

NUEVAS APORTACIONES A LA SINTESIS DE NATROJAROSITA: ESTABILIDAD TERMICA

POR

S. LOPEZ ANDRES, C. PARADA CORTINA, O. GARCIA MARTINEZ

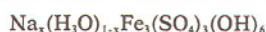
y R. COY-ILL *

Instituto Química Inorgánica «Elhuyar». CSIC. Madrid

* Dto. Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencia Geológicas, Madrid

Recibido el 28 de julio de 1983

RESUMEN.—Se propone un nuevo método de síntesis para la natrojarosita, después de aislar una serie de sólidos de fórmula general:



en los cuales se estudia la sustitución isomórfica de Na^+ por H_3O^+ .

Se aportan nuevos datos sobre el proceso de descomposición térmica.

SUMMARY.—Natrojarosite has been obtained by a new method, after preparing a series of general formula: $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

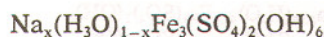
New data about the thermal descomposition of natrojarosite are given.

INTRODUCCION

El conjunto de minerales de la familia de las jarositas, puede representarse mediante la fórmula general: $\text{Fe}_3\text{M}^1(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, en la que M^1 puede ser: Na^+ , K^+ , Ag^+ , H_3O^+ , NH_4^+ y $1/2 \text{Pb}^{2+}$. En las jarositas naturales existe sustitución isomórfica entre cationes monovalentes: K^+ y Na^+ (1); H_3O^+ , K^+ y Na^+ (2) (3); Na^+ y H_3O^+ (4) y H_3O^+ y Pb^{2+} (5).

Se trata de compuestos que es posible sintetizar en el laboratorio. La natrojarosita se ha obtenido a partir de soluciones diluidas de Na_2SO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en medio sulfúrico, a temperaturas del orden de 95°C (6). No obstante, Parker (3) afirma que en este producto de síntesis, se da siempre una sustitución isomórfica parcial de Na^+ por H_3O^+ , debido a las condiciones experimentales necesarias para evitar la hidrólisis.

En este trabajo se propone un nuevo método de síntesis para la natrojarosita, al aislarse un conjunto de productos sólidos de fórmula general:



variando x entre 0,98 y 0,58. Se aportan, además, nuevos datos sobre el proceso de descomposición térmica; encontrándose, por primera vez, la formación de un sulfato mixto de hierro y sodio como producto intermedio.

PARTE EXPERIMENTAL

Los compuestos se han obtenido mezclando soluciones de sulfato férrico 1, 2 y 3N a las que se añadieron cantidades de NaOH de la misma concentración que la sal y en proporciones que varían desde el 5% hasta el 70%, en tubo cerrado a 140°C durante 15 días.

Los sólidos obtenidos se separaron de sus aguas madres por centrifugación y lavados con agua destilada, alcohol, acetona y éter, secándolos a vacío sobre cal sodada.

La identificación de los productos obtenidos se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X (patrón interno NaCl , $a_s = 5,6402 \text{ \AA}$), microscopía electrónica, espectroscopía infrarroja y análisis químico. El aparato de rayos-X empleado fue un Philips PW-1310, con monocromador, utilizando radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), con registro gráfico Philips mod. 1051.

Para las observaciones morfológicas se empleó un microscopio electrónico Siemens Elmiscop 102, dispersando las muestras en n -butanol.

Los análisis químicos se realizaron de la siguiente forma: SO_4^{2-} : mediante procedimiento gravimétrico (7).

Fe^{3+} : por complexometría (8).

Na^+ : por espectrofotometría de absorción atómica en un Perkin-Elmer 360.

Los porcentajes de H_3O^+ y OH^- se calcularon por diferencia.

Las curvas de A.T.G. y D.T.G. se realizaron en una termobalanza Mettler H.E. 20. El A.T.D. se llevó a cabo en un Perkin-Elmer mod. 1700.

