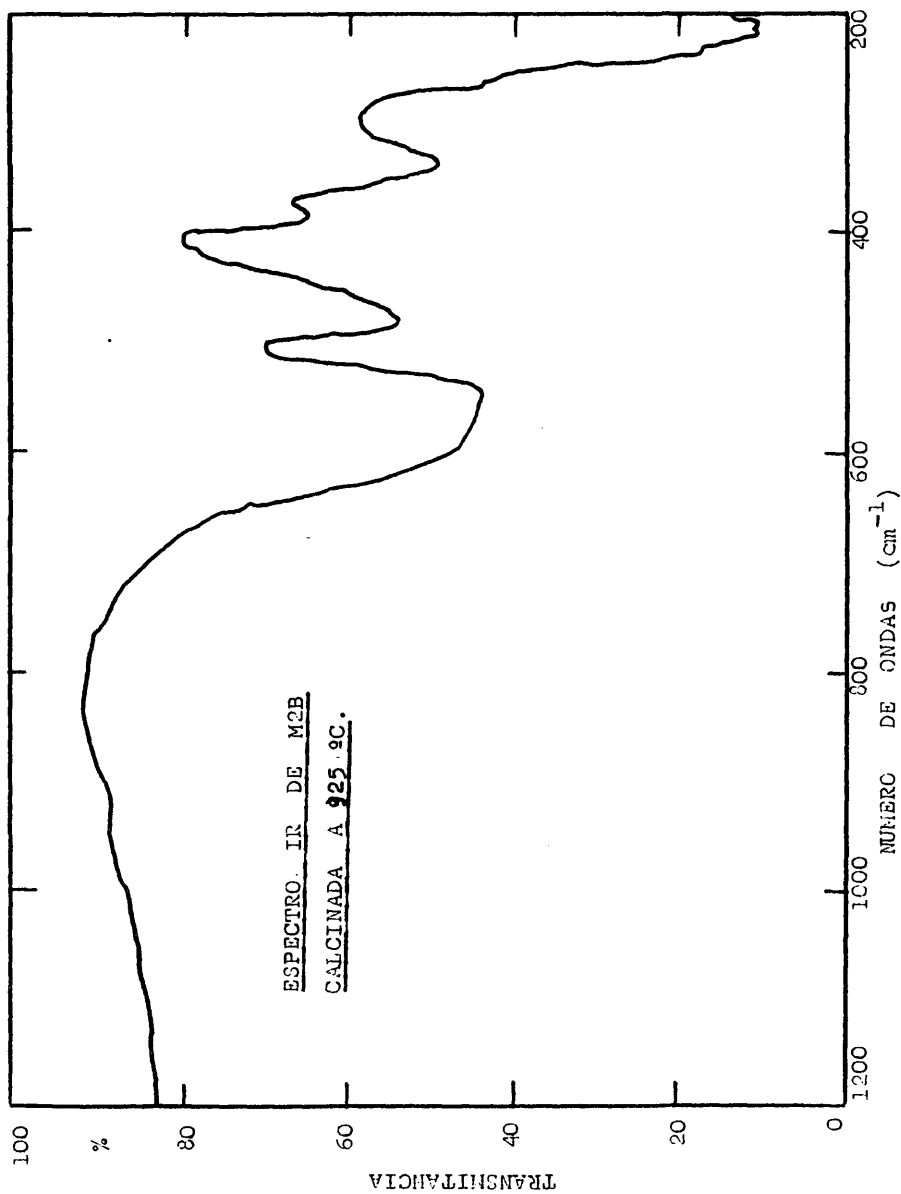


fig.CXXI

Fig. CXXII





CURVAS ATD DE M 2B

- a) atmósfera de nitrógeno.  $V_c = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Sens. =  $0,02\text{mv}/\text{in}$ .
- b) atmósfera de oxígeno.  $V_c = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Sens. =  $0,008\text{mv}/\text{in}$ .

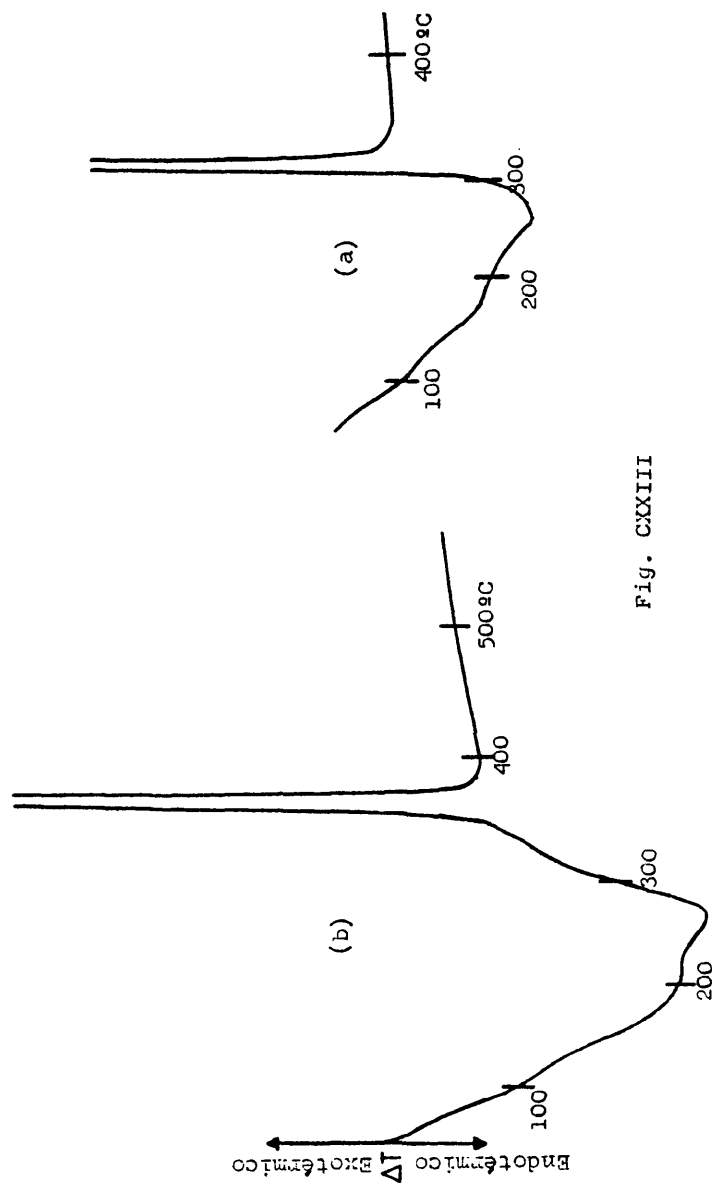


Fig. CXXIII

El estudio por ATD de la muestra 3B de una hora de envejecimiento da unos resultados muy semejantes a los del precipitado de 3/4 de hora de envejecimiento. Ya sabemos que está compuesto de akaganeita, aunque empieza a verse una segunda fase sólida, la hematites.