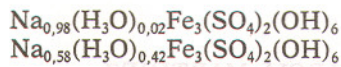
El espectro de IR se obtuvo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 580-B, utilizando pastillas de KBr .

Las medidas de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en una balanza magnética Bruker.

RESULTADOS

Los resultados de las 21 experiencias efectuadas se indican en las tablas I, II y III, haciendo mención del porcentaje de álcali agregado, análisis químico, fórmulas calculadas de acuerdo con los datos analíticos, y porcentaje de sustitución isomórfica de H_3O^+ por Na^+ .

En las tablas IV y V se indican los espaciados d_{hkl} correspondientes a los dos sólidos extremos de la serie de natrojarositas obtenidas:



En la figura 1 se muestra la micrografía correspondiente a la fase cristalina obtenida a partir de sulfato de hierro 3N y 65 % de álcali añadido, observándose una buena cristalización; cristales de aspecto opaco, como es típico de las hidroxisales tridimensionales.

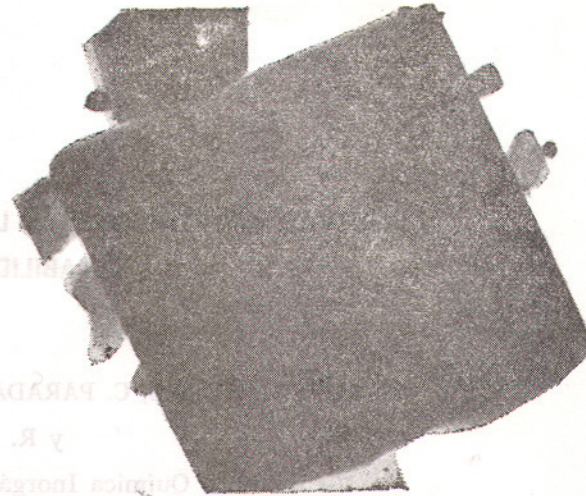


Figura 1

TABLA I.—Sulfato férrico 1N

Alcali añadido	% SO_4^{2-}	% Fe^{3+}	% Na^+	% H_3O^+	% OH^-	FORMULA	% sustitución isomórfica
5 %	39,67	34,62	2,76	1,65	21,30	$Na_{0,58}(H_3O)_{0,42}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	42
10 %	39,61	34,60	2,90	1,53	21,36	$Na_{0,61}(H_3O)_{0,39}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	39
30 %	39,59	34,56	3,47	1,06	21,32	$Na_{0,73}(H_3O)_{0,27}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	27
40 %	39,58	34,38	3,88	1,05	21,11	$Na_{0,82}(H_3O)_{0,18}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	18
50 %	39,47	34,32	4,11	0,90	21,20	$Na_{0,87}(H_3O)_{0,13}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	13
65 %	39,41	34,23	4,51	0,20	21,65	$Na_{0,95}(H_3O)_{0,05}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	5
70 %	—	62,54	—	—	37,46	α -FeOOH	—

TABLA II.—Sulfato férrico 2N

Alcali añadido	% SO_4^{2-}	% Fe^{3+}	% Na^+	% H_3O^+	% OH^-	FORMULA	% sustitución isomórfica
5 %	39,68	34,53	2,90	1,53	21,36	$Na_{0,61}(H_3O)_{0,39}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	39
10 %	39,62	34,48	3,09	1,37	21,44	$Na_{0,65}(H_3O)_{0,35}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	35
30 %	39,57	34,42	3,80	0,78	21,43	$Na_{0,80}(H_3O)_{0,20}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	20
40 %	39,55	34,37	4,18	0,47	21,43	$Na_{0,88}(H_3O)_{0,12}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	12
50 %	39,42	34,26	4,51	0,19	21,62	$Na_{0,95}(H_3O)_{0,05}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	5
65 %	39,04	34,25	4,65	0,07	21,99	$Na_{0,98}(H_3O)_{0,02}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	2
70 %	—	62,70	—	—	37,30	α -FeOOH	—