La curva ATD correspondiente está reproducida en la figura CXXIV. No existen en ella diferencias sensibles con respecto a la curva de 3/4 de h.. Tal vez podría indicarse una mayor separación entre los dos picos endotérmicos de deshidratación, respectivamente de humedad y de deshidroxilación. El agudo pico exotérmico no difiere del de la muestra anterior.

El estudio por difracción de rayos X y espectroscopía IR de muestras tomadas en los puntos singulares de la curva ATD, respectivamente: 220,300 y 350°C, equivalente al realizado en la muestra 2B, no indica ninguna diferencia en el comportamiento térmico de esta con respecto a la anterior, por lo que no se incluyen sus respectivas figuras.

La determinación del contenido en cloruro inmediatamente antes y después del pico exotérmico, en muestras calcinadas a 300 y 320°C, confirman como en la muestra anterior, que el desprendimiento de cloruros tiene lugar precisamente en ese intervalo de temperaturas.

Las curvas ATD de corriente de  $O_2$  y  $H_2$  también son iguales entre sí y no difieren de las correspondientes de la muestra de 45 min de envejecimiento, razón por la que tampoco se incluyen en este trabajo.

CURVA ATD DE M3B

$V_C = 300^\circ\text{C/h}$ ,  $V_T = 10\text{cm/h}$ .

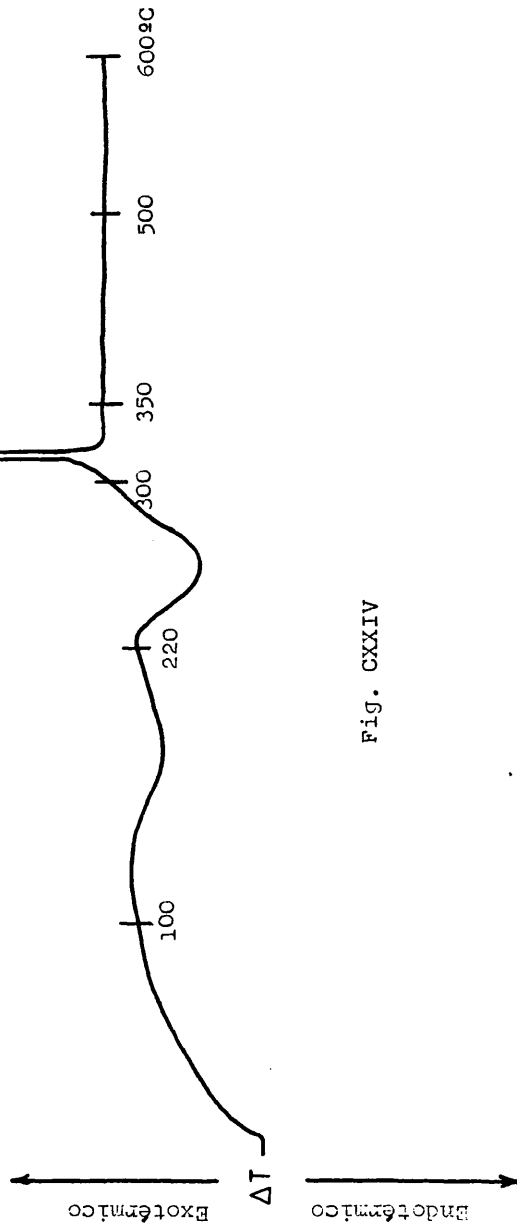


Fig. CXXIV

Cuando el envejecimiento del precipitado en las aguas madres se prolonga durante 1 1/4 h. ya sabemos que el precipitado está formado principalmente de hematites con algo de akaganeita.

Este hecho lo confirma también la curva ATD ,fig CXXV, lo mismo que anteriormente lo ha hecho la curva termogravimétrica.

Así, la curva tiene un solo pico endotérmico de deshidratación. Ya vimos al comentarla curva TG que no es posible diferenciar el agua de humedad de la pérdida de los hidroxilos correspondientes a la akaganeita presente en el precipitado.

La toma de muestra en puntos singulares de esta curva ATD y su estudio por difracción de rayos X y espectroscopía IR sirven para mostrar la buena cristalización de la red de la hematites formada en solución, así como la rápida transformación de la akaganeita en hematites, transformación ya completada a los 300°C .

Se ha recogido muestra a las temperaturas de calcinación siguientes: 230, 300, 375 y 600°C.

En la fig. CXXVI ,damos la difracción de rayos X de las cuatro muestras, junto con la difracción de la no calcinada.

Se ve perfectamente que la akaganeita es el componente minoritario. La intensidad de las líneas de su diagrama a 230 °C son ya apenas visibles, desapareciendo completamente en el diagrama de la muestra calcinada a 300°C.

Por su parte, las dos pequeñas líneas que indican

la presencia dudosa de goetita en el precipitado inicial, desaparecen también completamente en el diagrama de 300°C.

A las mismas conclusiones conduce la observación comparada de los espectros IR, que reproducimos en la fig. CXXVI.

El espectro muestra claramente la presencia de hematites tanto en el precipitado inicial como en las muestras calcinadas en las temperaturas indicadas.

El componente akaganeita del precipitado está insinuado por un hombro a  $700\text{ cm}^{-1}$ , que se va debilitando al aumentar la temperatura de calcinación y es ya inapreciable en el espectro del precipitado calcinado a 300°C.

La presencia dudosa de goetita, puesta de manifiesto en difracción de rayos X, también se detecta por dos pequeñas y anchas bandas a  $890$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , que ya sabemos son características de la goetita. Ambas bandas desaparecen también en el espectro de la muestra calcinada a 300°C.

CURVA ATD DE M4B

$V_C = 300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ .  $V_I = 10\text{cm}/\text{h}$ . Sens. = 1 mv.