TABLA III.—Sulfato férrico 3N

Alcali añadido	% SO_4^{2-}	% Fe^{3+}	% Na^+	% H_3O^+	% OH^-	FORMULA	% sustitución isomórfica
5 %	39,72	34,38	3,14	1,33	21,43	$Na_{0,66}(H_3O)_{0,34}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	34
10 %	39,68	34,32	3,23	1,25	21,52	$Na_{0,68}(H_3O)_{0,32}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	32
20 %	39,57	34,30	3,94	0,66	21,53	$Na_{0,83}(H_3O)_{0,17}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	17
40 %	39,61	34,27	4,27	0,39	21,46	$Na_{0,90}(H_3O)_{0,10}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	10
50 %	39,52	34,25	4,46	0,23	21,54	$Na_{0,94}(H_3O)_{0,06}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	6
65 %	39,46	34,19	4,65	0,07	21,63	$Na_{0,98}(H_3O)_{0,02}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	2
70 %	—	62,65	—	—	37,35	α -FeOOH	—

TABLA IV

$\text{Na}_{0,98}(\text{H}_2\text{O})_{0,02}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
d_{obs} (Å)	I/I ₀
5.93	17
5.54	23
5.04	82
3.65	14
3.47	14
3.11	79
3.05	100
2.967	11
2.779	37
2.529	23
2.220	31
1.973	47
1.900	14
1.830	40
1.737	14
1.718	10
1.575	15
1.554	8
1.527	15
1.471	15
1.432	10

TABLA V

$\text{Na}_{0,88}(\text{H}_2\text{O})_{0,42}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
d_{obs} (Å)	I/I ₀
5.93	10
5.59	24
5.04	60
3.66	7
3.51	6
3.11	78
3.07	100
2.969	10
2.791	13
2.541	13
2.253	19
1.980	20
1.922	9
1.832	28
1.743	7
1.723	7
1.581	6
1.561	12
1.538	12
1.492	15
1.436	6

TABLA VI

$\text{Na}_{0,98}(\text{H}_2\text{O})_{0,02}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
Frecuencias (cm ⁻¹)	Asignación
3353 mf	$\nu(\text{OH}^-)$
1633 d	$\delta(\text{OH})$
1181 f	$\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$
1092 mf	
1022 mf	$\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$
1010 mf	$\delta(\text{Fe} - \text{OH})$
628 f	$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
508 f	$\nu(\text{Fe} - \text{OH})$
476 f	$\nu_2 \text{SO}_4^{2-}$
441 m	$\nu(\text{Fe} - \text{OSO}_3)$
344 m	
324 m	

TABLA VII

$\text{Na}_{0,88}(\text{H}_2\text{O})_{0,42}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
Frecuencias (cm ⁻¹)	Asignación
3361 f	$\nu(\text{OH}^-)$
1637 d	$\delta(\text{OH})$
1189 f	$\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$
1092 mf	
1018 mf	$\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$
1006 mf	$\delta(\text{Fe} - \text{OH})$
624 f	$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
511 f	$\nu(\text{Fe} - \text{OH})$
473 f	$\nu_2 \text{SO}_4^{2-}$
445 m	$\nu(\text{Fe} - \text{OSO}_3)$
344 m	
321 m	

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro, ν : vibraciones de tensión y δ : deformación.

Las bandas de absorción de los espectros de IR correspondientes a los dos sólidos anteriormente indicados, figuran en las tablas VI y VII.