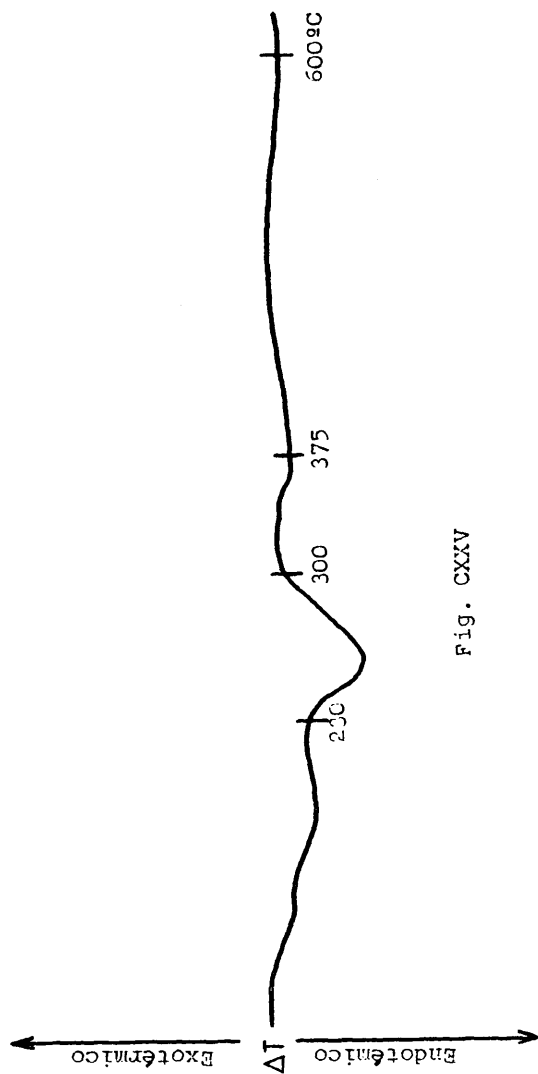
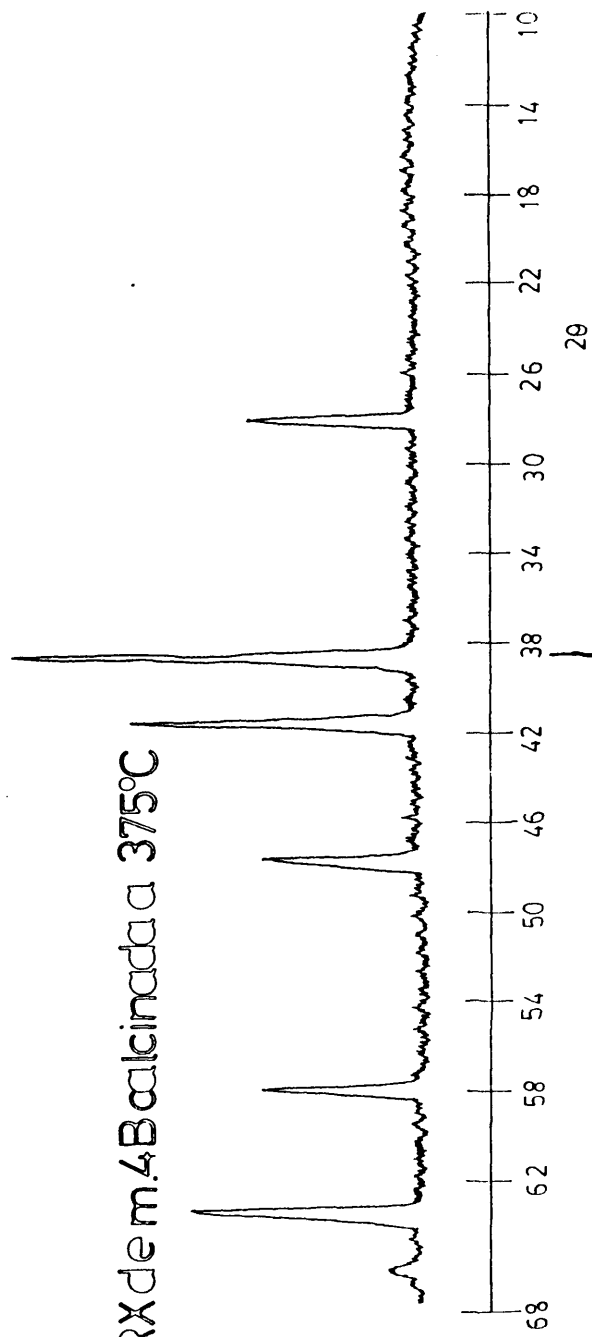