El estudio de la descomposición térmica se ha hecho en el compuesto más próximo a la fórmula

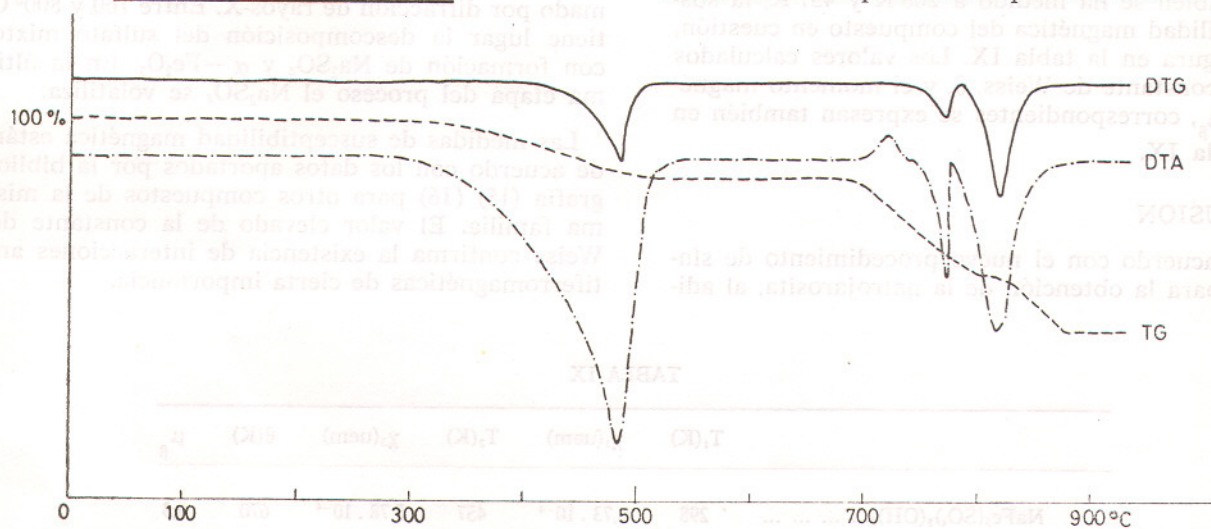
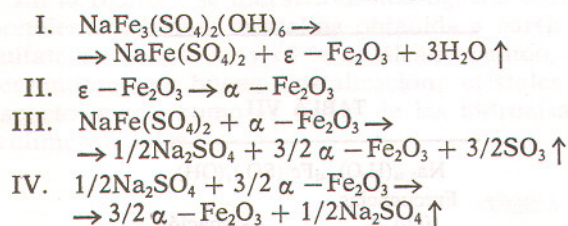


Figura 2

ideal de la natrojarosita, que se ha considerado como natrojarosita pura, dada la imposibilidad de obtención de este compuesto sin un mínimo de porcentaje de sustitución isomórfica por ión H_3O^+ , debido a la acidez del medio y que en nuestro caso solamente representa una sustitución del dos por ciento.

Las curvas de A.T.G., D.T.G. y A.T.D. correspondientes se muestran en la figura 2. La descomposición de este sólido de acuerdo con el termograma transcurre en cuatro etapas. Los diagramas de rayos-X obtenidos después de los correspondientes procesos que en la descomposición tienen lugar, y junto con las pérdidas de masa permiten proponer el siguiente esquema:



En la tabla VIII se dan los intervalos de temperaturas de las etapas indicadas, así como las pérdidas de masa experimentales y teóricas.

TABLA VIII

Etapas	$\theta_1 - \theta_2$	- % Δm		
		Experi-mental	Teó-rico	
I	250-526	10,50	11,14	$-3H_2O$
II	700-760	—	—	$\varepsilon - Fe_2O_3 \rightarrow \alpha - Fe_2O_3$
III	760-800	25,00	24,76	$-3/2SO_3$
IV	800-880	15,00	14,65	$-1/2Na_2SO_4$

También se ha medido a 208 K y 457 K, la susceptibilidad magnética del compuesto en cuestión, que figura en la tabla IX. Los valores calculados de la constante de Weiss, θ , y el momento magnético, μ_β , correspondientes se expresan también en la tabla IX.

DISCUSION

De acuerdo con el nuevo procedimiento de síntesis para la obtención de la natrojarosita, al adi-

cionar a la sal metálica cantidades crecientes de NaOH y según se muestran en las tablas I, II y III, existe siempre sustitución isomórfica de Na^+ por H_3O^+ , dependiendo el porcentaje de sustitución de la cantidad de NaOH añadida. Dentro del pH 1,2-2,6 en que puede formarse la natrojarosita, el mayor, grado de sustitución de Na^+ por H_3O^+ corresponde a la menor cantidad de NaOH empleada en la síntesis, disminuyendo dicha sustitución a medida que aumenta la cantidad de NaOH empleada en la síntesis, disminuyendo dicha sustitución a medida que aumenta la cantidad de NaOH añadido. En nuestras condiciones de trabajo se confirma la imposibilidad, apuntada por Parker (3), de obtener natrojarosita exenta completamente de H_3O^+ . De acuerdo con nuestros resultados sobre los límites de estabilidad de la hidroniojarosita (9) y debido a la competencia existente entre los iones H_3O^+ del medio fuertemente ácido en que se forman las jarositas y los iones Na^+ que existen cada vez en mayor proporción, en los sólidos va entrando preferentemente este último. Para una adición superior al 65 % de NaOH, el pH final conduce a la formación de $\alpha - FeOOH$ (tablas I, II y III).

Los espaciados de los diagramas de rayos-X que aparecen en las tablas IV y V ponen de manifiesto una pequeña variación hacia espaciados más pequeños a medida que se va hacia la natrojarosita pura, de acuerdo con los datos de ASTM (10) (11).

Alaimo (12) obtiene en el proceso de descomposición de la natrojarosita una mezcla de $Fe_2(SO_4)_3$ y Na_2SO_4 . En la natrojarosita obtenida por nosotros, los productos identificados después del primer proceso endotérmico a 525° C con $NaFe(SO_4)_2$ (13) y $\alpha - Fe_2O_3$, siendo la primera vez que este sulfato mixto se aísla como producto de descomposición de esta hidroxisal. Existe un precedente de formación de un sulfato mixto en la descomposición de la jarosita (14).

Entre 700 y 760° C se observa en A.T.D. un proceso endotérmico que corresponde a la transición de fase $\varepsilon - Fe_2O_3 \rightarrow \alpha - Fe_2O_3$, que hemos confirmado por difracción de rayos-X. Entre 760 y 800° C tiene lugar la descomposición del sulfato mixto con formación de Na_2SO_4 y $\alpha - Fe_2O_3$. En la última etapa del proceso el Na_2SO_4 se volatiliza.

Las medidas de susceptibilidad magnética están de acuerdo con los datos aportados por la bibliografía (15) (16) para otros compuestos de la misma familia. El valor elevado de la constante de Weiss confirma la existencia de interacciones antiferromagnéticas de cierta importancia.

TABLA IX

	$T_1(K)$	$\chi_1(uem)$	$T_2(K)$	$\chi_2(uem)$	$\theta(K)$	μ_β
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \dots \dots \dots$	298	$6,73 \cdot 10^{-4}$	457	$5,78 \cdot 10^{-4}$	670	6,3