Fig. CXXXV

RX de m.4B calcinada a 375°C



RX de m.4B calcinada a 300°C

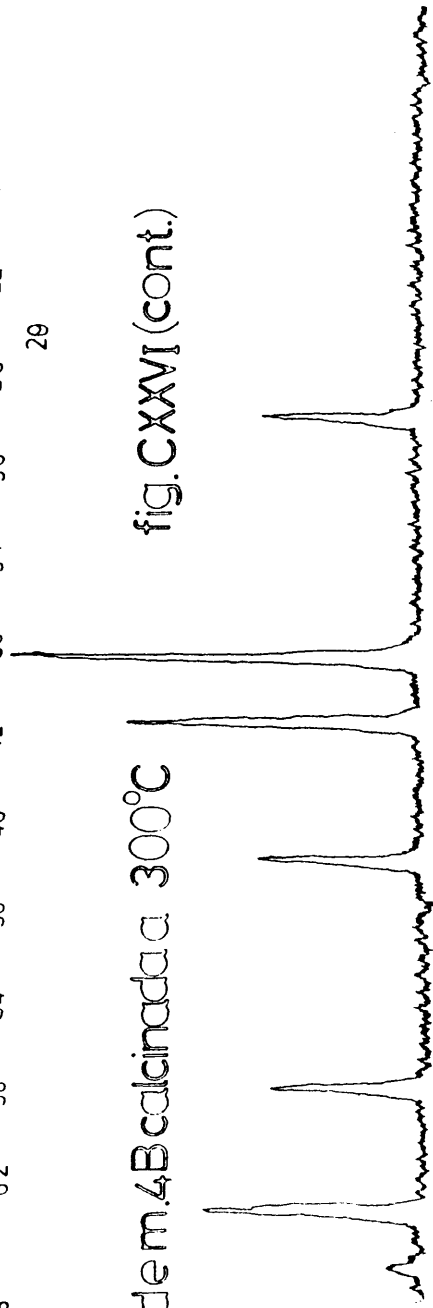
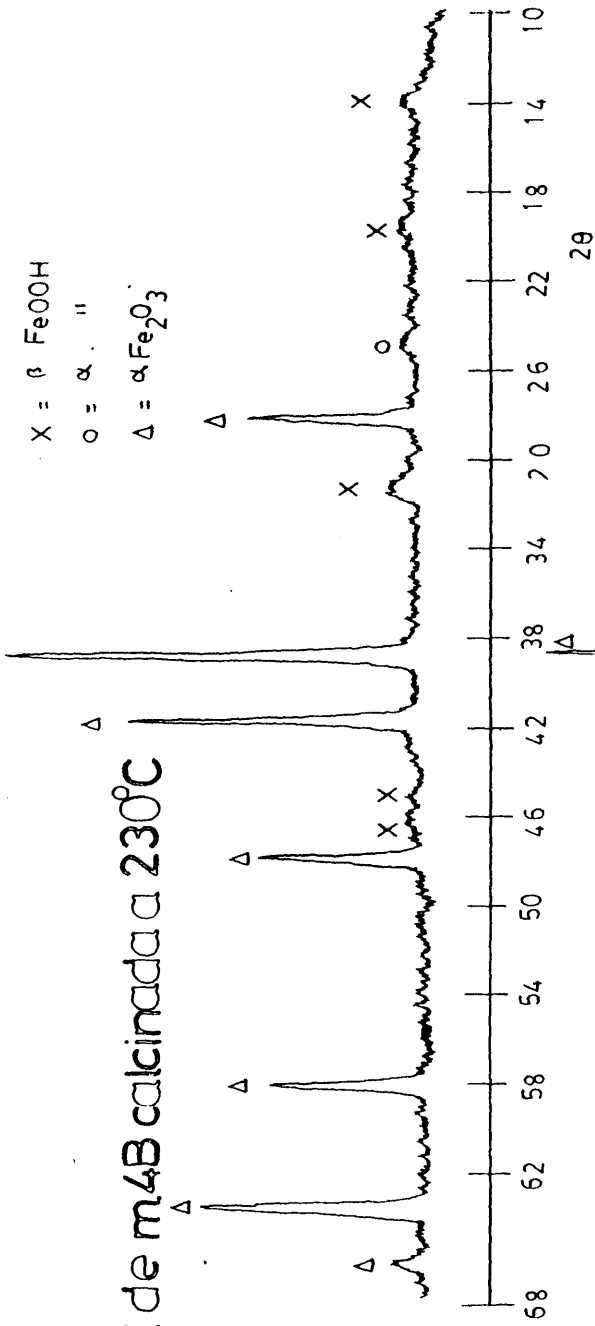


fig. CXXVI (cont.)

X =  $\beta$  FeOOH  
 O =  $\alpha$  "  
 $\Delta$  =  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



RX de m. 4B

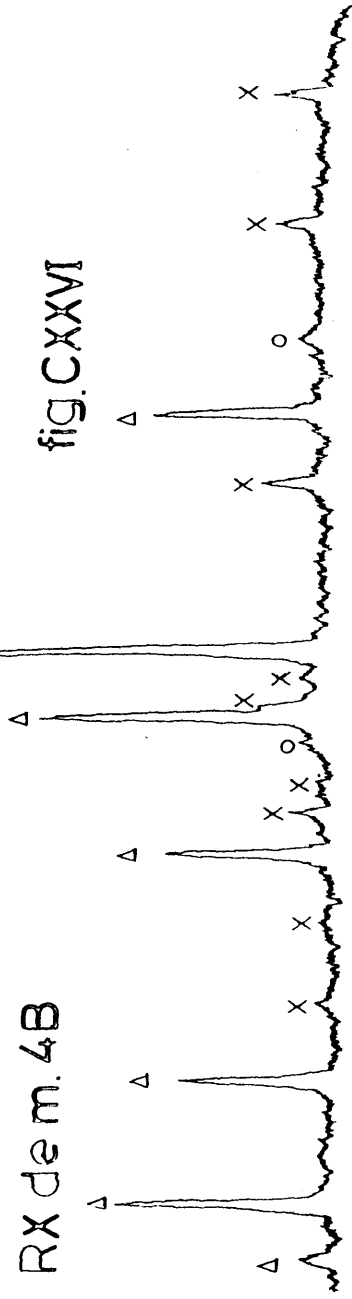


fig. CXXVI



diffractograma de RX de m.4B calcinada a 600°C

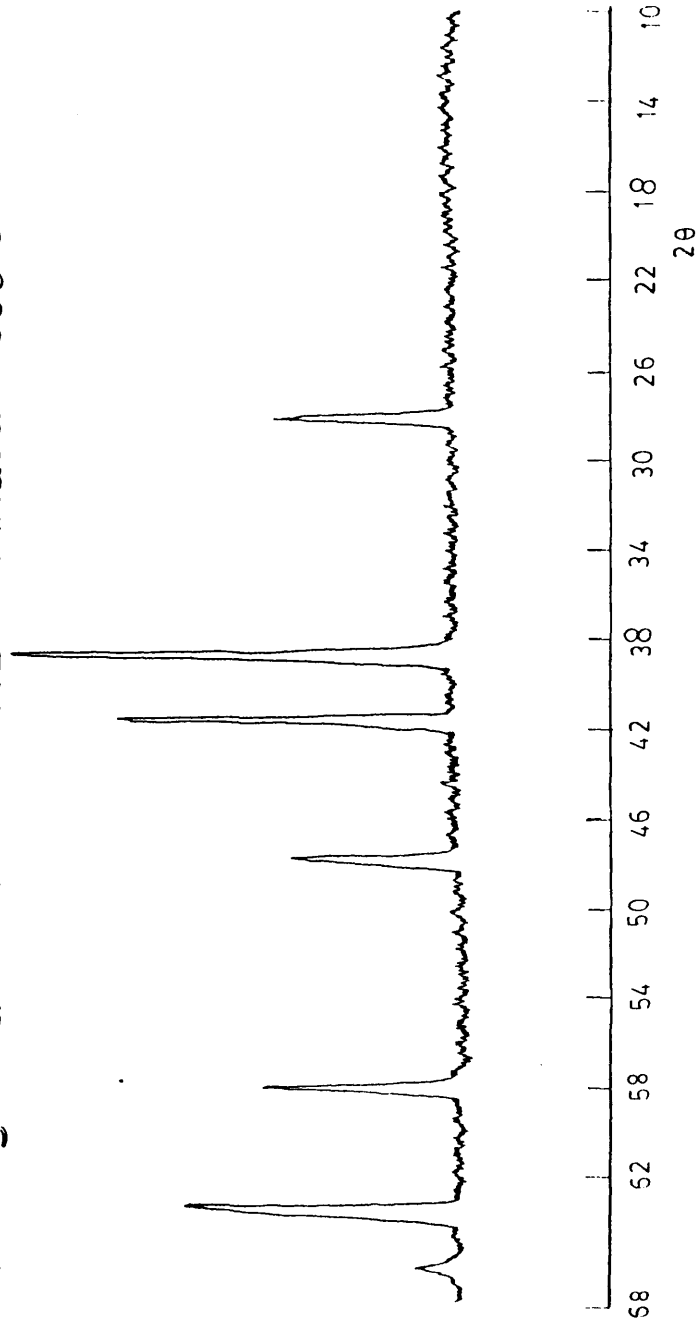
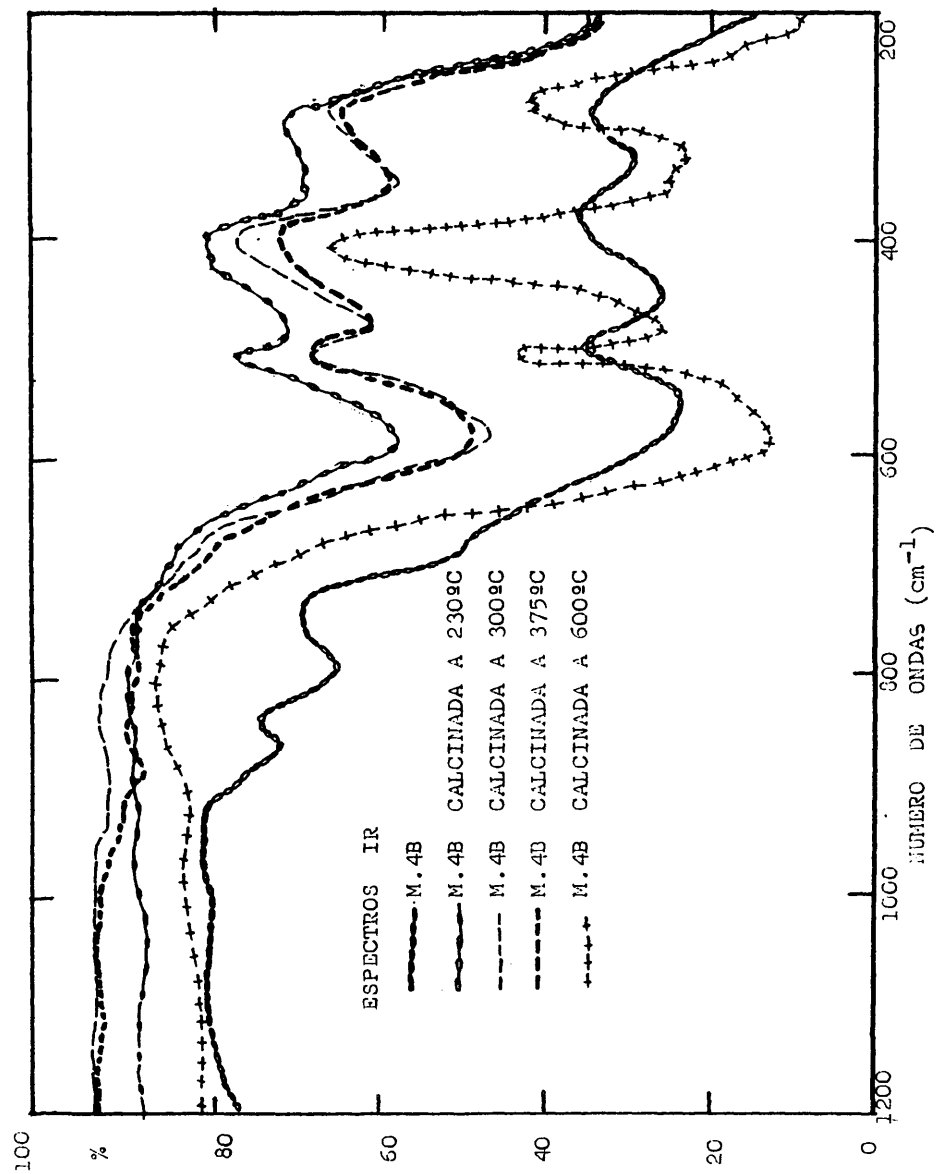


fig.CXXVI(cont.)

Fig. CXXVII



Por último la curva ATD de la muestra 5B de 1 1/2h. de envejecimiento.

Ya sabemos que este precipitado tiene una composición análoga a la muestra 4B.

Por tanto, su comportamiento térmico es también análogo, como lo puso de manifiesto el estudio termogravimétrico.

La curva ATD de este precipitado fig. CXXVIII, no tiene, naturalmente, mas que un pequeño pico endotérmico de deshidratación.

CURVA ATD DE M5B

$V_c = 300^\circ\text{C}/\text{h}$ .  $V_F = 10\text{cm.}/\text{h}$ . Sens. = 1 mV.

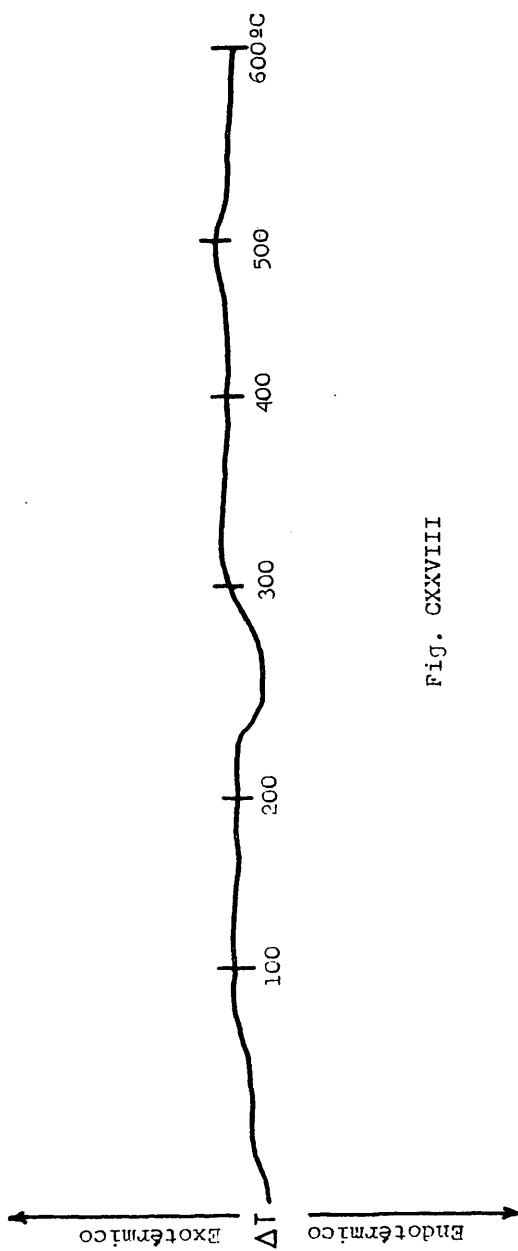


Fig. CXXVIII

### 5.- C O N C L U S I O N E S

Al final de la exposición de la memoria del trabajo objeto de esta tesis, y como resumen, se sacan las siguientes conclusiones:

1ª) Se aplica por primera vez la técnica de la precipitación homogénea con urea a la obtención de precipitados de óxidos de hierro hidratados.

2ª) Se obtienen por primera vez, las curvas pH/tiempo de hidrólisis de la urea en medio sulfúrico y medio clorhídrico.

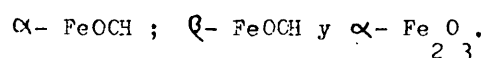
3ª) Se ha comprobado que la hidrólisis ácida de la urea depende de la naturaleza del ácido empleado en la preparación de las soluciones. La velocidad de hidrólisis es función de la constante de disociación del ácido:  $v_{\text{ClH}} > v_{\text{SC}_4\text{H}_2} > v_{\text{PO}_4\text{H}_3}$ .

4ª) La concentración de urea influye sobre la velocidad de hidrólisis en medio sulfúrico y no en medio clorhídrico. Este distinto comportamiento está debido a reacciones secundarias entre los iones cianato y los iones resultantes de la segunda disociación del ácido sulfúrico.

5ª) La forma de las curvas pH/tiempo de precipitación homogéneas del hierro son idénticas a las correspondientes de hidrólisis de la urea. Únicamente están ligeramente desplazados los valores de las abscisas, a partir del comienzo de la precipitación, como consecuencia de la simultaneidad de las dos reacciones: hidrólisis de la urea y formación del precipitado de óxido férrico hidratado.

6ª) Por medidas potenciométricas controladas, se estudian sistemáticamente los factores de precipitación siguientes: temperatura de la solución, concentración de hierro, concentración de urea, naturaleza del medio y tiempo.

7ª) Se obtienen tres variedades cristalinas:



8ª) Las condiciones óptimas de obtención de cada compuesto son:

a)  $\alpha$  - FeOCH

temperatura de ebullición

concentración de hierro:  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M

concentración de urea: 0,74 M

medio sulfúrico

tiempo mínimo: 90 minutos.

b)  $\beta$  - FeOCH

temperatura de ebullición

concentración de urea: 0,74 M

tiempo mínimo: 30 minutos.

c)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

temperatura de ebullición

conc. de hierro  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M - conc. de urea 1,3 y 2,2 M

conc. de hierro  $1,8 \cdot 10^{-2}$  M - conc. de urea 1,3 y 0,7 M

medio clorhídrico

tiempo mínimo: una hora.

Excepcionalmente se ha obtenido un  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mal cristalizado en medio sulfúrico con la máxima concentración de urea y una hora de calentamiento.

9ª) La aplicación de la técnica de precipitación homogénea a la preparación de óxidos de hierro en general supone un ahorro considerable de tiempo con respecto a las técnicas de hidrólisis de soluciones férricas hasta ahora empleadas.

Mientras con estas últimas técnicas, para obtener cristales bien formados y de tamaño suficientemente grande como para permitir llevar a cabo los estudios posteriores pertinentes, se necesita un tiempo mínimo de una semana, nosotros obtenemos cristales de las mismas características en un tiempo que oscila entre 1/2 y 1 1/2 horas.

10ª) El estudio de envejecimiento de los precipitados en las aguas madres a la temperatura de ebullición y durante un tiempo que oscila desde 1/2 a 24 horas, ha permitido establecer:

a) de las variedades cristalinas obtenidas, la akaganéita es la de formación mas rápida. Pero, es tambien la mas soluble, puesto que prolongando la presencia de los cristales en las aguas madres 75 minutos, es perfectamente visible al microscopio electrónico su disolución.

b) La hematites es de formación mas lenta que las otras dos variedades cristalinas.

c) El medio clorhídrico es mas propicio a la cristalización de la hematites que el medio sulfúrico.

d) La distinta velocidad de formación de la hematites y de la akaganéita, junto con la relativa solubilidad de ésta última, determina la coexistencia de estas dos fases en soluciones clorhídricas: a partir de los 60 minutos de envejecimiento ya empieza a formarse la hematites y la akaganéita no se ha disuelto todavía completamente.

e) La goetita, por su parte, no se disuelve por prolongación del calentamiento. Por el contrario, experimenta un notable perfeccionamiento de sus cristales a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento.

11) Tanto la goetita como la akaganéita, retienen adsorbidas cantidades notables de agua y aniones,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  respectivamente, que pierden por efecto del calentamiento, aunque no se llega en ningún caso a la eliminación total. Por su parte la hematites sufre una adsorción mucho menor.



12ª) Por efecto del calentamiento la goetita y la akaganeíta se transforman en hematites.

13ª) Para obtener hematites procedente de la descomposición de la goetita es necesario alcanzar los 700°C, mientras que si se parte de la akaganeíta, se tiene una hematites perfectamente formada ya a los 300°C.

14ª) El tamaño de los cristales de hematites obtenidos por descomposición de la akaganeíta es tres veces mayor que el de los obtenidos por descomposición de la goetita.

15ª) En el calentamiento progresivo de la goetita y de la akaganeíta se produce primeramente la deshidratación. Así a 290 - 300°C se tiene en ambos casos, productos amorfos y anhidros, empezando a insinuarse la ordenación de la red de hematites. Sin embargo, contienen integramente todos los aniones adsorbidos inicialmente por ambos compuestos.

16ª) La presencia de los aniones  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{Cl}^-$ , mantienen la morfología respectiva de goetita y akaganeíta en los productos amorfos deshidratados.

17ª) Dichos compuestos amorfos, poseen una alta capacidad de adsorción: en particular, son capaces de retener grandes cantidades de agua, que llegan incluso al 30 % de su peso después de 72 horas en atmósfera de humedad.

6.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Mackenzie, ed. The differential thermal investigation of clays; Mineralogical Society. London, 1957.
- (2) Redfern, P. ed. Thermal Analysis 1965. Macmillan & Co. - London 1965.
- (3) Wood, J. ed. Reactivity of solids. Plenum Press. New York and London, 1977.
- (4) Chiara, H. ed. Thermal Analysis. 5 th. ICTA. Kagaku Gijyū tsu - sha, 1977.
- (5) Dollimore, D. ed. First European Symposium on Thermal Analysis. Heyden, London, New York, Rheine, 1976.
- (6) Kurnákov, N.S. y Rode, E. J. Z. anorg. Chem. 169, 57 (1928).
- (7) Mackenzie, R.C. Nature 164, 244 (1949).
- (8) Bendiliani, N.A.; Baneeva, M.I.; Ponyvkin, D.S.; Geokhivniya, 7, 871 (1972).
- (9) Van Shuylenborg, J. y Sânger A.M.H., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 69, 1557 (1949).
- (10) Mackay, A.L. Mineral. Mag. 33, 270 (1962).

- (11) Van Tassel, R. Bull. Soc. belge, 68, 360 (1959).
- (12) Chandy, K.C. Mineral. Mag. 35 (272), 666 (1965).
- (13) Glemser, O. and Gwinner, E., Z. anorg. Chem., 240, 161 (1939).
- (14) Froemming, W. Therm. Anal. Proc. Int. Conf. 4 th 1. 751 (1975).
- (15) Schwertmann, U. and Fisher, W. R., Z. Anorg. Allgem. Chem., 346 (3-4), 137 (1966).
- (16) Landa, E.R. and Gast, R.G. Clays Clay Miner. 21 (2) 121-30, (1973).
- (17) Mackenzie, R.C. Differential Thermal Analysis, Academic Press, London, New York, vol. 1, pag. 278 - (1970).
- (18) Nobuoka, S., Kazuaki Ado, Akira Takahashi. Kogyo Kagaku Zasshi 70 (2), 212-14 (1967).
- (19) Schwertmann, U. Pflanzener, Z. Dueng. Bodenk 108 (1), 37-45 (1965).
- (20) Vian Ortuño, A., Lopez Mateos, F.y Saenz Palacios, C. Ion, 32 (375), 585; 32 (376), 651 (1972).
- (21) Kuron, H. and Preusse, M. V., Pflanzener, Z. mehr. Dueng. Bodenk, 100 (1), 12 (1963).

- (22) Schwertmann, U. *Geoderma*, 3 (3), 207 (1970).
- (23) Sutertmann, Vdo.; Fischer, W. R.; Papendorf, H. *Trans. Int. Congr. Soil. Sci.*, 9 th. 1, 645-55 (1968).
- (24) Mackay, AL. *Min. Mag.* 32, 545 (1960).
- (25) Gallagher, K. J. and Phillips, D. N. *Chimia*, 23 (12), 465 (1969).
- (26) Bernal, J. D., Dasgupta, D.R. and Mackay A. L. *Clay. Miner. Bull.* 4, 15 (1959).
- (27) Detournay, J. ; Ghodsi, M. ; Derie, R. *Ind. Chim. Belge* 39 (7-8) 695 (1974).
- (28) Mackay, A. L. *Proc. Intern. Symp. React. Solids*, 4th, 571 (1961).
- (29) Buther, G. and Ison, H. C. K. *Chem. Commun*, 25, 264 (1965).
- (30) Krause, A.; Kostrzewa, E. Z., *Amorg. Allg. Chem.* 379 (3), 320 (1970) y *Rocz. Chem.* 46 (1) 125 (1972).
- (31) Yacobson, N. K. ; Eliasberg, I. I., *Kadioveshchaniya*, 3, 183-6 (1972).

- (32) Willard, H. H. y Tang, N. K. J. Am. Chem. Soc. 59  
1190 (1937).
- (33) Willard H. H. y Tang, N. K. Anal. Chem. 22, 1372  
(1950).
- (34) Krleza, F. , Slyukic, M., Koll. Zeit. Polym., 182  
145 (1962).
- (35) Nightingale, E. R., Benck, R. F., Anal. Chem. 32,  
566 (1960).
- (36) Willard, H. H., Sheldon, J. L., Anal. Chem. 22, 1162  
(1950).
- (37) Badische Anilin und Soda, Fabrik. Ger. 1, 205,068  
(Cl. 01 g), Nov. 18, 1965; Appl. March 31, 1962.
- (38) Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Japan Kokai  
74104, 899 ( Cl 15 F 27 ) 03 Oct. 1974; Appl. 73 16,  
968, 09 Feb. 1973 y 74104, 900 (Cl 15 F 27) 03 Oct.  
1974, Appl. 7316, 969, 09 Feb.1973.
- (39) Phillips Petroleum Co. U. S. 3, 195, 630 (Cl. 166  
-30) July 20, 1965, Appl May 22, 1961.
- (40) Werner, E. A., J. Chem. Soc. 113, 84 (1918) y 117,

- (41) Price, T. W., J. Chem. Soc. 115, 1254 (1919).
- (42) Warner, R. C., J. Biol. Chem., 142, 709 (1942).
- (43) Moodie, R. B. y Farlow, D. W., J. Chem. Soc. B (3) 407 (1971).
- (44) Mukaiyama y Matsunaga, J. Chem. Soc. 75, 6209 (1953).
- (45) Laidler, K. J. y Heare, J. P., J. Chem. Soc. 72, 2489 (1950).
- (46) Klotz, I. M. y Hunston, D. L., J. Chem. Phys., 75, (14) 2123 (1971).
- (47) Shaw, W. H. R. y Bordeaux, J. J., J. Chem. Soc. 77, 4729 (1955).
- (48) Shaw, W. H. R. y Walker, D. G., J. Amer. Chem. Soc. 80, 5337 (1958).
- (49) Honda, K., Sci. Report. Tohoku. Imp. Univ. 4,97(1915).
- (50) Duval, C. , Inorganic. Thermogravimetric Analysis. Elsevier 2ª ed., 440 (1963).
- (51) Burriel-Martí, F. y Barcia-Goyanes C., Anl. Soc. Esp. Fis. Quim. B 281 (1954).

- (52) Sykes, C., Proc. Roy. Soc. 148, 422 (1935).
- (53) Kumanin, K.G., Zh.Prikl. Khim. 20, 1242 (1947).
- (54) Eryaud, C., et, al., Compt. Rend. 240, 862 (1955).
- (55) Bernejo, F., Química Analítica Cuantitativa. Santiago de Compostela. 2ª ed. 986 (1963).
- (56) Hermans, P.H. y Weidinger, A., J. Polymer Sci., 24 (1960).
- (56 bis) Pa Ho Hsu y Wang M.K., Soil Sci. Soc. Am. J., (44) 143-149 (1980).
- (57) Zvyagintsev, O.E. y Lyakhamanov, S.B., Zh. Neorg. Khim. 14 (7) 1822 (1969).
- (58) Kiyama, H. y Takada, T., Bull. chem. Soc. of Japan, 46, 1680 (1973).
- (59) Whiteker, R.A. y Davidson, H., J. Amer. chem. Soc., 75, 3081 (1953).
- (60) Lister, M.W., y Rivington, D.E., Can. J. chem., 33, 1591 (1955).
- (61) Sapieszko, R. S., Patel R.C. y Matijevic B., J. Phys. chem., 81 (11) 1061 (1977).
- (62) Dousma J. y de Bruyn P.L., J. Coll. Inter. Sci., 56 527 (1976).

- (63) Mulay L.N. y Selword P. W., J. Am. chem. Soc., 77, 2693 (1955).
- (64) Dousma J. den Ottelander D. y de Bruyn P.L., J. Inorg. Nucl. chem., 11, 1565 (1979).
- (65) Mackenzie R. C., Follet E. A. C., y Meldau R., The Electron - Optical Investigation of clays. Gard J.A. ed. Mineralogical Society. Mineral Group 41, 315 (1971).
- (66) Shokarev M.M., Margulis E.V., Vershinina F.I., Zh. Neorg. Khim. 17 (9) 2474 (1972).
- (67) Sato kimitaka, Sudo Tomoyoshi, krosawa Fumio, Kammori Ohiko., Nippon Kinzoku Gakkaishi, 33 (12) 1371 (1969).
- (68) Tsybal E.P., Smyshgaev S.I., y Oróbei V.G., Zh. Neorg. Khim., Abst. N<sup>o</sup> 16 B 210 (1972).
- (69) Walter- Levy L. y Quemeneur E., Compt. Rend., 258 (II) 3028 (1964).
- (70) Kiyama M. y Takada T., Bull. chem. Soc. of Jap., 46 (6) 1680 (1973).
- (71) Getskin L.S. Zapuskalova N.A. y Vershinina F.I., Zh. Prikl. Khim., 49 (II) 2382 (1976).



- (72) Nobuoka S., y Kagaku K., Zasshi 68 (12) 2311 (1965).
- (73) Margulis E.V., Shokarev M.M. y Vershinina V.I.,  
Zh. Neorg. Khim. 20 (7) 1872 (1975).
- (74) Walter - Levy L., y Quemeneur E., Bull. Soc. chim.  
6, 1947 (1966).
- (75) Myquist R.A. y Kagel R.O. Academic Press, New York  
London 1971 pag. 219. Infrared Spectra of inorganic  
compounds.
- (76) Pa Ho Hsu y Wang M. K., Soil Sci. Soc. Am. J., (44)  
143-149 (1980).
- (77) Paterson E. y Swaffield R., Journal of Thermal Ana-  
lysis. (18) 161-167 (1980)
- (78) Gallagher K. J. y Phillips D. H., Chimia (23) 465  
(1969).
- (79) Ellis J., Giovanoli R. y Stuma W., Chimia (30) 194  
(1976).
- (80) Weiser H. B. y Hilligan W. O., J. Phys. Chem. (39)  
25 (1935).

- (81) Kameko K. y Inouye K., Bull. Chem. Soc. Japan  
(47) 1139 (1974)
- (82) Ishikawa T. y Inouye K., Bull. Chem. Soc. Japan (48)  
1580 (1975).
- (83) Gamlen G. A. y Jordan D. O., J. Chem. Soc. 1435 (1953)
- (84) Dousma J., Van den Hoven T.J. y de Bruyn P.J.,  
J. Inorg. nucl. Chem. (40) 1089 (1978).
- (85) Feitknecht W., Giovanoli R. Michaelis W. y Müller M.,  
Z. anorg. allg. Chem. (417) 114-124 (1975).
- (86) Mackay A. L., Min. Mag. (32) 545 (1960).
- (87) Gard J.A., The electron-optical investigation of clays.  
Mineralogical group 41 , 315 (1971).
- (88) Gallagher K.J., Nature (226) June 27 (1970).
- (89) Kauffman K. y Hazel F., J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (5)  
1139-48 (1975).
- (90) Burriel Martí F. y Garcia Clavel M.E., Proceeding of  
the Fourth International Symposium on the Reactivity  
of Solids. 692 (1960).

- (91) Bermejo F., Tratado de Química Analítica Cuantitativa.  
2ª ed. pag.715 (1963).
- (92) Mc Devitt N.T. y Baun W.L., Spectrochim. Acta, (20)  
799 (1964).
- (93) Hyquist R.A. y Kagel R. O., Infrared spectra of  
inorganic compounds. Academic Press, New York - London  
(1971).
- (94) Daniels J.M. y Rosencwaig A., J. Phys.Chem. Solids, (30)  
1561 (1959).
- (95) Murad E., Clays Minerals (14) 273 (1979).
- (96) Greenwood N.H. y Gibb P.C., Mössbauer Spectroscopy.  
ed. Chapman y Hall limited. Londres 1971.