BIBLIOGRAFIA

1. KERR, P. F.; BROPHY, G. P.; DAHL, H. M.; GREEN, J., y WOOLARD, L. E.: *Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, 64 (1957).
2. BROPHY, G. P., y SHERIDAN, M. F.: *Am. Mineral*, 50, 1595 (1965).
3. PARKER, R. L.: *Dissertation*, Columbia University (1954).
4. SZISKIN, N. W.; KROGIUS, E. A., y LWOWICZ, P. A.: *Zap. Vs. Miner. Obszcz.*, 87, 686 (1958).
5. MUMOE, W. G., y SCOTT, T. R.: *Am. Mineral*, 51, 443 (1975).
7. BERMEJO MARTÍNEZ, F.: *Química Analítica Cuantitativa*, 2.ª ed.
8. *Métodos complexométricos de valoración*, Merck, 3.ª edición.
9. PARADA CORTINA, C.; LÓPEZ ANDRÉS, S., y GARCÍA MARTÍNEZ, O.: *An. Quim.*, 79B, 567 (1983).
10. ASTM, 11-302.
11. ASTM, 21-932.
12. ALAIMO, R., y PERLA, P.: *Periodico di Mineralogia*, 44, 227 (1975).
13. BERNARD, J., y COUCHOT, P.: *C. R. Acad. Sc. Paris*, 262, 209 (1966).
14. KULP, J., y ADLER, H.: *Am. Jour. Sci.*, 248, 475 (1950).
15. TAKANO, M.; SHINJO, T.; KIYAMA, M., y TAKADA, T.: *J. Phys. Soc. Japan*, 25, 902 (1968).
16. POWERS, D. A., ROSSMAN, G. R.; SCHUGAR, H. J., y GRAY, H. B.: *J. Solid State Chem.*, 13, 1 (1975).

S. LÓPEZ ANDRÉS, F. BERMEJO MARTÍNEZ, O. GARCÍA MARTÍNEZ

Departamento Química Inorgánica, Universidad CSIC, Madrid

Dr. Cristóbal Pastor y Mineralogía, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid

Recibido el 22 de mayo de 1984

RESUMEN.—Se describe un nuevo método de síntesis de natrojarosita a partir de una mezcla de sulfato de sodio y jarosita.

ABSTRACT.—

A new method is described for the synthesis of natrojarosite from a mixture of sodium sulfate and jarosite.

SUMMARY.—A new method is described for the synthesis of natrojarosite from a mixture of sodium sulfate and jarosite.

INTRODUCCION

El compuesto de jarositas de la familia de las jarositas puede prepararse mediante la familia general de $M_1M_2(SO_4)_6 \cdot nH_2O$, en la que M_1 puede ser K^+ , Rb^+ , Ag^+ , H_3O^+ , NH_4^+ y $2/3 Pb^{2+}$. En las jarositas naturales existe predominantemente entre cationes trivalentes: Cr^{3+} y Al^{3+} (M_1), K^+ y Na^+ (M_2), SO_4^{2-} (S), H_2O y nH_2O (n).

Se trata de compuestos que se pueden preparar a partir de jarosita. La natrojarosita se ha obtenido a partir de soluciones diluidas de jarosita y Na_2SO_4 en medio sulfurico a temperaturas del orden de 20-40°C. Se obtiene jarosita (3) siempre que en este medio de síntesis se añada siempre una sustancia inorgánica parcial de jarosita por H_2O durante las reacciones, cuando se preparan por síntesis inorgánica.

En este trabajo se proporciónamos un nuevo método de síntesis de natrojarosita, al obtenerse en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:



Variables x y y entre 0,33 y 0,58. Se aportan nuevas pruebas sobre el proceso de descomposición térmica, encontrándose, por primera vez, la formación de un sulfato de sodio y sodio como producto intermedio.

PARTI EXPERIMENTAL

Las jarositas se prepararon mediante reacciones de jarosita con Na_2SO_4 y H_2O en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) y se prepararon jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:

Las jarositas (3) se prepararon de jarosita (3) y Na_2SO_4 en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:

Las jarositas (3) se prepararon de jarosita (3) y Na_2SO_4 en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:

Las jarositas (3) se prepararon de jarosita (3) y Na_2SO_4 en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:

Las jarositas (3) se prepararon de jarosita (3) y Na_2SO_4 en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:

Las jarositas (3) se prepararon de jarosita (3) y Na_2SO_4 en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:

Las jarositas (3) se prepararon de jarosita (3) y Na_2SO_4 en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general:

Las jarositas (3) se prepararon de jarosita (3) y Na_2SO_4 en las que se obtuvieron como producto jarosita (3) y natrojarosita (4) (1) en un punto de equilibrio gaseoso de fórmula general: