

R.1051



UNIVERSIDAD DE VALENCIA

-----  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DEL SULFATO FERROSO

CON PEROXIDOS ALCALINOS Y ALCALINOTERREOS

Trabajo presentado para aspirar al  
Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Eduardo Martinez Tamayo

UMI Number: U603112

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603112

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.  
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against  
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



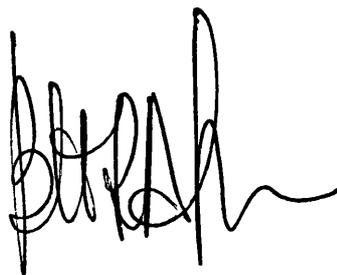
ProQuest LLC  
789 East Eisenhower Parkway  
P.O. Box 1346  
Ann Arbor, MI 48106-1346



DANIEL BELTRAN PORTER, Profesor Adjunto Numerario de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Literaria de Valencia,

C E R T I F I C A : Que D. EDUARDO MARTINEZ TAMAYO, licenciado - en Ciencias Químicas, ha realizado el presente trabajo bajo la Dirección de D. José Bel - trán Martínez y del que suscribe, en el Depar - tamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, sobre el tema "Reaccio - nes del Sulfato Ferroso con Peróxidos Alcali - nos y Alcalinoterreos".

Y para que así conste, a efectos de su presen - tación para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expido el presente Certificado en Valencia en Noviembre de Mil Novecien - tos Ochenta y Dos.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Daniel Beltrán Porter', with a stylized flourish at the end.

A MIS PADRES



## INDICE

-INTRODUCCION:	1
Objetivos del trabajo.	2
Revisión Bibliografica.	5
-CAPITULO I . SISTEMA PEROXIDO DE BARIO - SULFATO FERROSO.	
I.1. Introducción.	24
I.2. Análisis Térmico.	26
I.3. Identificación de los productos de reacción.	48
I.4. Análisis.	63
I.5. Discusión de los resultados.	69
APENDICE I. Medidas entalpicas.	88
APENDICE II. Caracterización magnetica.	96
-CAPITULO II. SISTEMA PEROXIDO DE SODIO - SULFATO FERROSO.	
II.1. Introducción.	98
II.2. Análisis Térmico.	100
II.3. Identificación de los productos de reacción.	114
II.4. Discusión de los resultados.	123
APENDICE III. Medidas entalpicas.	129
-BIBLIOGRAFIA CAPITULOS I Y II.	134

-CAPITULO III. ANALISIS CINETICO.

III.1. Introducción. ....	138
III.2. Mecanismos de reacción. Modelos cinéticos. ....	139
III.3. Cinética Isoterma. ....	144
III.4. Sistema Peróxido de Bario-Sulfato Ferroso. Resultados..	149
III.5. Sistema Peróxido de Sódio-Sulfato Ferroso. Resultados..	181
III.6. Cinética no Isoterma. ....	212
III.7. Resultados cinética no Isoterma. ....	226
-BIBLIOGRAFIA CAPITULO III. ....	231
-CONCLUSIONES Y DISCUSION GENERAL. ....	235

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

La existencia de compuestos de hierro en estado de oxidación superior a III es conocida desde muy antiguo. En el año 1702 Stahl<sup>(1)</sup> obtiene una disolución color rojo-violeta al lixiviar con agua el producto obtenido calentando limaduras de hierro con nitrato potásico, si bien sólo con posterioridad el estado de oxidación que presentaba el hierro en este compuesto fué identificado, encontrándose que era VI. Este fué durante muchos años el único estado de oxidación alto conocido del hierro, teniendo que transcurrir 200 años para que en 1909 Moeser y Borch<sup>(2)</sup> adelantaran la posible existencia de compuestos de hierro IV. Por último Scholder y col.<sup>(3)</sup> en 1955 sintetizaron los primeros compuestos de hierro V.

Una revisión bibliográfica pone de manifiesto que estos compuestos llamados comunmente Ferratos (IV,V,VI), han sido objeto de numerosos estudios, tanto desde el punto de vista de su preparación, como de sus propiedades, tanto físicas (espectroscópicas, magnéticas, cristalográficas), como químicas (reactividad, capacidad oxidante), así como de sus numerosos campos de aplicación tecnológica, tratamiento y depuración química<sup>(4,5)</sup> y biológica<sup>(6,7)</sup> de aguas residuales, catalizadores en síntesis orgánica (Fischer-Trops)<sup>(8,9)</sup> así como en el campo de la electrónica<sup>(10,11)</sup>.



## OBJETIVOS DEL TRABAJO

Una revisión de la bibliografía existente acerca de los métodos de preparación de compuestos de hierro en estado de valencia elevado, muestra que estos pueden dividirse en dos grandes grupos. Un primer grupo supone la preparación de ferratos VI por vía húmeda (suspensión acuosa), que son aislados por cristalización ó precipitación, y que se emplean como materiales de partida en la preparación de ferratos inferiores. El otro grupo está formado por procedimientos cerámicos, que implican condiciones extremas de temperatura y presión de oxígeno.

El objetivo del presente trabajo es encontrar reacciones en estado sólido que conduzcan a la formación de compuestos de hierro en alto estado de oxidación, y estudiar estas reacciones con vistas a determinar el mecanismo de reacción, y poder así comprender los factores que permiten estabilizar los diferentes estados de oxidación altos del hierro.



## EXPERIMENTAL

### -Reactivos

En la preparación de las muestras empleadas en nuestro estudio han sido empleados los reactivos siguientes:

Peróxido Sódico, de calidad R.A., en polvo, marca Panreac.

Peróxido de Bario, de calidad R.A., marca UCB.

Sulfato Ferroso Anhidro, preparado calentando  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , R.A. marca Panreac, que ha sido previamente recristalizado en atmosfera inerte para eliminar el Fe III, a  $400^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{N}_2$ .

El resto de los reactivos generales empleados en este estudio son todos de calidad R.A.

### -Aparatos

Los análisis térmicos han sido realizados en un termoanalizador marca Setaram, compuesto por los siguientes módulos: Balanza Ugine-Erand modelo 870, horno de  $2400^\circ\text{C}$ , portamuestras para ATG-ATD simultáneo hasta  $1600^\circ\text{C}$ , Programador de temperatura RT 3000, Derivatografo dt 25, registrador Speedomax W, dispositivo para control de la atmosfera en la mufla.

Los espectros de difracción de Rayos X de polvo, han sido obtenidos en un difractómetro marca Siemens, modelo Kristalloflex 810, con anticátodo de cobre, y filtro de níquel.

Para la obtención de los espectros infrarrojos se ha empleado un espectrofotómetro Pye Unicam modelo SP 2000. Se han obtenido empleando como soporte pastillas de KBr.

Los espectros electrónicos, Ultravioleta-Visible, han sido obtenidos en un espectrofotómetro Pye Unicam Modelo SP 8-100, equipado con esfera de reflectancia difusa, empleando como referencia Oxido de Magnesio.

En el análisis de hierro se ha empleado un espectro fotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 300.

Las medidas calorimétricas se han llevado a cabo con un calorímetro Diferencial de Barrido, DSC, Marca Perkin Elmer modelo B1.

Se han realizado las medidas magnéticas en un magnetómetro tipo FONNER, con electroimán y alimentación DRBASCH.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

## FERRATOS VI

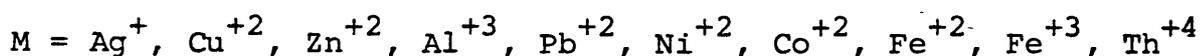
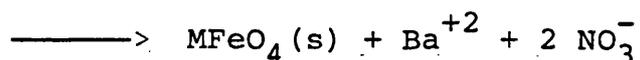
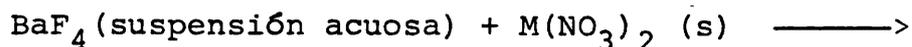
## -Métodos Preparativos

Los primeros métodos empleados en la preparación de ferratos VI alcalinos están basados en reaccionar en estado sólido ó por vía seca. Así Fremy<sup>(12,13)</sup> obtiene muestras muy impuras de  $K_2FeO_4$  calentando  $Fe_2O_3$  con KOH, con mezclas de KOH y  $KNO_3$ , y con  $K_2O_2$ . Posteriormente, Rosell<sup>(14)</sup> al calentar mezclas de  $Fe_2O_3$  y  $Na_2O_2$  obtiene un producto que contiene pequeñas cantidades de  $Na_2FeO_4$ . Wallace y Fleck<sup>(15)</sup> obtienen  $Na_2FeO_4$  al fundir  $Na_2O_2$  en un crisol de hierro, aunque con un rendimiento muy pobre. Posteriormente Losana<sup>(16)</sup> obtiene un producto con un pequeño contenido en  $K_2FeO_4$  al calentar hierro en polvo con  $KNO_3$ , que reaccionan violentamente. Mediante estos métodos por vía seca se obtienen rendimientos de Ferrato VI tan bajos que todos los intentos de purificarlos por cristalización de sus disoluciones fueron infructuosos.

Otra vía de síntesis empleada en numerosas ocasiones es la electrolítica. Ya en 1841 Poggendorf<sup>(17)</sup> prepara una disolución de  $K_2FeO_4$  haciendo pasar la corriente eléctrica de 6 pares de baterías Grove durante 24 horas a través de una disolución saturada de KOH entre un ánodo de hierro colado y un cátodo de Pt recubierto por un cilindro de arcilla. Haber<sup>(18)</sup> y Pick<sup>(19)</sup> encuentran que cualquier variedad de hierro es oxidada anódicamente a ferrato VI, en una disolución saturada de KOH, empleando un cátodo de platino. Estos autores estudian la influencia de la densidad de corriente, y de la temperatura del baño electrolítico en el rendimiento en Ferrato VI. Grube y Gmelin<sup>(20)</sup> obtienen una disolución de  $Na_2FeO_4$  con ánodo de hierro, cátodo de platino separando los

compartimentos anódico y catódico mediante un diafragma. Estos autores obtienen un importante aumento en el rendimiento al superponer una corriente alterna a la corriente continua empleada en los electrolitos. Tourek<sup>(21)</sup> estudia la formación de  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  por oxidación anódica de hierro en  $\text{NaOH}$  concentrado, observando que, en el ánodo de hierro pasivado, la capa de óxido de hierro se disuelve con formación de  $\text{FeO}_2^-$ , mientras que en cátodo los  $\text{OH}^-$  se descargan desprendiéndose  $\text{O}_2$ . Mediante estos métodos electrolíticos no se consiguió cristalizar Ferrato VI alcalino de las disoluciones obtenidas.

Simultáneamente a los métodos de preparación de ferratos por oxidación térmica y por oxidación electrolítica, se han desarrollado métodos para conseguir la oxidación de hierro III a hierro VI en medio acuoso. Estos métodos se basan en la oxidación de suspensiones de óxido o hidróxido férricos en medio fuertemente alcalino empleando como oxidantes,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{ClO}^-$  ó  $\text{BrO}^-$ . Así Fremy<sup>(12)</sup> prepara una disolución de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  pasando cloro a través de una suspensión de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentrado. Asimismo Rose<sup>(22)</sup> propone una disolución de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  haciendo burbujear cloro a través de una suspensión de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en  $\text{KOH}$  concentrado. A partir de esta disolución prepara  $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tratándola con  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  en ausencia de  $\text{CO}_2$ . De forma semejante prepara  $\text{SrFeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaFeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Describe también la preparación de un buen número de ferratos de metales de transición mediante una reacción general de desplazamiento:



Si bien la estabilidad de estos ferratos difiere mucho de unos a otros.

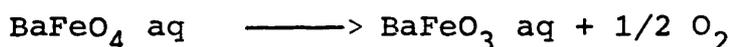


Posteriormente Theisse<sup>(24)</sup> prepara una disolución de  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  adicionando una disolución de  $\text{Na}_2\text{FeO}_2$  a una disolución de  $\text{ClO}^-$  en  $\text{NaOH}$  al 10-15%. En 1951 Schreyer y col.<sup>(25,26)</sup> cristalizan por primera vez una muestra de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  a partir de una disolución obtenida por cloración de una suspensión de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en  $\text{KOH}$  8M, preparada añadiendo  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  pulverizado a la disolución de  $\text{KOH}$ . Esta disolución una vez filtrada para eliminar el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  no transformado se satura con  $\text{KOH}$  en ausencia de  $\text{CO}_2$ , con lo que precipita el  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  sólido. Este  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  presenta una pureza del 50-75% y se consiguen unos rendimientos del 30-40% del teórico. Por disolución de éste  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  impuro en  $\text{KOH}$  3M, filtración y posterior saturación con  $\text{KOH}$  se aumenta la pureza del producto, pudiéndose obtener muestras del 97% tras varias recristalizaciones. Estos mismos autores<sup>(27)</sup> cristalizan muestras de  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  con una pureza máxima del 42% siguiendo con procedimiento semejante al descrito para el  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Grump y Wagner<sup>(28)</sup>, siguiendo un procedimiento semejante al empleado por Schreyer y col. preparan  $\text{Cs}_2\text{FeO}_4$  del 76% y  $\text{Rb}_2\text{FeO}_4$  del 93,6%. También preparan una muestra de  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  por doble descomposición, en medio acuoso, de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  y  $\text{NaClO}_4$ , filtrando el  $\text{KClO}_4$  formado, y evaporando a vacío la disolución de  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  obtenida. Scholder y col.<sup>(29)</sup> emplean como oxidante una disolución concentrada de  $\text{BrO}^-$ , con lo que cristalizan productos menos impurificados por haluro alcalino que los obtenidos por Schreyer y col., simplificándose así las operaciones de lavado del precipitado. Obtienen por este procedimiento muestras de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  y  $\text{Cs}_2\text{FeO}_4$  de similar pureza y con rendimiento análogo a los obtenidos por Schreyer y col. En 1972 Audette y Quail<sup>(30)</sup> ponen a punto un procedimiento para la purificación de compuestos  $\text{M}_2\text{FeO}_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ba}$ ) obtenidos por el procedimiento de Schreyer que al modificar los métodos de lavado del precipitado permite obtener muestras del 99,8% de pureza, lo que permite abordar el estudio de las propiedades físico-químicas de estos compuestos en ausencia de impurezas que interfieren.

Trabajando también en medio acuoso Unlig y Okomer<sup>(31)</sup> postulan la formación de  $\text{FeO}_3$  en la superficie de una lámina de hierro introducido en ácido nítrico concentrado, basándose en que la capa de óxido formada se disuelve en medio alcalino. Kochanny y Toumich<sup>(32)</sup> identifican espectrotométricamente la formación de  $\text{FeO}_4^-$  al añadir  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una suspensión de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en una disolución alcalina de EDTA.

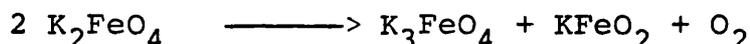
#### -Propiedades Físico-Químicas

Los Ferratos VI de K, Rb, Cs y Sr son sólidos estables al aire si están perfectamente secos y protegidos de la humedad y del  $\text{CO}_2$ <sup>(33)</sup>. El  $\text{BaFeO}_4$  húmedo (4-5% de agua) se descompone lentamente según la ecuación<sup>(29)</sup>:

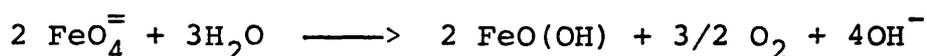


Los ferratos de otros metales se descomponen más o menos rápidamente con desprendimiento de  $\text{O}_2$ <sup>(16)</sup>.

Cuando son calentados en atmósfera inerte los Ferratos VI se descomponen con desprendimiento de  $\text{O}_2$  y formación de compuestos de hierro III<sup>(34,35,36)</sup>. Cuando se calientan en atmósfera de  $\text{O}_2$  se detecta la formación de Ferratos con estado de oxidación intermedio<sup>(33)</sup>, así:



Las disoluciones acuosas rojo-violeta de  $\text{FeO}_4^-$  son inestables y se descomponen gradualmente según la reacción:



incrementándose la velocidad de descomposición con la concentración<sup>(34)</sup> y con la temperatura<sup>(35)</sup>. En medio ácido se descomponen instantáneamente aumentando su estabilidad con-

forme el pH se hace más alcalino. La presencia de diversos aniones como peryodatos<sup>(36)</sup>, metafosfatos, pirofosfatos y boratos<sup>(37)</sup> estabiliza las disoluciones de ión Ferrato VI.

Por otra parte la presencia de iones alcalinos  $H^+$  aumenta la velocidad de descomposición, aumentando ésta con la concentración de  $H^+$ <sup>(38)</sup>. El estudio de la cinética de descomposición de estas disoluciones pone de manifiesto que el mecanismo es diferente según se trate de disoluciones diluidas o concentradas<sup>(39)</sup>. En la descomposición del ión  $FeO_4^{=}$  en disoluciones muy concentradas de alcalís se origina un sólido azul-oscuro, inestable, identificado como un Ferrato IV alcalino<sup>(40)</sup>. Pequeñísimas concentraciones ( $10^{-6}M$ ) de  $Co^{+2}$  ó  $Ni^{+2}$ , catalizan la descomposición de las disoluciones alcalinas de  $FeO_4^{=}$ <sup>(41)</sup>.

La acción oxidante de los Ferratos VI es muy enérgica, Latimer<sup>(42)</sup> obtiene unos valores de  $E_A^\circ = 1,9$  v y  $E_B^\circ = 3,9$  v. Así el  $K_2FeO_4$  reacciona violentamente cuando es calentado con Mg, Al, P y S<sup>(33)</sup>; el Amoníaco es oxidado a Nitrato<sup>(33)</sup>, el Yodato a Peryodato<sup>(43)</sup>, el Cromito a Cromato<sup>(44)</sup> y el Arsenito a Arseniato<sup>(45)</sup>, asimismo oxida los alcoholes a aldehidos<sup>(46)</sup>.

Estos compuestos son isomorfos con cromatos, sulfatos y seleniats, con los cuales forma disoluciones sólidas<sup>(47,48)</sup>.

El espectro infrarrojo del  $FeO_4^{=}$  presenta dos bandas complejas<sup>(48)</sup>, una a  $800\text{ cm}^{-1}$  y la otra a  $300\text{ cm}^{-1}$ , cada una de las cuales presenta tres picos. En la zona del UV-V el espectro de absorción del  $FeO_4^{=}$  presenta un pequeño pico a 786 mm., una banda compuesta con el máximo a 510 mm y un hombro a 562 mm, y una banda muy intensa en el ultravioleta, a 330 mm<sup>(49)</sup>. El espectro electrónico interpretado según el modelo de Orbitales Moleculares predice la existencia de dos electrones desapareados ocupando un orbital triplemente degenerado<sup>(50)</sup>, lo que está en concordancia con los

estudios de EPR de disoluciones de  $\text{FeO}_4^{=}$  (51). Estudios posteriores de EPR de monocristales de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  ponen de manifiesto que los dos electrones desapareados ocupan un orbital doblemente degenerado (52).

Los Ferratos de K y Cs son paramagnéticos, se ha encontrado un momento magnético de 2,8-2,9  $\mu\text{B}$  (53), consistente con la existencia de dos electrones desapareados en un entorno tetraédrico. Esta configuración implica la utilización, por parte del átomo de F, de orbitales híbridos  $\text{sp}^3$  ó  $\text{d}^3\text{s}$ . El espectro Mossbauer del  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  presenta un desplazamiento isométrico de  $-0,85 \pm 0,33$  mm/seg. (54), que es interpretado en términos de la contribución covalente al enlace metal-oxígeno por parte de los orbitales  $\text{d}^3\text{s}$  del Fe(VI) (55).

#### -Análisis

Los métodos más usuales de análisis son los basados en sus propiedades oxidantes, método del arseniato (45) y método de la cromita (44), y en la descomposición del  $\text{FeO}_4^{=}$  en medio ácido, volumetría de gases (56).

El método del arseniato consiste en la reducción del  $\text{FeO}_4^{=}$  a Fe III mediante  $\text{As}_2\text{O}_3$  en medio alcalino fuerte, y valoración por retroceso del exceso de As(III) con  $\text{Ca}^{+4}$  ó  $\text{MnO}_4^-$ . El método de la cromita consiste en la oxidación de  $\text{Cr}^{+3}$  a  $\text{CrO}_4^{=}$  por el  $\text{FeO}_4^{=}$ , en medio alcalino, y posterior valoración del  $\text{CrO}_4^{=}$  con disolución estendor de  $\text{Fe}^{+2}$ . La volumetría de gases consiste en medir el  $\text{O}_2$  liberado al acidificar una muestra que contenga  $\text{FeO}_4^{=}$ .

#### FERRATOS IV

Aunque ya en 1909 (2) se había previsto la existencia de compuestos de Fe IV, es en el año 1946 (57) cuando se publica por primera vez la preparación de un compuesto

de Fe IV. Posteriormente estos compuestos han sido ampliamente estudiados.

Actualmente se conocen cuatro tipos de oxoferratos IV:

Metaferratos IV	$MFeO_3$	M=alcalinos, Sr, Ba, Ag, Pb
Ortoferratos IV	$M_2FeO_4$	M=alcalinos, Sr, Ba
Pentaoxoferratos IV	$M_3FeO_5$	M=Ba
Ferratos IV tipo	$M_3Fe_2O_7$	M=Sr, Ba

### Métodos Preparativos

El método más simple y más ampliamente utilizado para la preparación de Ferratos IV, es la oxidación térmica de mezclas que contengan la relación M:Fe adecuada al ferrato que se quiere obtener<sup>(33)</sup>. En un estudio sobre estos procedimientos de preparación Wahl<sup>(58)</sup> que los estados de oxidación altos de los metales de transición pueden ser estabilizados por las siguientes vías:

- Selección adecuada de los ligandos empleados
- Selección del contraión más idóneo
- Relación adecuada catión:átomo central

Es evidente que la naturaleza del ligando determina el estado de oxidación que puede estabilizar. Así, los estados de oxidación bajos son estabilizados por ligandos muy polarizables, baja electronegatividad, CO, olefinas, mientras que los ligandos muy electronegativos como  $F^-$  y  $O^{=}$  son los que permiten la estabilización de los estados de oxidación altos, siendo el efecto estabilizador del oxígeno superior al del flúor debido a que puede admitir mayor carga por retrodonación.

La naturaleza del catión empleado como contraión es un factor importante, encontrándose que los cationes grandes, alcalinos y alcalinotérreos, son los que forman los compuestos más estables.

La influencia de la relación catión:átomo cen - tral tiene una influencia pequeña sobre el grado de oxida - ción alcanzado por el átomo central, como se pone de mani - fiesto en la siguiente tabla.

Mezcla	Relación M/Fe	Complejo formado	E.O. del Fe
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	1:1	$\text{KFeO}_2$	III
"	2:1	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	VI
"	3:1	$\text{K}_3\text{FeO}_4$	V
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$	1:1	$\text{BaFeO}_3$	IV
"	2:1	$\text{Ba}_2\text{FeO}_4$	IV
"	3:1	$\text{Ba}_3\text{FeO}_5$	IV

La influencia de la temperatura y de la presión parcial de  $\text{O}_2$  en la preparación de Ferratos IV ha sido objeto de numerosos estudios (35,59,63,61) encontrándose con que en ningún caso se encuentran grados de conversión de Fe III a Fe IV superiores a 190%, cuando se emplean como materiales de partida óxido, hidróxido y nitrato férricos, y óxidos, hidróxidos, carbonatos y nitratos alcalinos y al - calinotérreos. Se obtienen resultados semejantes cuando se intentan obtener Ferratos IV por oxidación térmica de Fe - rratos IV obtenidos por reacción entre las mezclas descri - tas en el párrafo anterior (61,62,63,64). Van Hook (65) pu - so de manifiesto la influencia que tiene el tamaño de par - tícula de los reactantes, sobre el grado de conversión a hierro IV. Se han preparado muestras puras de  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{BaFeO}_4$  y  $\text{Ba}_3\text{FeO}_5$  calentando a  $800^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{O}_2$  mez - clas de  $\text{M}_3\text{Fe}(\text{OH})_6 \cdot 2 + x \cdot \text{M}(\text{OH})_2$  ( $x=1,3$ ) (66). Con los com - plejos trisoxalato ferrato III no se consiguieron grados de conversión superiores al 75% (67). Un método muy emplea - do es la descomposición térmica a  $700-1000^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{O}_2$  de los correspondientes Ferratos VI, obteniéndose productos con un contenido en Fe IV del 85-92% (68).

Los Ferratos IV de Li y Ag han sido preparados por doble descomposición <sup>(89)</sup>. Por calentamiento de  $K_2FeO_4$  con LiOH (Li:Fe = 8) a  $300^\circ C$  y eliminando el exceso de LiOH con etanol absoluto a  $-30^\circ C$  se obtuvieron muestras de  $Li_2FeO_3$  con un 94-98% de Fe IV. Muestras de  $Ag_2FeO_3$  con el 100% de Fe IV se obtuvieron mezclando disoluciones de  $AgNO_3$  y de  $K_2FeO_4$  (Ag:Fe = 2) a  $0^\circ C$ , y lavando el precipitado obtenido con etanol y éter a la misma temperatura.

#### -Propiedades físico-químicas

Los Ferratos IV alcalinos se suelen obtener en forma pulvurulenta, de color negro y poco compactos, estables a temperatura ambiente en ausencia de humedad. En disolución acuosa neutra o débilmente alcalina se dismutan con formación de Fe VI y Fe III, excepto el  $Li_2FeO_3$  que se descompone con formación de  $Fe(OH)_3$ , liberando  $O_2$ . Los Ferratos IV alcalinotérreos se suelen obtener asimismo en forma pulvurulenta, presentando color negro o gris oscuro. Son estables al aire, excepto el  $Ba_3FeO_5$  que en aire húmedo se dismuta con formación de  $BaFeO_4$ . En atmosfera de  $O_2$  los Ferratos IV de Sr y Ba son estables hasta unos  $700-1000^\circ C$ . Son insolubles en agua pero, en contacto con ella, descomponen lentamente con formación de  $Fe(OH)_3$ ,  $Ba(OH)_2$  y  $O_2$ . En medio ácido descomponen rápidamente liberando  $O_2$ . Los metaferatos de Sr y Ba en aire comienzan a descomponer a  $320^\circ C$  de forma reversible, en función de la presión parcial de  $O_2$ .

Los Ferratos IV alcalinos no presentan una estructura cristalina definida <sup>(33)</sup>. Se encuentra que los ferratos IV de metales alcalinotérreos de la serie  $SrFeO_3$ ,  $Sr_2FeO_4$  y  $Sr_3FeO_5$  son estructuralmente análogos a los correspondientes tetanatos,  $SrTiO_3$ ,  $Sr_2TiO_4$ ,  $Sr_3TiO_5$  <sup>(61)</sup>. Las estructuras de los componentes de esta serie están relacionados entre sí de la siguiente forma: El metaferato presenta estructu

tura de perocskita, y los que tienen mayor contenido en Sr tienen estructuras que se derivan de la estructura de la perocskita, introduciendo capas de oxígeno y estroncio entre capas simples ó dobles de perocskita. Numerosos autores (70,71,72) han puesto de manifiesto que los compuestos no estequiométricos del tipo  $M(\text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{III}})\text{O}_{3-x}$  y  $M_3(\text{Fe}_{2-4x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{4x}^{\text{III}})\text{O}_{7-2x}$  presentan la misma estructura en un amplio rango de valores de x, si bien las dimensiones de arista de la celda unidad se incrementan conforme aumentan la deficiencia en oxígeno<sup>(64)</sup>. A este aumento en las dimensiones de arista de la celda unidad acompaña una distorsión tetragonal de la misma, que termina siendo monoclinica en los materiales de composición próxima a  $\text{SrFeO}_{2.5}$ <sup>(73)</sup>.

Los primeros estudios realizados (60,74,75) sobre la estructura de los Metaferratos IV de bario no estequiométricos,  $\text{BaFeO}_{3-x}$ , mostraron la existencia de 3 fases, cúbica ( $a = 3,995 \text{ \AA}$ ), tetragonal ( $a = 3,918 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,005 \text{ \AA}$ ), y hexagonal ( $a = 5,95 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,89 \text{ \AA}$ ), con estructuras análogas a las correspondientes fases del titanato de bario  $\text{BaTiO}_3$ . El carácter ferroeléctrico de este último compuesto hizo que los metaferratos de Ba fuesen objeto de numerosos estudios. Para un compuesto  $\text{BaFe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{III}} \text{O}_{3-x}$  se encontró la siguiente evolución de la estructura con la composición.

x	Estructura	Nº ficha ASTM
0-0,12	Cúbico	14-180(20-127)
0,16	Hexagonal	19-103
0,25	Tetragonal	20-128
0,33	Triclinica	20-124
0,36	Romboédrica	20-130(20-131)

La completa analogía estructural entre el  $\text{BaFeO}_{3-x}$  y el  $\text{BaTiO}_{3-x}$  se pone de manifiesto en el estudio hecho sobre el sistema  $M(\text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{III}})\text{O}_{3-x}$  en el rango  $0 < x < 1$ , mediante técnicas de difracción de rayos X, empleando como material de partida  $\text{BaFeO}_4$ <sup>(76)</sup>.

El espectro infrarrojo de estos compuestos presenta dos bandas características de los compuestos con estructura de perovskita<sup>(77,78)</sup>, una a  $400 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

El espectro Mossbauer de los Ferratos IV muestra un desplazamiento isómero de  $-0,17 \text{ mm/seg}$  en el  $\text{SrFeO}_3$ , y de  $-0,28 \text{ mm/seg}$  en el  $\text{BaFeO}_{2,96}$  a  $298^\circ\text{K}$ . Estos valores difieren notablemente del calculado teóricamente para el  $\text{Fe}^{+4}$ ,  $-1,30 \text{ mm/seg}$ , lo que pone en evidencia un considerable porcentaje de carácter covalente en el enlace Fe-O por cesión de carga por parte de los átomos de oxígeno a los orbitales d del  $\text{Fe}^{+4}$ . En los meta ferratos no estequiométricos es espectro muestra acoplamiento cuadrupolar lo que pone de manifiesto la existencia de Fe III.

El comportamiento magnético de las fases  $\text{BaFeO}_{3-x}$  presenta algunos aspectos muy interesantes<sup>(62)</sup>. El  $\text{BaFeO}_{2,95}$  presenta una transición ferri-antiferromagnética a  $164^\circ\text{K}$ , presentando una magnetización específica de  $\sigma_g = 13,8$  unidades electromagnéticas. El  $\text{SrFeO}_3$  estequiométrico es antiferromagnético, con una temperatura de Neel de  $130^\circ\text{K}$ . Este material es un buen conductor eléctrico ( $\rho = 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), con un coeficiente de temperatura semejante al de los conductores metálicos<sup>(64)</sup>. Estas propiedades eléctricas y magnéticas los hacen materiales de alto interés tecnológico para la industria electrónica.

#### -Análisis

Los ferratos IV pueden ser analizados mediante una volumetría de gases<sup>(56)</sup>. Mori<sup>(99)</sup> ha desarrollado un método de análisis de Fe IV: La muestra que contiene Fe IV se disuelve en una disolución ácida que contiene una cantidad conocida de FeII, el Fe IV reacciona con el Fe II dando  $2\text{FeIII}$  y se determina el exceso de Fe II con una disolución estándar de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ , la reacción se lleva a cabo en corriente de  $\text{CO}_2$ . Algunos autores<sup>(80,81)</sup> emplean la relación de inten -

sidades de los picos del Fe IV y del Fe III del espectro Mossbauer de estos compuestos, dado que se ha comprobado que coincide con la relación entre las cantidades de Fe IV y Fe III presentes en la muestra.

## FERRATOS V

### -Métodos Preparativos

En 1956 Wahl y col. (58) preparan el primer compuesto de Fe V conocido, el  $K_3FeO_4$ , por oxidación de una mezcla de  $Fe_2O_3$  y  $KO_x$  a 400-500°C en corriente de  $O_2$ , el compuesto así obtenido estaba impurificado con pequeñas cantidades de  $KFeO_2$  y  $KO_x$ . Se obtiene una mezcla de  $K_3FeO_4$  y  $KFeO_2$  por descomposición térmica del  $K_2FeO_4$  a 700°C en corriente de  $O_2$  (33). Se obtiene  $K_3FeO_4$  puro pudiendo reaccionar  $Fe_2O_3$ ,  $KFeO_2$ ,  $K_2FeO_4$  con KOH anhidro (K:Fe = 3) a 600-700°C en corriente de  $O_2$  (82).

Al calentar mezclas de  $RbO_x$  y  $RbOH$  con  $Fe_2O_3$  a 600°C en corriente de  $O_2$  se obtiene un compuesto de Fe IV de composición  $Rb_3FeO_{4,4-4,7}$  que contiene grupos peroxo (82). Cuando este compuesto es calentado a 350°C en corriente de  $N_2$  se obtiene  $Rb_3FeO_4$ .

El grado de conversión Fe III — Fe V alcanzado al calentar  $K_3FeO_3$ , es función de la presión parcial de  $O_2$ , alcanzándose el 100% de conversión para una presión de  $O_2$  de 200 Atm. a 600°C (82).

Algunos autores (83) postulan la formación de iones  $FeO_4^{3-}$  al electrolizar nitrato sódico fundido empleando electrodos de Fe, o al añadir compuestos de Fe III y de Fe V a disoluciones de  $Na_2O_2$  en nitrato sódico fundido, a partir de medidas de movimiento magnético.

### -Propiedades físico-químicas

En disoluciones acuosas neutras o débilmente alcalinas los Ferratos V se dismutan con formación de Fe III y Fe VI. En medio sulfúrico descomponen con formación de Fe III y desprendimiento de O<sub>2</sub>, en medio clorhídrico se desprende simultáneamente Cl<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> <sup>(58)</sup>.

Cuando se calienta el K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> a 700°C en corriente de O<sub>2</sub> descompone según la reacción:



en corriente de O<sub>2</sub> y entre 250 y 500°C el K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> se transforma lentamente en KFeO<sub>2</sub> + KOx, pudiendo comprobarse que no es una simple descomposición, sino que existe reacción previa entre el K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> y el O<sub>2</sub> atmosférico. Esto se puso de manifiesto al comprobarse que el K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> es estable en ese rango de temperaturas en corriente de N<sub>2</sub> <sup>(82)</sup>.

El espectro de difracción de rayos X muestra que el K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> es amorfo. El momento magnético efectivo presenta un valor de 3,6-3,7 μB <sup>(58)</sup>, próximo el momento magnético de spin para 3 electrones desapareados, 3,87 μB, esperado para el Fe V.

El espectro infrarrojo pone en evidencia la estructura tetraédrica del ión FeO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, presenta dos bandas compuestas centradas en 800 y 335 cm<sup>-1</sup>, y dos bandas simples a 780 y 617 cm<sup>-1</sup> <sup>(84)</sup>.

### -Análisis

Se puede determinar la cantidad de Fe V por análisis de sus productos de dismutación <sup>(44,45)</sup>, el 66,66% del Fe V se transforma en Fe VI. Los métodos de volumetría de gases <sup>(56)</sup> permitirán determinar el Fe V sólo si tienen como impurezas compuestos de Fe III y monóxido de metales alcalinos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G.E. Stelil, "Specimene Becheriano" 1702.
- (2) L. Moeser, H. Borch, " Chem. Ber." 1909, 42, 4279.
- (3) R. Scholder, H.V. Bunsem, F. Kidervater, W. Zeiss.  
"Z. Anorg. Allg. Chem." 1955, 282, 268.
- (4) J.M. Schreyer, U.S. 2, 536, 703, 2-Enero-1951.
- (5) K.R. Murmen, P.R. Robinson, "Water Reseach" 1974, 8(8),  
543.
- (6) T.D. Waite, "Proc. A W W Annual Conf. 1978"  
98 th (pt 2), 33/4/1 - 33/4/14, 1979.
- (7) T. Schink, T.D. Waite, "Water Research" 1980, 14 (11), -  
1705.
- (8) Standar Oil Developement Co. U.S. 2455, 696, 7-12-1948.
- (9) Standar Oil Developement Co. Brit. 641, 261, 9-8-1950.
- (10) G.Peronne, "Chaleur et Ind." 1955, 354, 36.
- (11) E.G. Ferenko, O.I. Prokopalo "Kristallografiya" 1956, -  
1, 703.
- (12) E. Fremy "Comp. Rend." 1841, 12, 23.
- (13) E. Fremy, "Com. Rend!" 1842, 14, 442.
- (14) C.A.O. Rosell "J. Am. Chem. Soc." 1895, 17, 760.



- (15) T. Wallace, A. Fleck, "J. Chem. Soc." 1921, 119, 1854.
- (16) L. Losana, "Gazz. Chim. Ital." 1925, 55, 468.
- (17) Poggendorff, "Sitzber Akad. Berlin" 1841, 263, 312.
- (18) F. Haber, "Z. Electrochem" 1900, 7, 215.
- (19) W. Pick "Z. Electrochem" 1901, 7, 713.
- (20) G. Grube, H. Gmeling, "Z. Electrochem." 1920, 26, 153.
- (21) J. Tousek, "Collection Czech. Chem. Comun." 1962, 27, -  
908.
- (22) H. Rose, "Pogg. Ann." 1843, 59, 315.  
"Chem. Zeutr." 1843, 555.
- (23) C.L. Bloxam, "Chem. News" 1886, 54, 43.  
"Ber." 1886, 19, 742.
- (24) X. Theisse, "Comp. Rend." 1935, 201, 1135.
- (25) J.M. Schereyer, L.T. Ockerman, G.W. Thompson.  
"Anal. Chem." 1950, 22, 691.
- (26) G.W. Thompson, L.T. Ockerman, J.M. Schereyer.  
"J. Am. Chem. Soc." 1951, 73, 1379.  
"Inorganic Syntheses" Vol. IV, McGraw-Hill, Inc., New -  
York 1953, 164.
- (27) L.T. Ockerman, J.M. Schreyer, "J. Am. Chem. Soc." 1951,  
73, 5478.

- (28) I.G. Kokarovtseva, I.N. Belyaev, L.V.Semenyakova.  
"Russ. Chem. Rev." 1972, 41(11), 929.
- (29) R. Scholder, "Angew. Chem." 1954, 66, 461.
- (30) R. Scholder, F. Kindervater, W. Zeiss, "Z. Anorg. Allg. Chem." 1956, 283, 338.
- (31) N. Beraud, C. Duval, "Comp. Rend." 1963.
- (32) J.M.Schreyer, L.T. Ockerman, "Anal. Chem." 1951, 23, -  
1312.
- (33) W.F. Wagner, J.R. Gump y E.N. Hart, "Anal-chem" 1952, -  
24, 1497.
- (34) E. Torikai, Y. Kawami, "Bunsekikadaku" 1964, 13, 55.
- (35) J.R. Molls, W.C. Smith, USP. 768090 (agosto 1956) C.A.  
50-173579 (1956)
- (36) M. Wrouska, "Roczm. Chem." 1962, 36, 798.
- (37) M. Wrouska "Bull. Ac d. Polon. Sci., Ser. Sci. Chem.,  
Geol. et Geographi", 1959, 7, 137.
- (38) B. Jezowska-Trzebwtowska, M. Wrouska.  
"Bull. Acad. Polon. Sci., Class III", 1957, 5, 659.
- (39) J. Veprek-Siska, V. Ettel, "Chem. a Ind." 1967, 13, 548.
- (40) W.M. Latimer, "Oxydation Potentials" 2° ed., Prentice -  
Hall, New York.
- (41) J.M. Schreyer, "Chem. Analyst" 1955, 44, 21.

- (42) J.M. Schreyer, G.M. Thompson, L.T. Ockerman, "Anal. - Chem." 1950, 22, 1429.
- (43) J.M. Schreyer, G.M. Thompson, "Anal. Chem." 195), 22, - 691.
- (44) J.T. Riley, "Univ. Microfilms. Ann Arbor, Mich., Order n° 69-17, 539.  
"Diss. Abstr. Int. B" 1969, 30(4), 1547.
- (45) V.B. Helfrich, K. Lang, " Z.. Anorg.. Allg. Chem." 1950, 263, 169.
- (46) P. Tarté, G. Nizet, Spectrochim. Acta." 1964, 20, 503.
- (47) A. Carrington, D. Shonland, "J. Chem. Soc." 1957, 659.
- (48) M. Wolfsbor, L. Helmholtz, "J. Chem. Phys." 1952, 20, - 837.
- (49) A. Carrington, O.I.E. Ingran, D. Shonland, M.C.R. Symon, "J. Chem. Soc." 1956, 47 .
- (50) A. Carrington, O.I.E. Ingran, K.A.K. Lott, D. Shonland. "Procd. Roy. Soc." 196), 254, 101.
- (51) R.J. Audette, J.W. Quail, "Inorg. Chem." 1972, 11(8), - 1904.
- (52) U. Shimony, J.M. Kundren, "Phys. Rev." 1966, 144, 361.
- (53) G.K. Werthein, R.H. Herber, "J. Chem. Phys." 1962, 36, - 2497.
- (54) Z. Valtr, J. Tousek, A. Tousekova. "Chem. Rev." 1957, 11, 30.

- (55) M. Erchak, J. Fankuchen, R. Ward, "J. Am. Chem. Soc.", 1946, 68, 2085.
- (56) K. Wahl, W. Klewm, G. Wehrmeyer, "Z. anorg. allgen. Chem.", 1956, 285, 322.
- (57) R. Scholder, "Z. Electrochem." 1953, 56, 879.
- (58) E.G. Ferencko, O.I. Prokopalo, "Kristallografiya", 1956, 1, 520.
- (59) P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan, "J. Chem. Phys.", -  
1966, 45, 2466.
- (60) J.B. MacChesney, J F Potter, R.C. Sher od, H.J. Williams.  
"J. Chem. Phys." 1965, 43, 3317.
- (61) U. Shimony, J.M. Kundsén, "Phys. Rev." 1966, 144, 344.
- (62) J.B. Macchesney, R.C. Sher wood, J.F. Potter, "J. Chem. Phys." 1965, -  
43, 1907.
- (63) H.J. VanHok, "J. Phys. Chem." 1964, 68, 3786.
- (64) T. Ichida, "J. Solid. State Chem." 1973, 7, 308.
- (65) R. Scholder, H.V. Bunsen, N. Zeiss, "Z. Anorg. Allgen. Chem." 1956, -  
283, 330.
- (66) P.K. Gallagher, "Inorg. Chem." 1965, 4, 965.
- (67) C. Brisi, "An. Chim. (Rome)" 1961, 51, 1355.
- (68) H. Watanabe, "J. Phys. Soc. Japan" 1957, 12, 515.
- (69) N.N. Malinofsky, H. Keadsy, "J. Am. Chem. Soc." 1954, 76, 3090.

- (70) O.I. Prokopalo, E.G. Fresenko, "Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz." - 1958, 22, 1488.
- (71) I.N. Belyaev, E.G. Fresenko, V.S. Filip'ev, I.G. Korotseva, "Kroistallografiya" 1969. 14, 908.
- (72) J.T. Last, "Phys. Rev." 1957, 105(6), 1740.
- (73) M. Couzi, P.V. Huong, "A n. Chim. " 1974, 9, 19.
- (74) L.R. Walker, G.K. Werthein, V. Jaccarino, "Phys. Rev. Letters" 1961, 6, 98.
- (75) P.K. Gallagher, J.B. Macchesney, D.N.E. Buchanan, "J. Chem. Phys." - 1964, 41, 2429.
- (76) R. Scholder, "Bull. Soc. Chim. France", 1965, 4, 1113.
- (77) S. Mori, "J. Am. Ceram. Soc." 1965, 48, 165.
- (78) A.C. Fraker, "J. Phys. Chem." 1965, 69, 4395.
- (79) G. Shirane, D.E. Cox, S.L. Ruby, "Phys. Rev." 1962, 125, 1158.
- (80) T.B. Temple, G.W. Thickett, "Aust. J. Chem" 1973, 26, 1137.
- (81) F. Gonzalez-Vilchez, W.I. Griffith, "J. Chem. Soc. Dalton" 1972, - 1416.

CAPITULO I



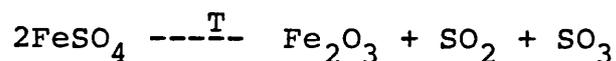
## I.1 INTRODUCCION

Como ya hemos indicado en la primera parte de esta memoria nos hemos propuesto estudiar la posible reacción en estado sólido entre el  $\text{FeSO}_4$  y el peróxido de bario, con objeto de identificar los productos de reacción y obtener información acerca de la cinética a través de la que transcurre la reacción.

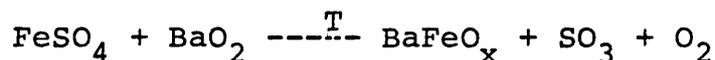
La búsqueda en la literatura de antecedentes acerca de la reacción objeto de nuestro interés, ha sido infructuosa, no habiéndose encontrado ningún tipo de información acerca de esta reacción. Asimismo, tampoco hemos encontrado información acerca de reacciones semejantes.

Así pues nos hemos planteado previamente algunos esquemas de reacción, de los que más aceptables, en principio pueden ser los siguientes:

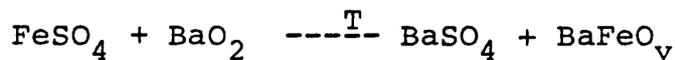
a) Descomposición de los reactivos, sin reacción entre ellos.



b) Interacción entre los reactantes que lleva a la formación de un óxido mixto BaFe con desprendimiento de  $\text{SO}_3$ .



c) Reacción entre el  $\text{BaO}_2$  y el  $\text{FeSO}_4$  con formación de un óxido mixto Ba - Fe, con desprendimiento de  $\text{SO}_3$ , que queda como  $\text{BaSO}_4$ .



Los esquemas propuestos implican el desprendimiento - de distintas cantidades de gas en cada uno de los esquemas, - por lo que hemos decidido usar como técnica principal para abordar el estudio de nuestro sistema el Análisis Térmico, en sus modalidades de Análisis Termogravimétrico, directo y derivado, y Análisis Térmico Diferencial.

#### I.1.1 METODO DE TRABAJO

En la investigación del comportamiento del sistema  $\text{FeSO}_4/\text{BaO}_2$  hemos seguido el siguiente método de trabajo:

a) Preparación de mezclas  $\text{BaO}_2/\text{FeSO}_4$  con reacciones Ba/Fe comprendidas entre 0,5 y 4.

b) Análisis térmico de las muestras preparadas optimizando las condiciones experimentales a las que debere~~m~~os trabajar.

c) Identificación de los productos gaseosos y sólidos mediante técnicas químicas (análisis cualitativo y cuantitativo), y físicas (difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, ultravioleta-visible, medidas magnéticas, etc.).

d) Análisis cinético de la reacción.

#### I.1.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se han preparado muestras mezclando sulfato ferroso anhidro y peróxido de bario con distintas relaciones - Ba/Fe.

N° muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ba/Fe	0,5	1	1,5	1,75	1,90	2	2,5	3	3,5	4

Para la preparación de las muestras se ha seguido el siguiente procedimiento: Los reactivos, exactamente pesados, son molidos y homogeneizados en un Fritch-Pulverisette durante cuarenta minutos, empleando como medio dispersante acetona R.A. Posteriormente se secan en un horno tubular a 150°C en corriente de nitrógeno seco. Las muestras se guardan en frascos cerrados y se almacenan en un desecador con cloruro de calcio anhidro.

## I.2 ANALISIS TERMICO

### I.2.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Hemos realizado un gran número de experiencias preliminares de AT de nuestras muestras, que nos han permitido determinar las condiciones operativas que permiten obtener termogramas con el maximo de resolución entre los diferentes procesos que tienen lugar durante el calentamiento y con la maxima precisión en las medidas cuantitativas de variación de peso. Finalmente hemos realizado el AT de las muestras en las siguientes condiciones experimentales: Velocidad de calentamiento constante 2,5°C/min, masa de muestra 100 mgr., crisoles cilíndricos de alúmina, atmósfera dinámica de nitrógeno seco, empleándose como referencia para el ATD alúmina calcinada.

En los ensayos realizados en atmósfera dinámica de aire se observa que la unica diferencia existente con los resultados obtenidos en nitrógeno es un aumento de peso, acompañado de un peso exotérmico en el ATD, tal y como se pone de manifiesto en las figuras I.1 y I.2, y que se interpreta como una oxidación del sulfato ferroso con fijación de oxígeno atmosférico y formación de oxosulfato de  $\text{Fe}_{\text{III}}$  (1)

FIG. I.1

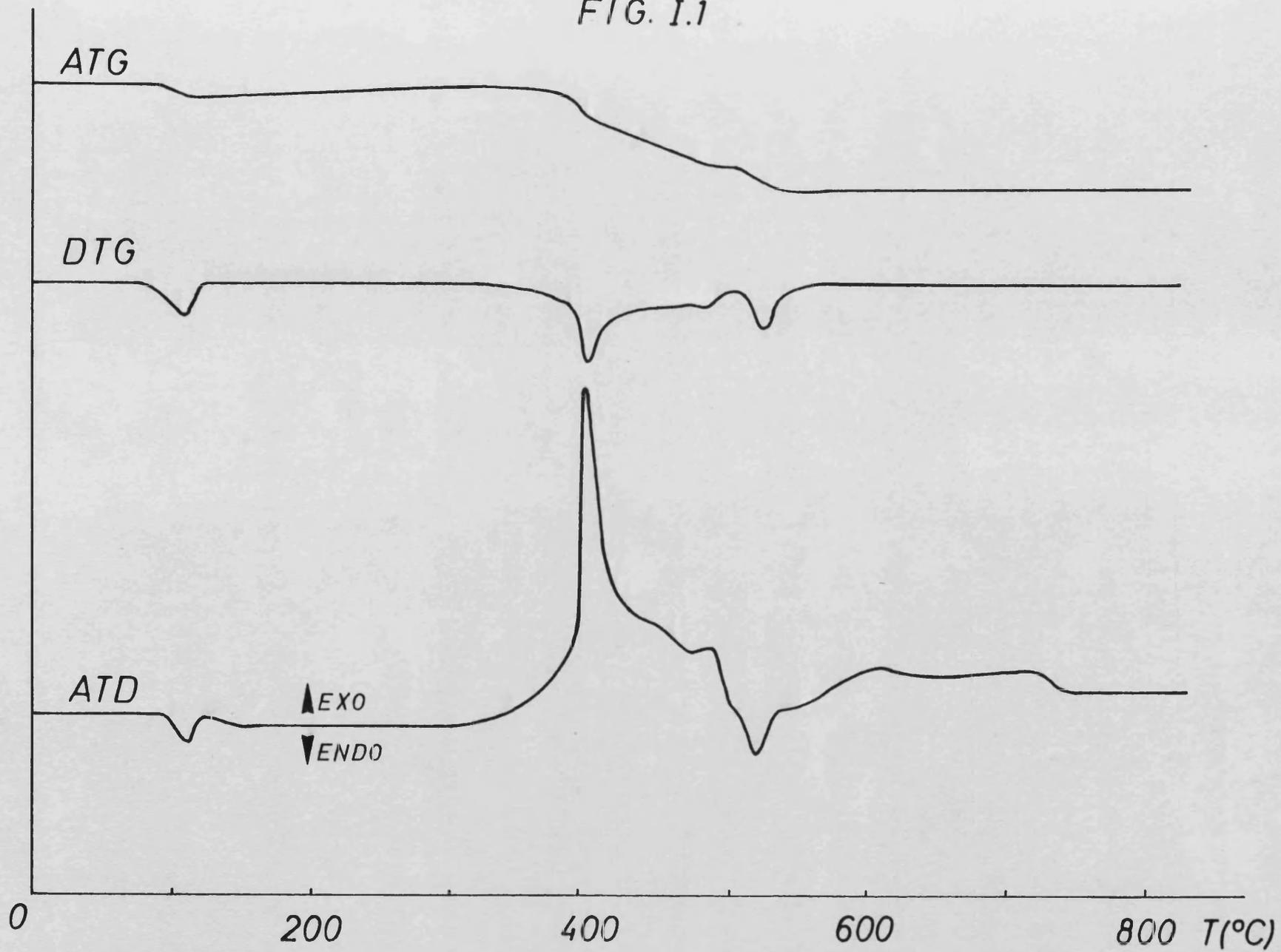
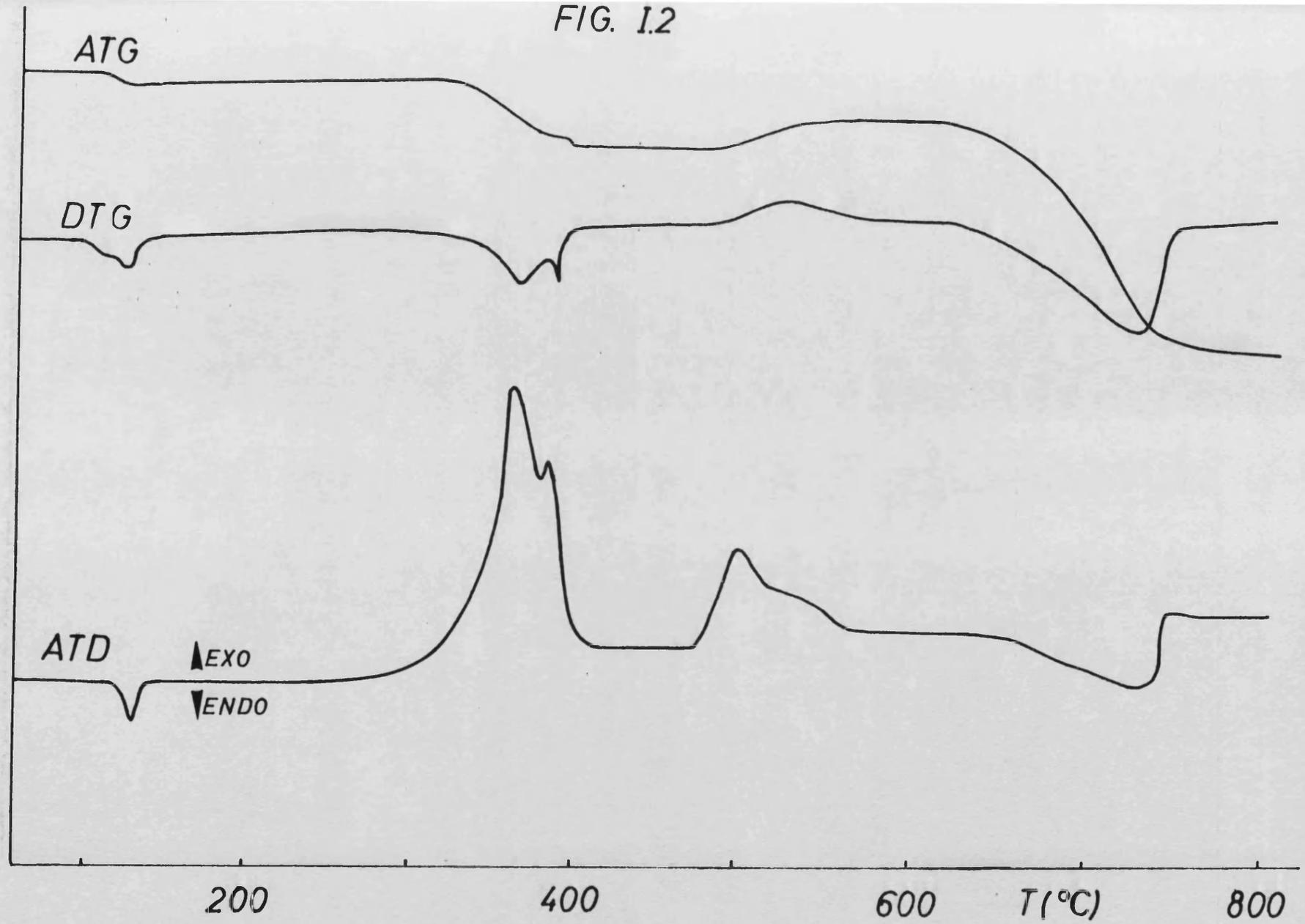


FIG. 1.2



### I.2.2 -SULFATO FERROSO ANHIDRO.

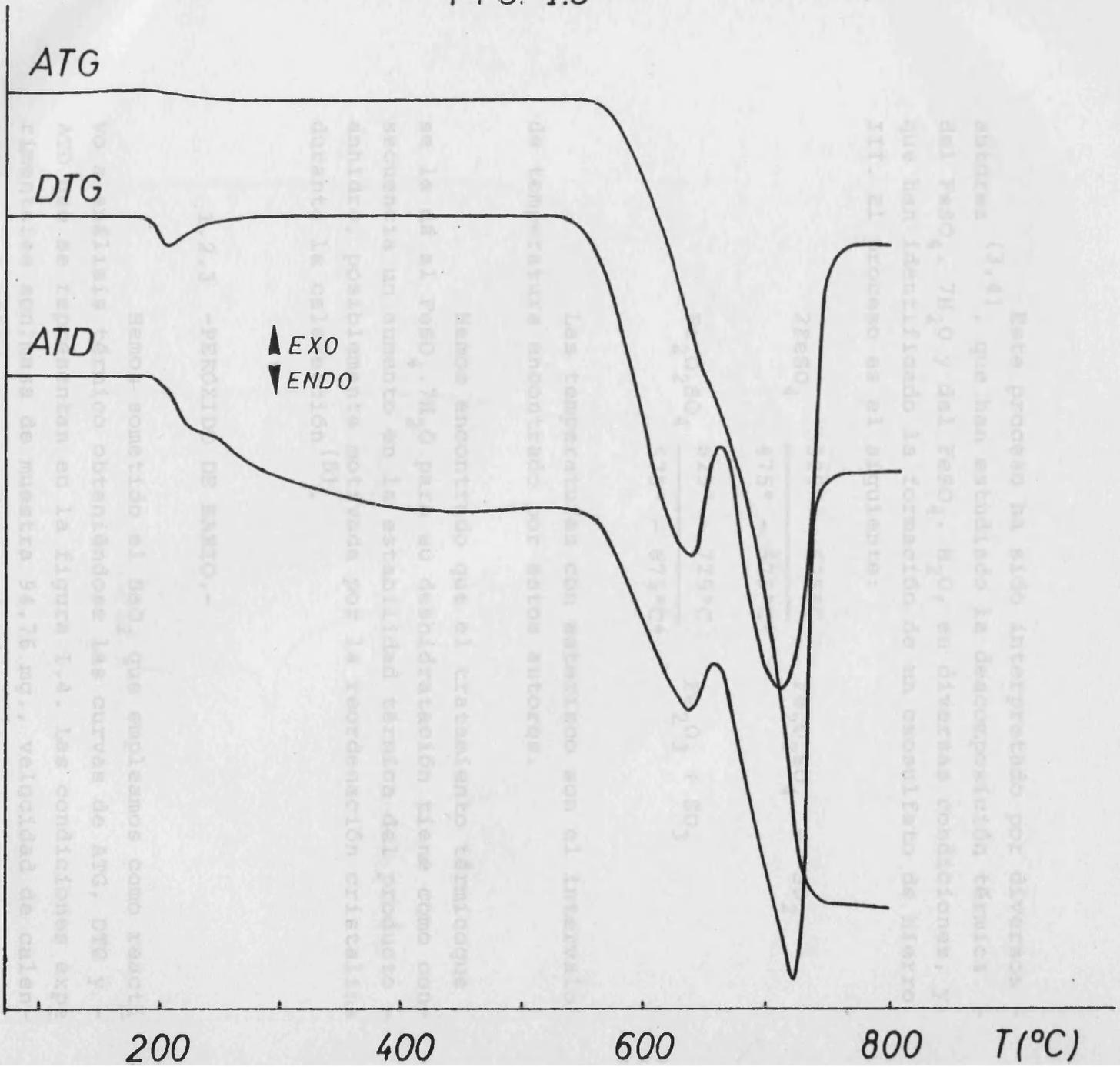
La preparación del sulfato ferroso anhidro, se realiza deshidratando  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Panreac R.A. La deshidratación se realiza en condiciones ligeramente diferentes a las descritas en la bibliografía<sup>(1)</sup>. El proceso tiene lugar en la mufla de un horno tubular, en corriente de  $\text{CO}_2$  seco, manteniendo la temperatura a  $450^\circ\text{C}$  durante una hora. La elevación de la temperatura desde el ambiente hasta  $100^\circ\text{C}$  se realizó muy lentamente, con objeto de eliminar las primeras moléculas de agua de hidratación a temperatura inferior a la de fusión del heptehidrato,  $64^\circ\text{C}$ .<sup>(1)</sup>

El producto resultante es un polvo fino, de color blanquecino muy higroscópico. La determinación del contenido en hierro, gravimétricamente<sup>(2)</sup>, da un contenido en hierro del 36,5%, media de 3 determinaciones, mientras que el calculado para el  $\text{FeSO}_4$  es del 36,78%.

Se ha realizado el AT del sulfato ferroso anhidro que hemos empleado en la preparación de nuestras muestras, en las mismas condiciones que estas, obteniéndose las curvas que se muestran en la figura I.3.

La descomposición tiene lugar en dos etapas, tal como ponen de manifiesto la presencia de dos picos en el DTG, y en el ATD, endotérmicos, con los máximos a  $625^\circ\text{C}$  y  $715^\circ\text{C}$ .

FIG. 1.3



Este proceso ha sido interpretado por diversos autores (3,4), que han estudiado la descomposición térmica del  $BaO_2 \cdot 7H_2O$  y del  $BaO_2 \cdot H_2O$  en diversas condiciones, y que han identificado la formación de un oxosulfato de bario III. El proceso es el siguiente:

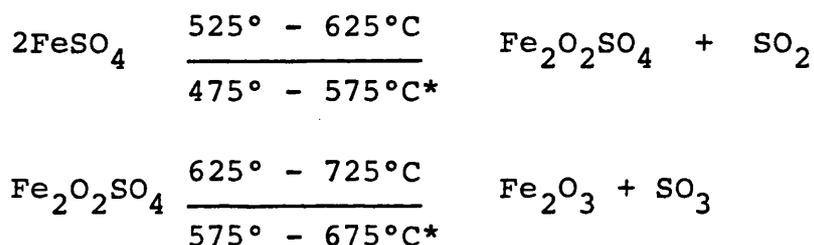
Las temperaturas con respecto son el intervalo de temperatura encontrado por estos autores.

Hemos encontrado que el cruceamiento térmico que se le da al peso,  $7H_2O$  por su deshidratación tiene como consecuencia un aumento en la estabilidad térmica del producto anhidro, posiblemente motivada por la reordenación cristalina durante la deshidratación (5).

Hemos sometido el  $BaO_2$  que empleamos como reactivo a varios análisis obteniéndose las curvas de ATG, DTG y ATD que se reproducen en la figura 1.3. Las condiciones experimentales utilizadas en la muestra 94,76 mg., velocidad de calentamiento  $6,25^\circ C/min.$ , atmósfera diluida de nitrógeno y altura de calcinación como referencia. El análisis de las curvas obtenidas pone de manifiesto que la descomposición del  $BaO_2$  tiene lugar en estas condiciones entre  $550^\circ C$  y  $870^\circ C$ , presentando



Este proceso ha sido interpretado por diversos autores (3,4), que han estudiado la descomposición térmica del  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y del  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en diversas condiciones, y que han identificado la formación de un oxosulfato de hierro III. El proceso es el siguiente:



Las temperaturas con asterisco son el intervalo de temperatura encontrado por estos autores.

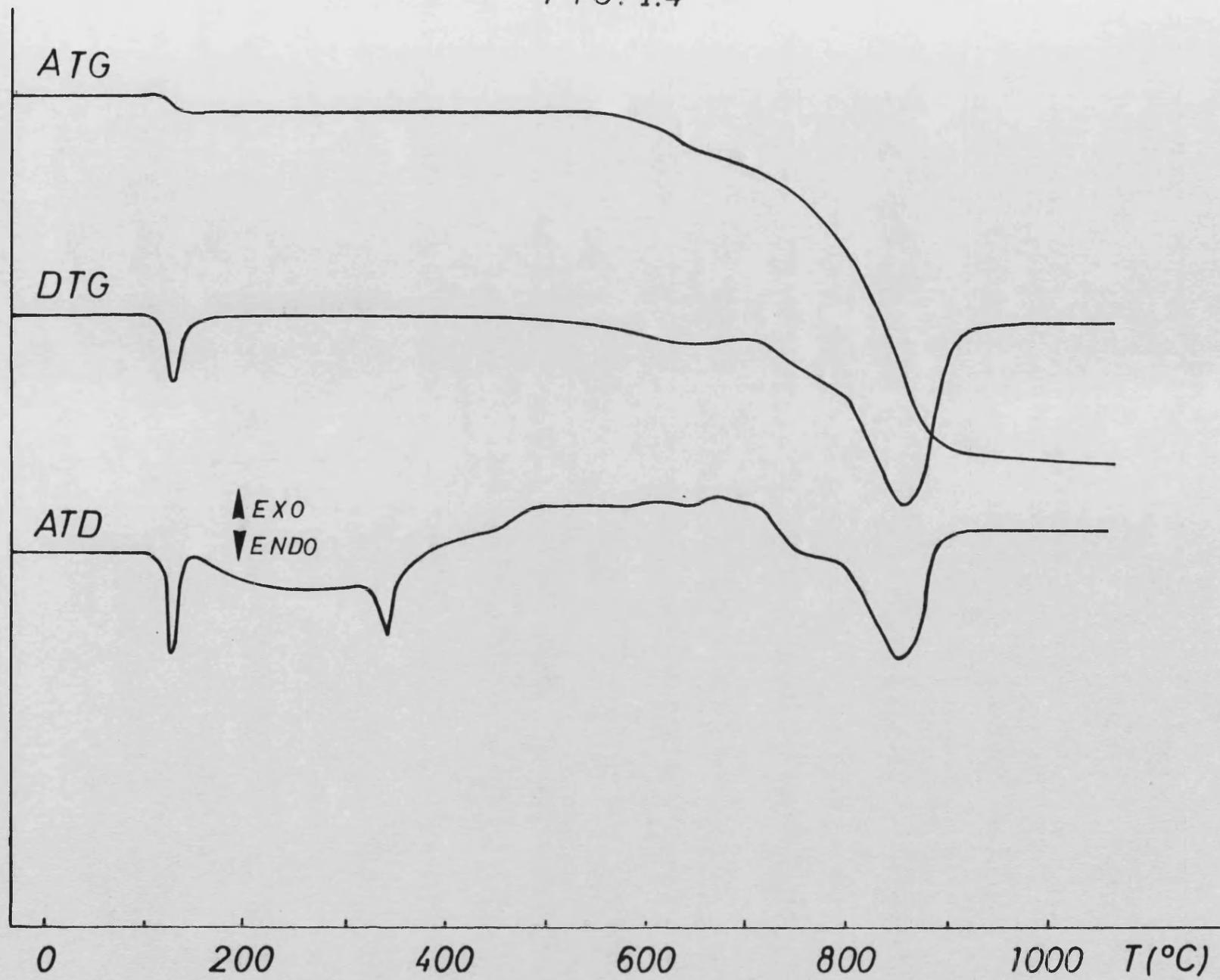
Hemos encontrado que el tratamiento térmico que se le dá al  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para su deshidratación tiene como consecuencia un aumento en la estabilidad térmica del producto anhidro, posiblemente motivada por la reordenación cristalina durante la calefacción (5).

### I.2.3 -PERÓXIDO DE BARIO.-

Hemos sometido el  $\text{BaO}_2$  que empleamos como reactivo a análisis térmico obteniéndose las curvas de ATG, DTG y -ATD que se representan en la figura I.4. Las condiciones experimentales son: masa de muestra 94.76 mg., velocidad de calentamiento  $6,25^\circ\text{C}/\text{min.}$ , atmósfera dinámica de nitrógeno y alumina calcinada como referencia. El análisis de las curvas obtenidas pone de manifiesto que la descomposición del  $\text{BaO}_2$  tiene lugar en estas condiciones entre  $560^\circ\text{C}$  y  $870^\circ\text{C}$ , presentando -



FIG. 1.4



tres etapas puestas de manifiesto en las curvas de DTG y de ATD que presentan hombros a 651°C y 765°C, y un pico intenso a 819°C todos ellos dentro de un proceso indotérmico.

Los datos encontrados en la literatura acerca de la descomposición térmica del  $BaO_2$ <sup>(6)</sup>, indican la existencia de un pico endotérmico en el ATD a 790°C. En este mismo trabajo se pone de manifiesto la formación de disoluciones sólidas entre el BaO formado por descomposición térmica del peróxido, y el  $BaO_2$  que queda sin descomponer en un instante dado. Estas disoluciones sólidas, que descomponen a presiones parciales de  $O_2$  diferentes, pueden explicar las diferentes etapas observadas en la descomposición.

#### I.2.4 DESCRIPCIÓN DE LAS CURVAS DE A.T. DE LAS MUESTRAS.-

En la figura I.5 se presentan las curvas de ATG de las distintas muestras estudiadas, en ella se observa la existencia de dos grupos. En primer lugar el grupo formado por los termogramas de las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 6, en los que va disminuyendo la complejidad de la curva conforme aumenta la relación Ba/Fe, y un segundo grupo que incluye las muestras 7, 8, 9 y 10, en el que aumenta el número de procesos al aumentar la relación Ba/Fe.

Las Curvas de análisis térmico de las muestras estudiadas se muestran en las figuras siguientes:

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Figura	I.6	I.7	I.8	I.9	I.10	I.11	I.12	I.13	I.14	I.15

FIG. I.5

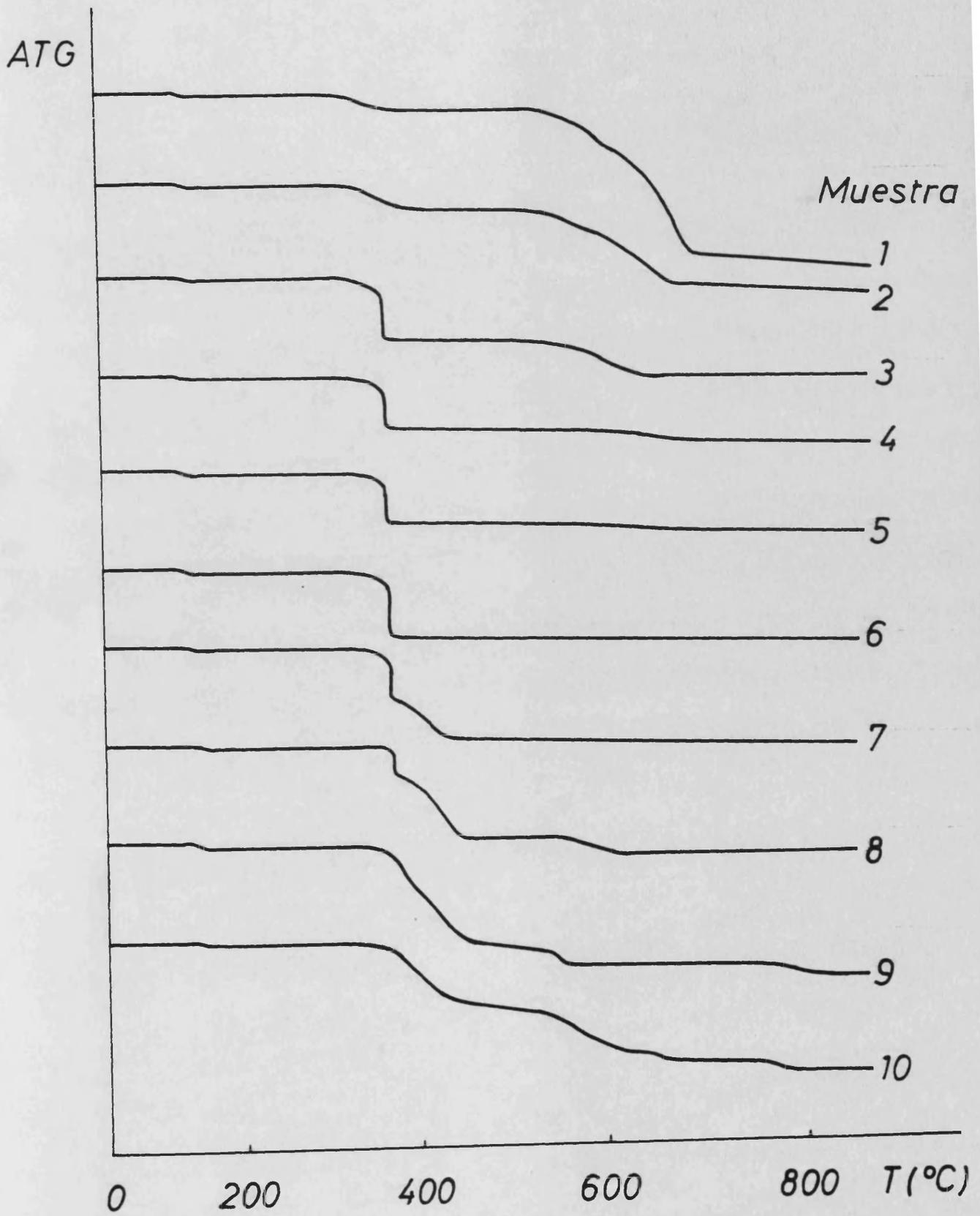
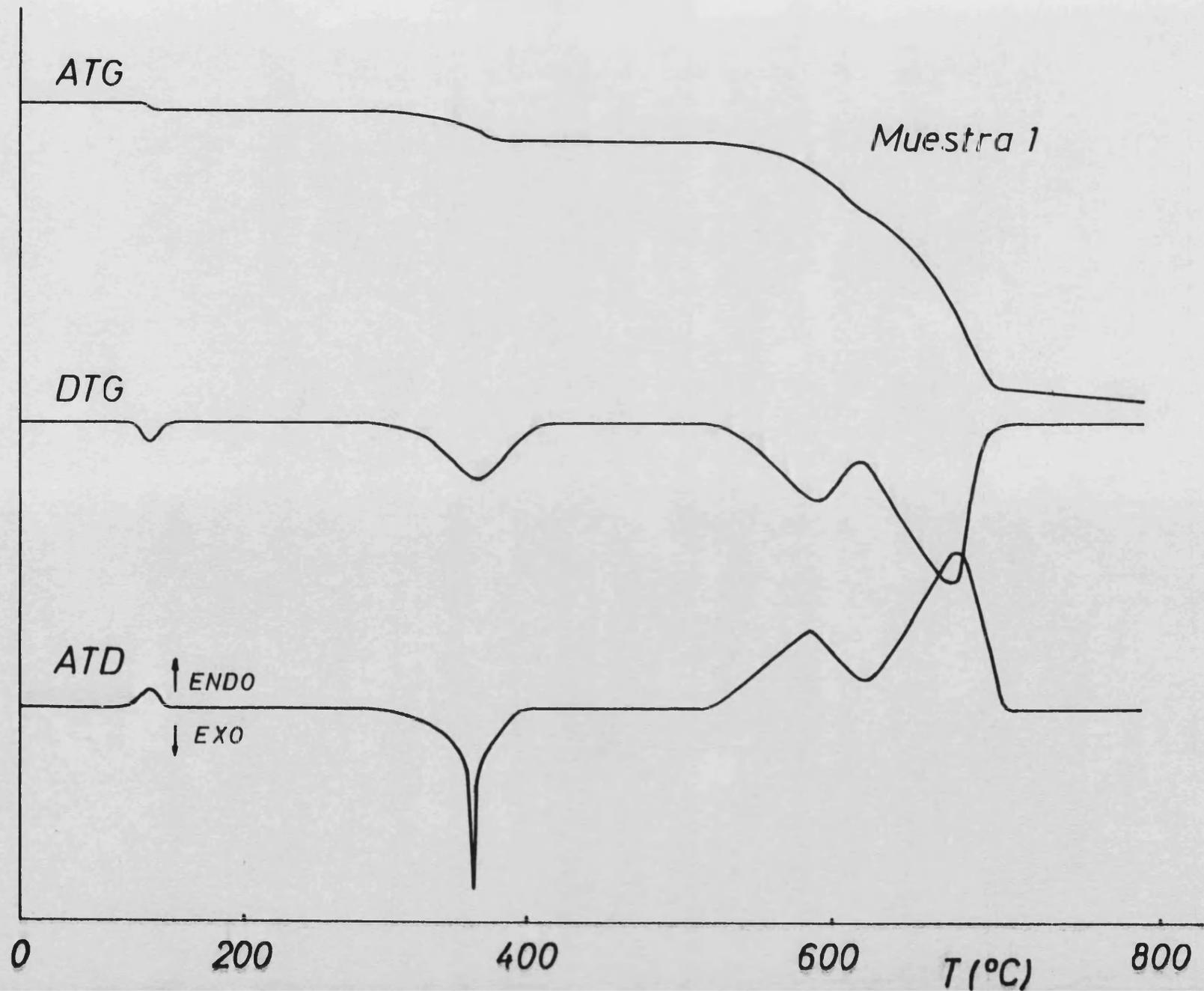


FIG. I.6



MFIG. I.7

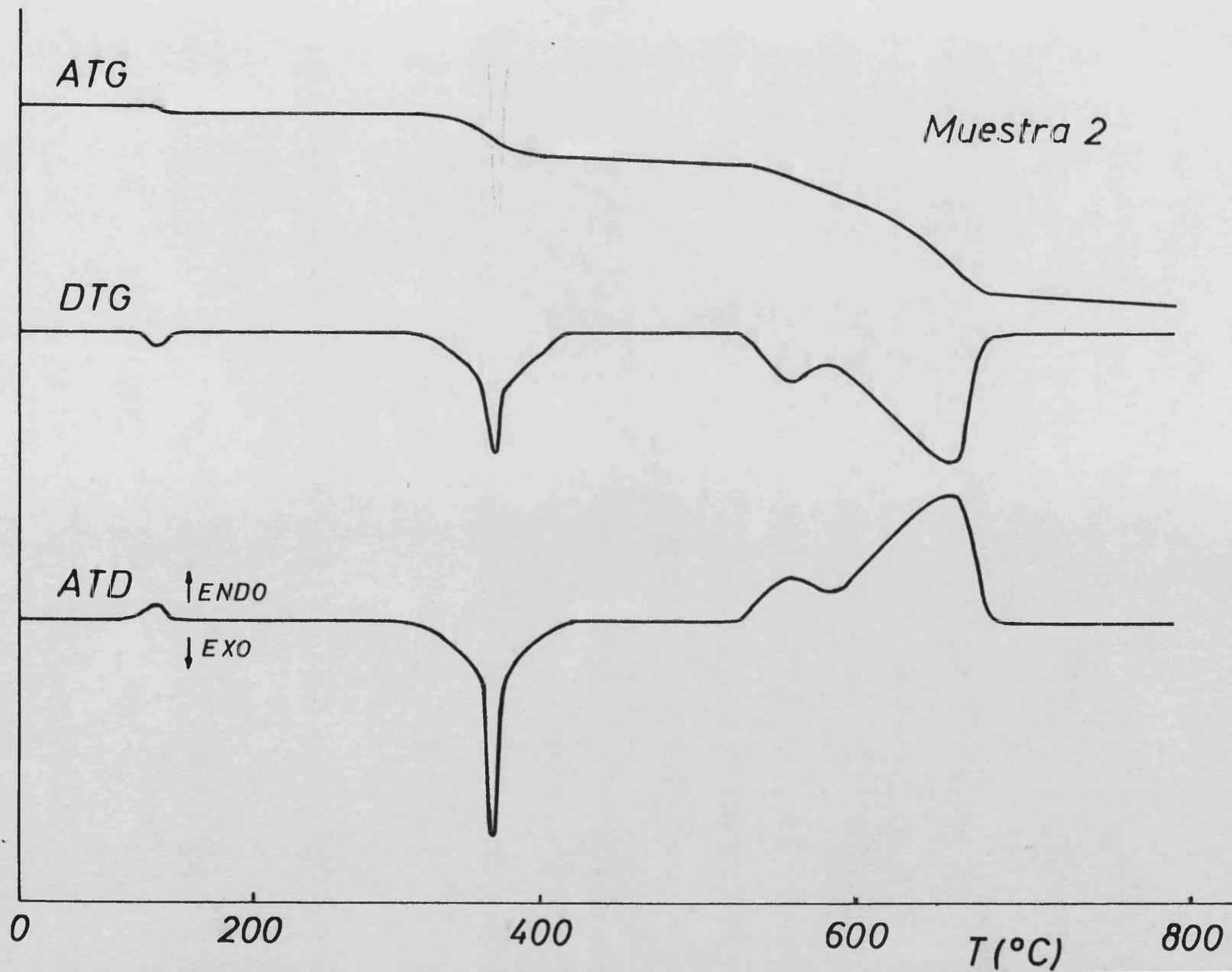


FIG. 1.8

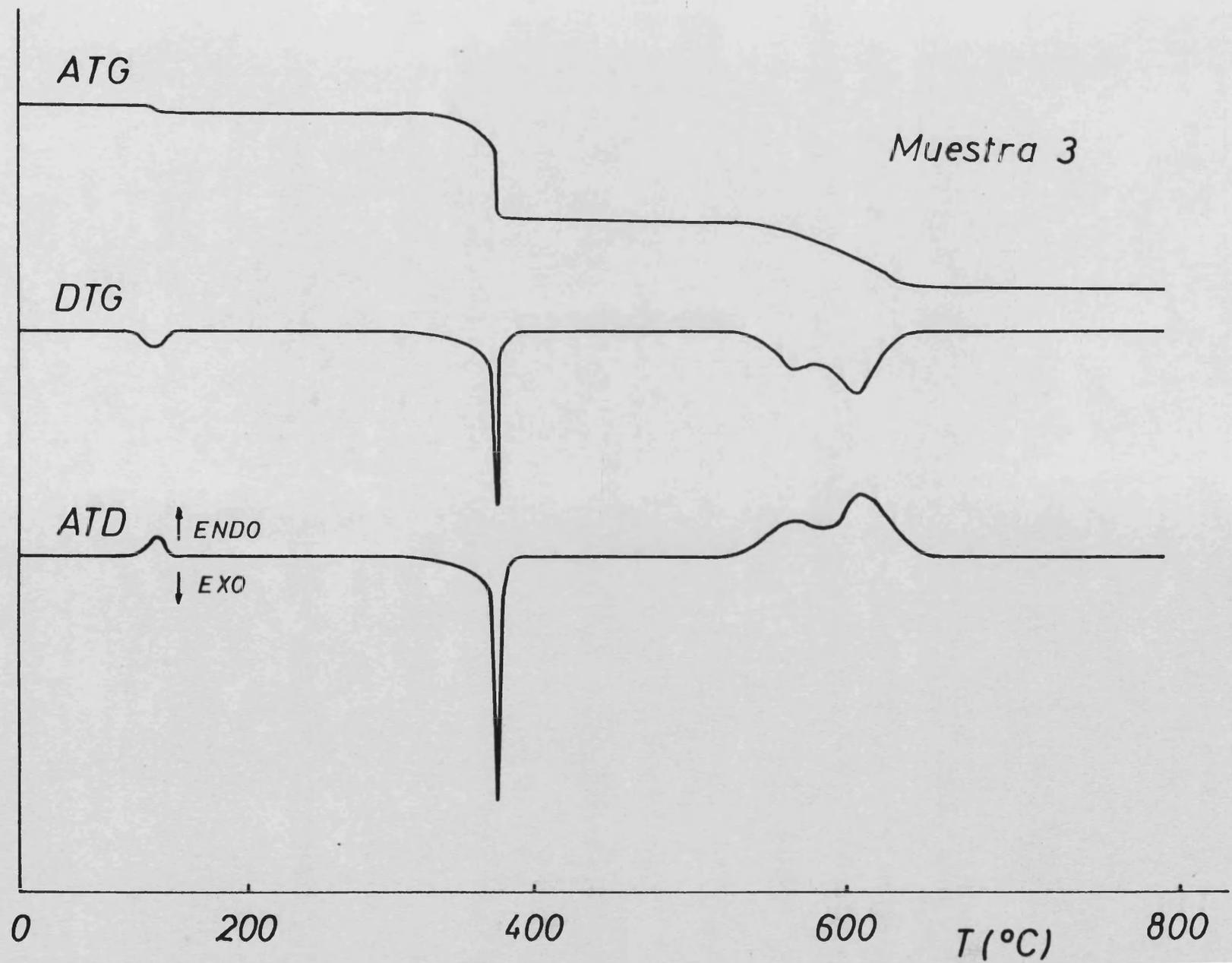


FIG. 1.9

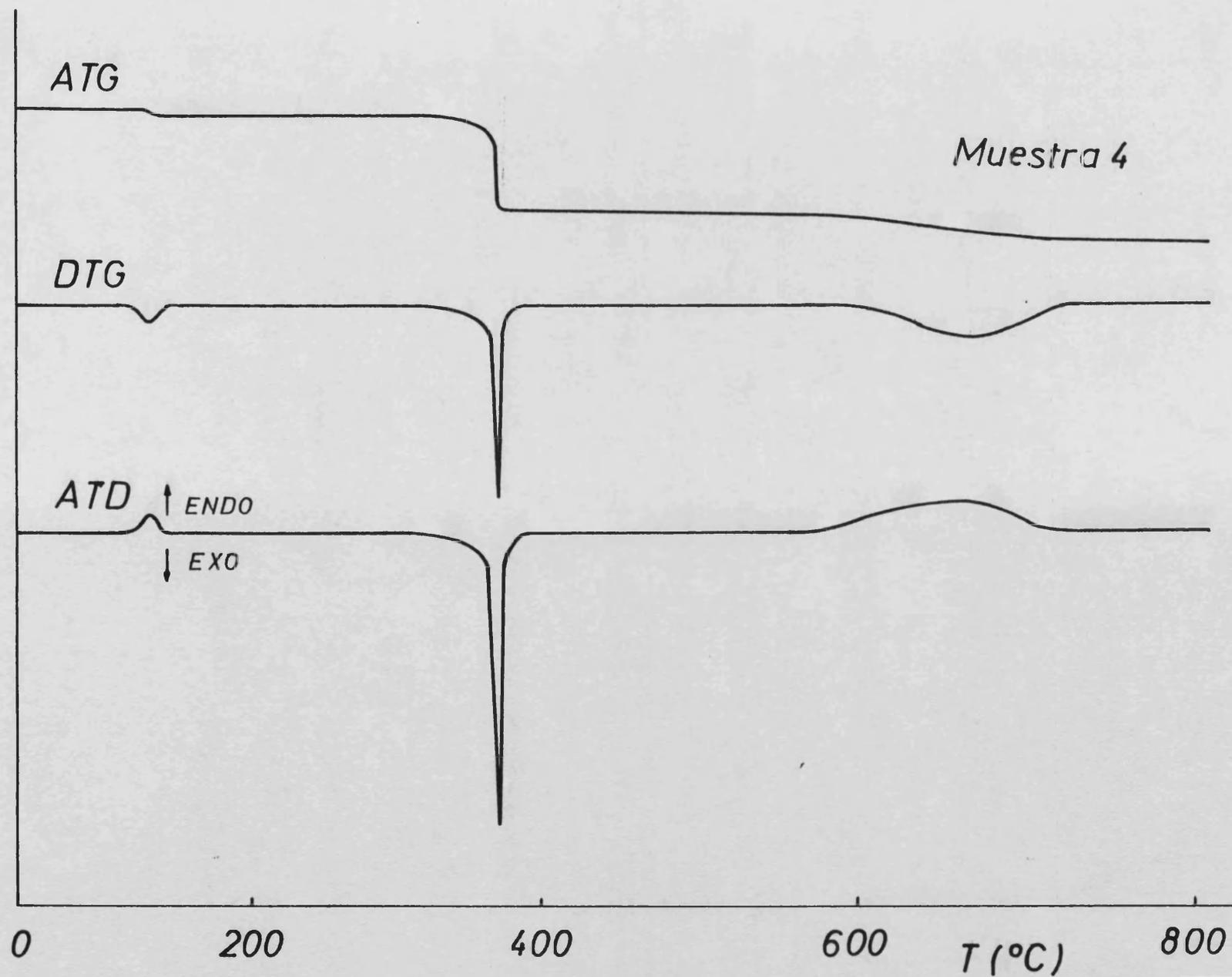


FIG. I.10

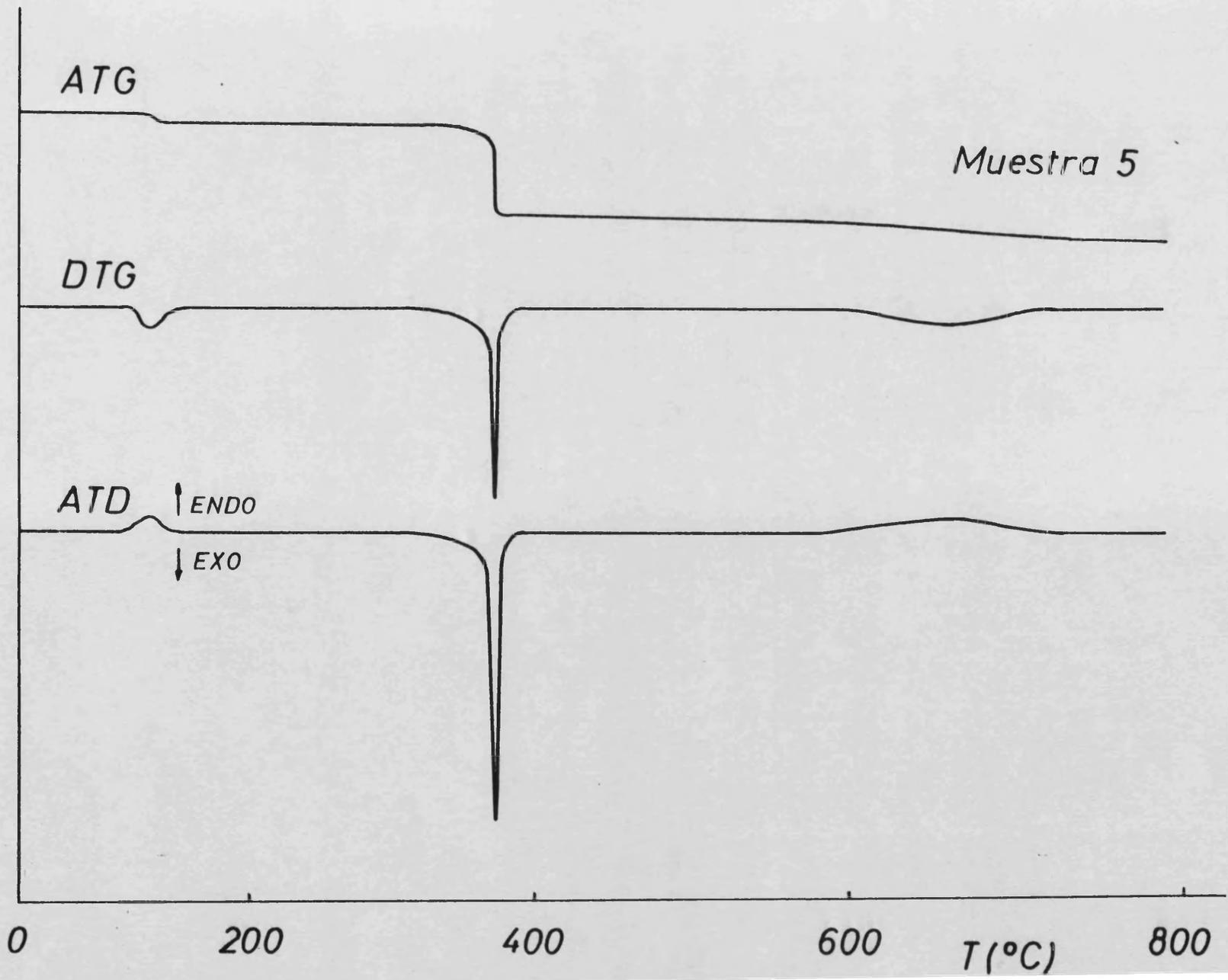


FIG. I.11

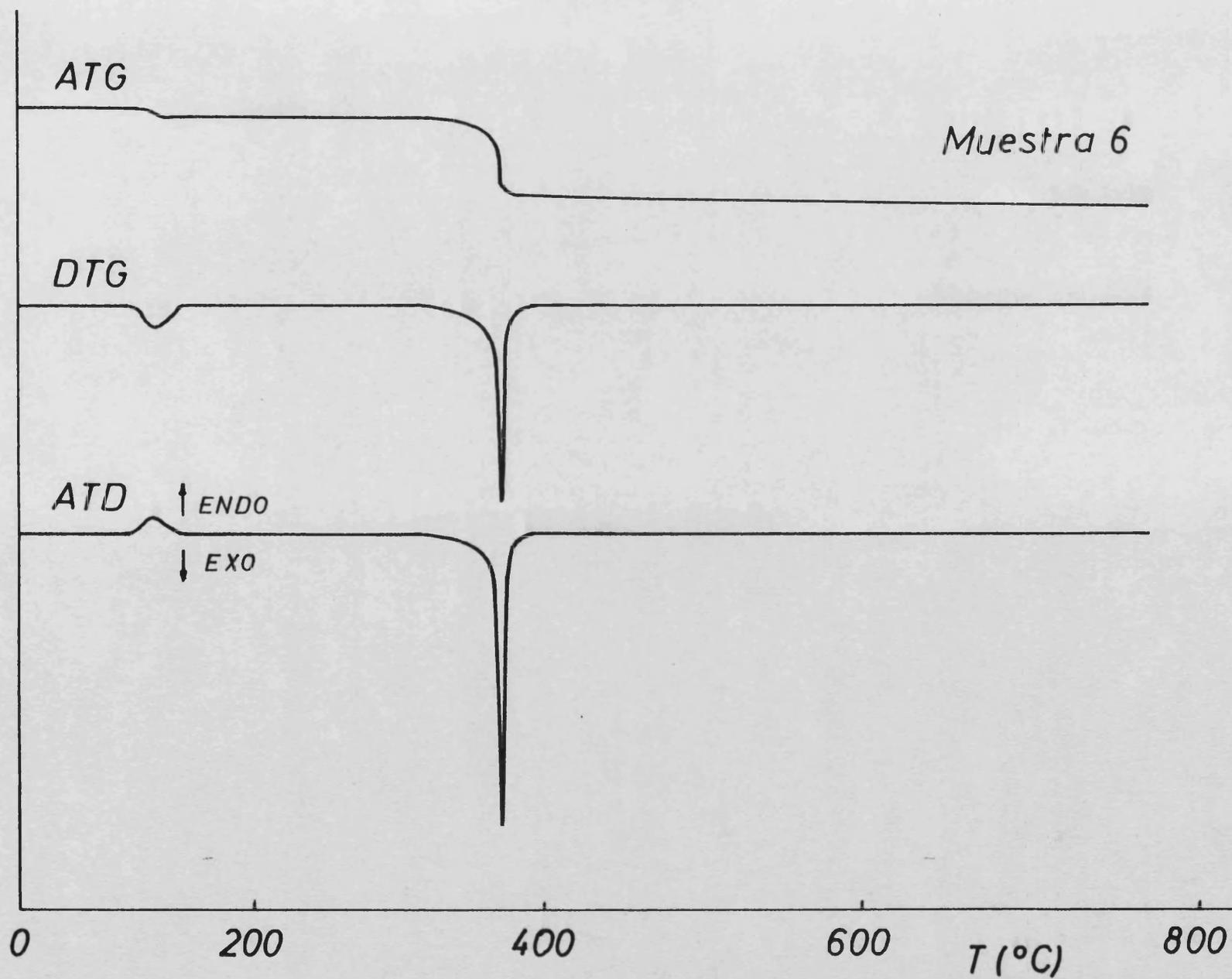


FIG. I.12

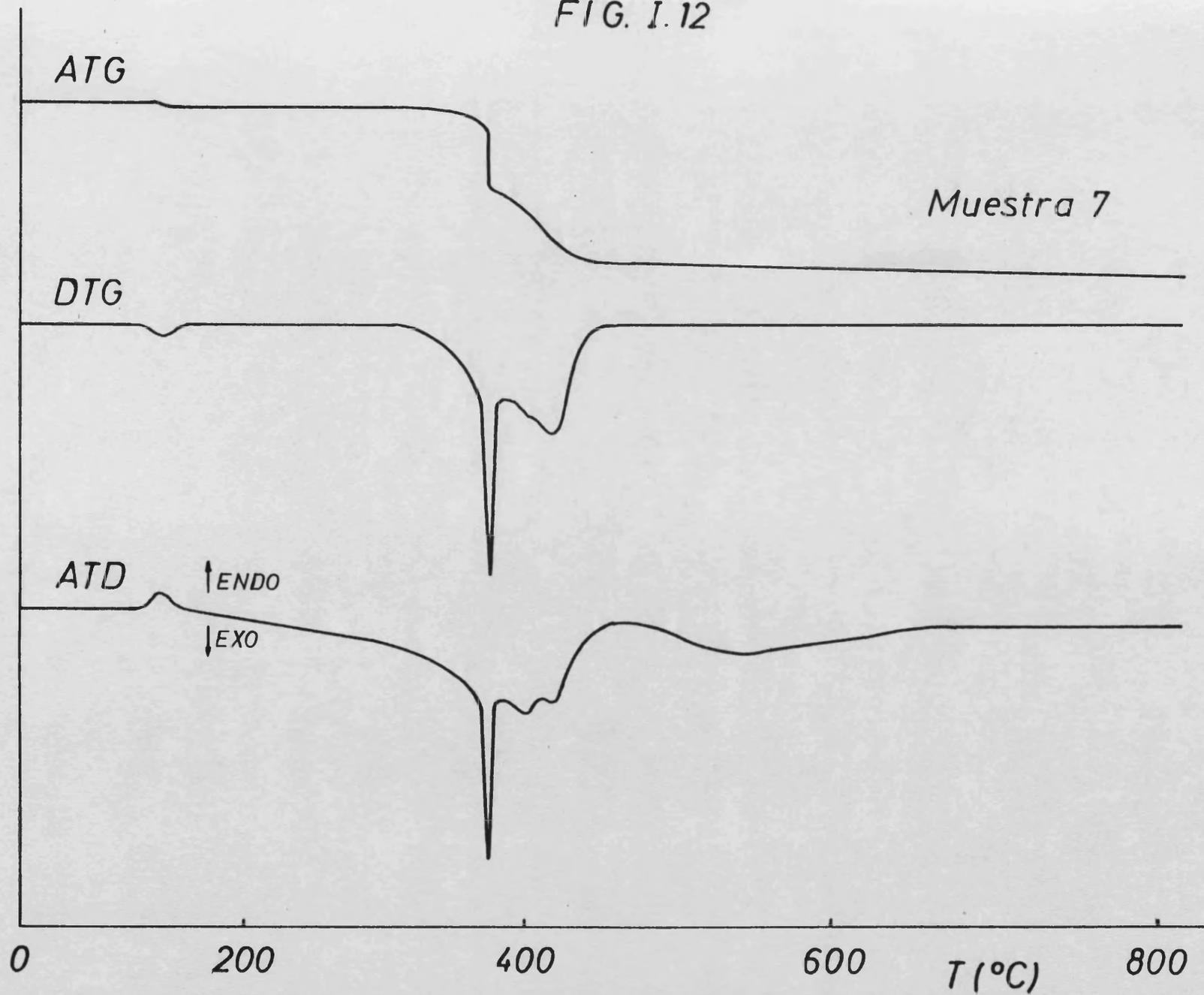


FIG. 1.13

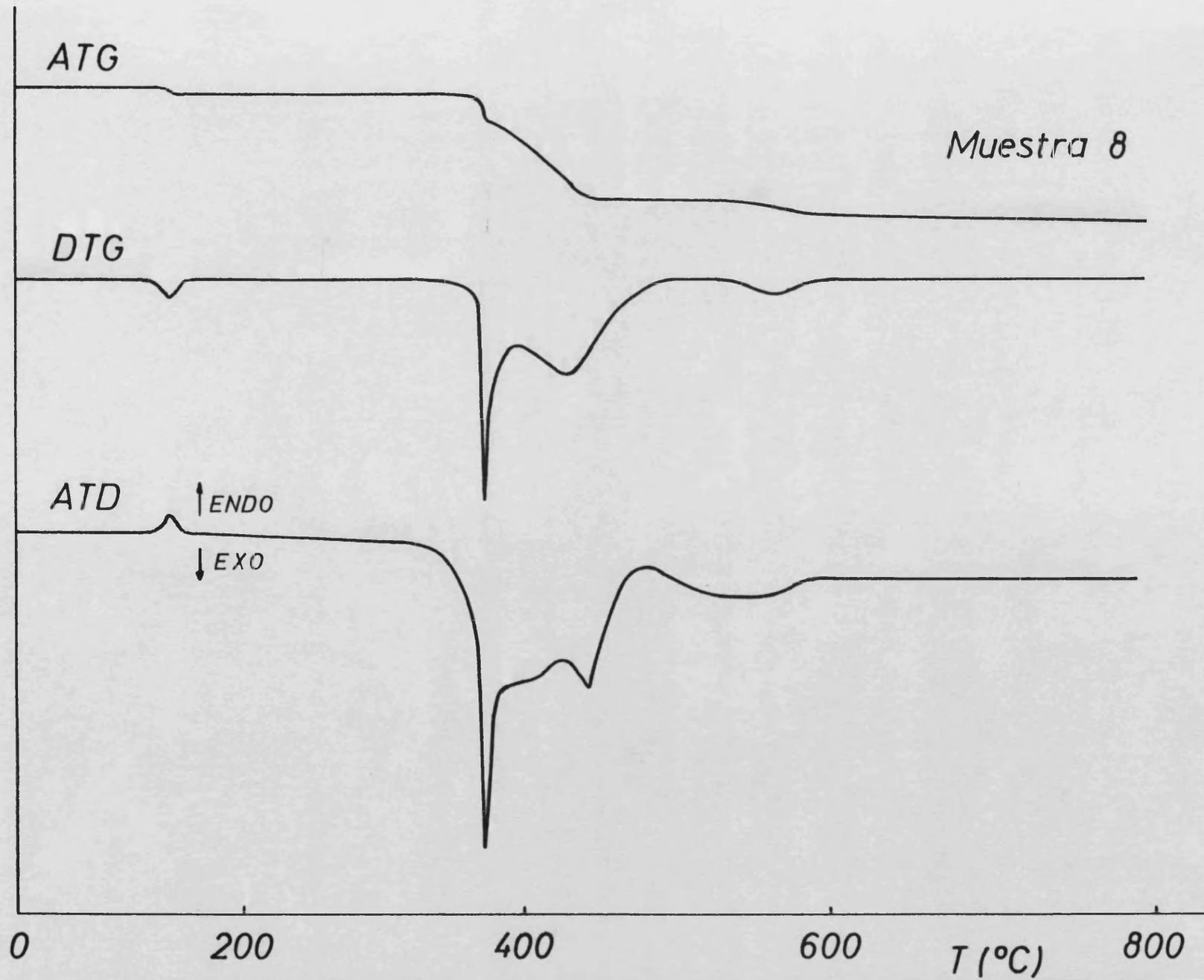


FIG. I.14

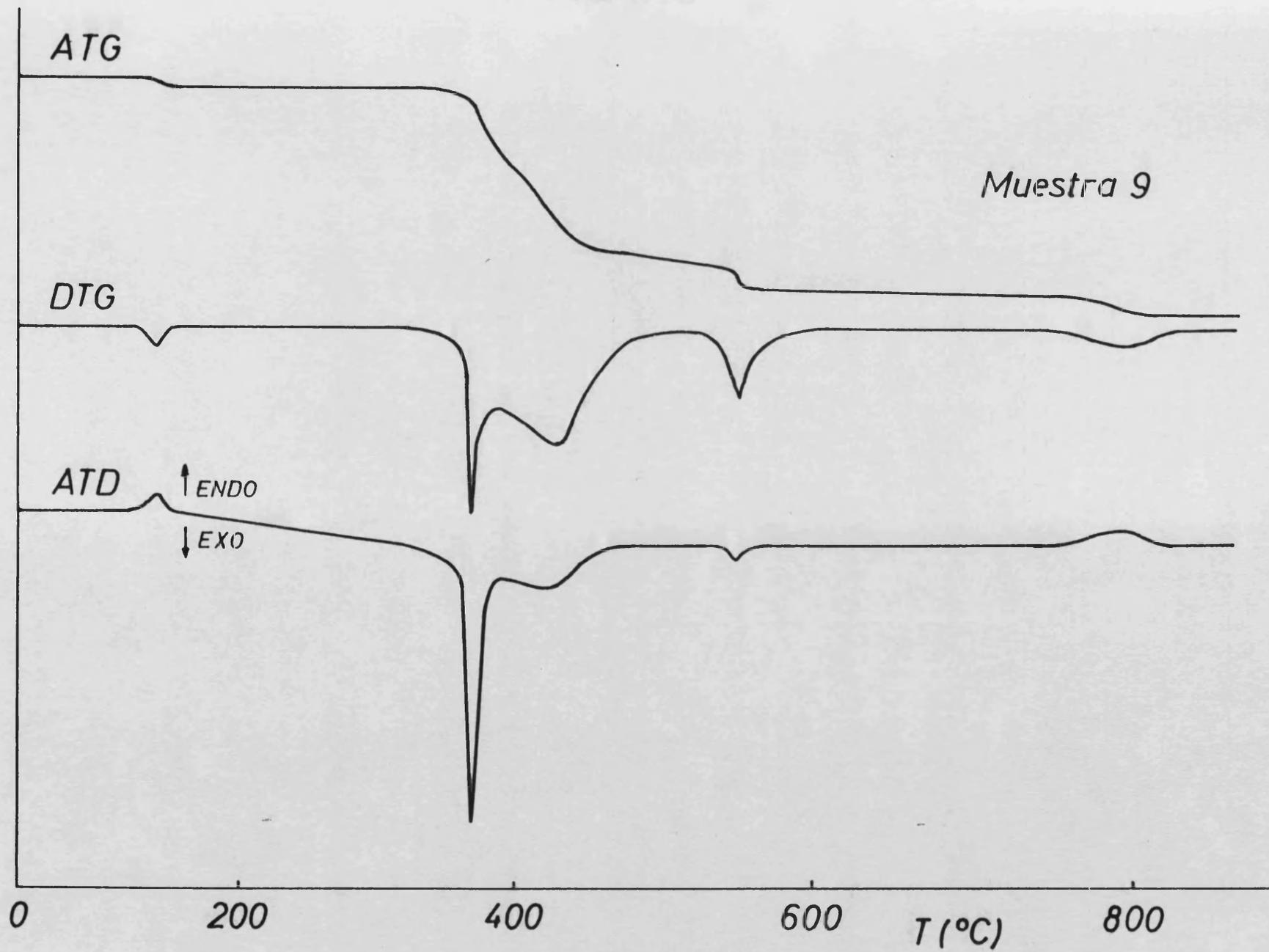
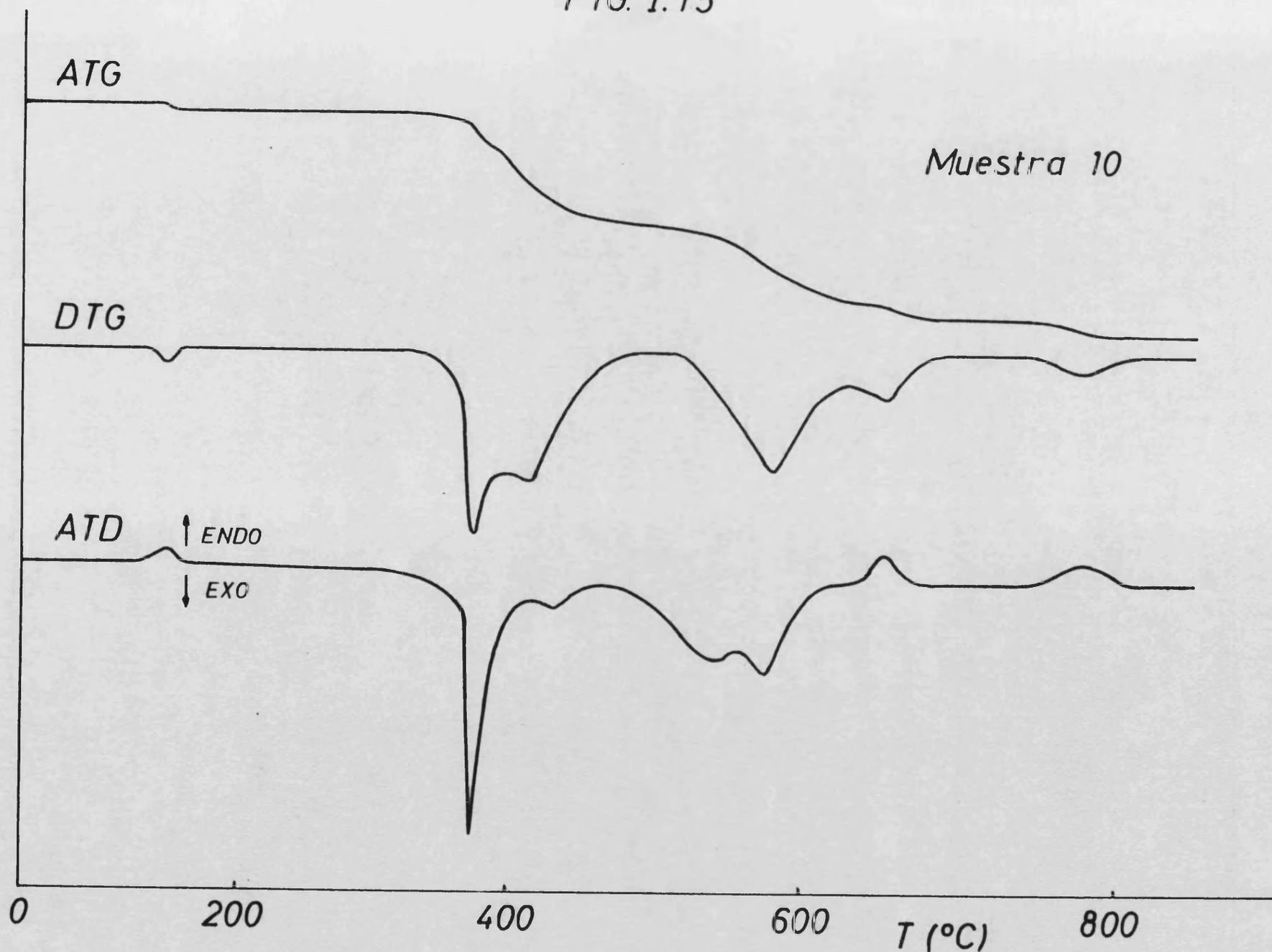


FIG. I.15



Todas las muestras presentan en la curva de -  
ATG una pequeña pérdida de peso acompañada de un pico endo -  
térnico en el ATD a 130°C que es debida a la pérdida del -  
agua absorvida por la muestra durante las operaciones de -  
pesada y colocación del crisol en el portamuestras, dado el  
caracter higroscopico del sulfato ferroso anhidro (1,5) .

En el primer grupo de muestras aparece una -  
pérdida de peso acompañada de un pico exotérmico agudo e -  
intenso en el ATD a 370°C. Esta pérdida de peso es lenta -  
en las muestras 1 y 2, y muy rápida en el caso de las mues -  
tras 3, 4, 5 y 6. Entre 520°C y 675°C existe una pérdida -  
de peso cuya magnitud disminuye conforme nos desplazamos -  
en la serie, hasta anularse en la muestra 6. Esta pérdida  
de peso tiene lugar en dos etapas, que se ponen de mani -  
fiesto por la presencia de dos picos en las curvas de DTG  
y de ATD.

Las muestras 7, 8, 9, 10, que forman el segun -  
do grupo, presentan un comportamiento diferenciado entre -  
si, observándose un conjunto de procesos que esquématica -  
mente se muestran en la Tabla: I.1.

TABLA I.1 en hoja siguiente.

TABLA I.1

Etapa	1	2a	2b	3	4	5
Muestra						
7	130↓	370↑	395-422↑	---	---	---
8	130↓	370↑	398-424↑	571↑	---	---
9	130↓	370↑	398-424↑	549↑	---	784↓
10	130↓	370↑	398-424↑	597↑	671↓	790↓

en la tabla I.1 se muestran las temperaturas de los picos de ATD que acompañan a cada pérdida de peso, el carácter del pico se muestra mediante las flechas ↑ exotérmico y ↓ endotérmico.

En todas las muestras aparece una pequeña pérdida de peso acompañada en el ATD por un pequeño pico endotérmico a 130°C. La segunda pérdida de peso, también común a todas las muestras, es un proceso en dos etapas, ambas tienen carácter exotérmico tal y como se pone de manifiesto por los dos picos que aparecen en el ATD, el primero a 370°C agudo e intenso, y el segundo a 550°C más ancho y menos intenso. La muestra 3 presenta una tercera pérdida de peso, pequeña, que se acompaña de un pico endotérmico muy ancho y débil a unos 570°C. La muestra 3,5 presenta dos nuevas pérdidas de peso, una a 550°C que se acompaña de un pico exotérmico en el ATD, y otra a 785°C con un pico endotérmico en el ATD. La última muestra estudiada, la 4, presenta una pérdida de peso con un pico exotérmico a 590°C, y otras dos acompañadas de picos endotérmicos a 671°C y 790°C. Todos los procesos que ocurren a temperatura superior a 500°C son procesos muy lentos, como se pone de manifiesto en la forma de los picos de ATD que los acompañan, que son anchos y poco intensos.

La segunda pérdida de peso observada en todas las muestras a unos  $400^{\circ}\text{C}$  es acompañada en el ATD de uno o dos picos, exotérmicos ambos, según la composición de la muestra. Este segundo salto se interpreta como el desprendimiento gaseoso que tiene lugar en la reacción entre el sulfato ferroso y el peróxido de bario, en la que tiene lugar la oxidación del hierro II, como pone de manifiesto el carácter exotérmico de los picos de ATD<sup>(7)</sup>. La forma de las curvas de ATG y de los picos de ATD indican que, posiblemente, el mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción en las muestras 3, 4, 5 y 6 es diferente del mecanismo a través del cual transcurre la reacción en las muestras 1 y 2, dado que si bien el único pico exotérmico que aparece presenta el máximo a  $370^{\circ}\text{C}$  en todas ellas, en las dos primeras es un pico ancho, mientras que en las otras es un pico muy estrecho e intenso. Asimismo la pérdida de peso es lenta en las muestras 1 y 2, mientras que en las muestras 3, 4, 5 y 6, es prácticamente instantáneo, después de un corto período de inducción. En las muestras 7, 8, 9 y 10 este proceso tiene lugar en dos etapas superpuestas, tal como ponen de manifiesto los dos picos exotérmicos que aparecen en el ATD, en los que la curva no vuelve a la línea base entre ambos picos. Esta situación puede interpretarse en principio, como la existencia de dos reacciones competitivas que solo pueden tener lugar en muestras con relación Ba/Fe mayor que 2, como un cambio en el mecanismo de la reacción que tiene lugar a  $370^{\circ}\text{C}$  o como una reacción entre el producto de reacción que aparece a  $370^{\circ}\text{C}$  con el peróxido de bario presente.

En las muestras 1, 2, 3, 4 y 5 aparece una per-

dida de peso entre 520°C y 675°C, que se identifica con la descomposición de sulfato ferroso anhidro, por comparación con las curvas de ATG y ATD que presenta este producto puro. Se observa que la cantidad de  $\text{FeSO}_4$  descompuesto en esta etapa disminuye al pasar de la muestra 1 a la 5, desapareciendo completamente en la muestra 6.

La débil pérdida de peso acompañada de un pequeño pico endotérmico en el ATD, que presenta la muestra 8, es interpretada como la descomposición del producto de la reacción que tiene lugar entre 370°C y 450°C.

La pérdida de peso que presentan las muestras 9 y 10 entre 550°C y 600°C, motivadas por procesos exotérmicos, corresponden a procesos de oxidación<sup>(7)</sup>, por reacción entre los productos de reacción de la etapa anterior, y el exceso de  $\text{BaO}_2$  presente en estas muestras. Estas muestras presentan unas pérdidas de peso alrededor de 790°C, con un efecto endotérmico, que son debidas a la descomposición de los productos de las reacciones que tienen lugar en las etapas anteriores, y que en el caso de la muestra 10 ( $a/\text{Fe}=4$ ), se inicia a 671°C, temperatura acorde con la de inicio de la descomposición del  $\text{BaO}_2$ , tal como hemos puesto de manifiesto en secciones precedentes.

### I.3 IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.-

#### I.3.1 -PRODUCTOS GASEOSOS

Como ya hemos indicado anteriormente los únicos productos de reacción gaseosos posibles son oxígeno procedente del peróxido de bario, y  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  procedentes del sulfato ferroso. En la identificación de estos productos se ha seguido este procedimiento:

En una primera serie de experiencias las muestras son calentadas a 500°C en un horno tubular en corriente de nitrógeno seco, recogiendo los gases desprendidos sobre una disolución 1M de hidróxido sodico. La presencia de SO<sub>2</sub> se ensaya con Fucsina acida<sup>(8)</sup>, y la de SO<sub>3</sub> con Rhodizonato y Ba<sup>+2</sup> <sup>(9)</sup>. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla :

Muestra	1	2	3	4	5	6
SO <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	---
SO <sub>3</sub>	+	+	+	+	+	Trazas

Trabajando en las mismas condiciones se observa una disminución en la intensidad de la respuesta del ensayo al desplazarse en la serie.

El resto de las muestras dieron resultado negativo a ambos gases, por lo que el gas desprendido debe ser oxígeno.

En una segunda serie de experiencias se recogen únicamente los gases desprendidos al calentar las muestras entre 500°C y 900°C en horno tubular y en corriente de nitrógeno. Se han empleado los mismos ensayos que en las experiencias anteriores para identificar el SO<sub>2</sub> y el SO<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos son los siguientes: Se identifica la presencia de SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> en las muestras de la 0,5 a la 1,9, disminuyendo su cantidad conforme avanzamos en la serie, hasta hacerse nula en la muestra 2. En las muestras siguientes a la 2 no se detecta la presencia de estos gases, deduciéndose por consiguiente que el gas desprendido en estas muestras es O<sub>2</sub>.

### I.3.2 PRODUCTOS SOLIDOS

La identificación de los productos sólidos obtenidos con las muestras que hemos preparado se ha abordado mediante el uso de la información obtenida fundamentalmente a partir de datos de Espectroscopía Infrarroja, y de difracción de rayos X. Asimismo se ha hecho uso de otras técnicas como medidas magnéticas a temperatura variable y espectroscopía ultravioleta-visible.

#### I.3.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Una revisión de la literatura existente acerca de espectros infrarrojos de óxidos mixtos Ba-Fe pone de manifiesto que prácticamente todos estos compuestos pueden clasificarse en dos grandes grupos, uno que está formado por aquellos compuestos en los que el hierro se encuentra rodeado tetraédricamente por cuatro oxígenos,  $\text{FeO}_4^{-n}$  ( $n=2, 3, 4$ ), que son llamados comúnmente ferratos, y el segundo grupo que comprende aquellos compuestos que presentan la estructura de perovskita, o una estructura derivada de la perovskita.

Los ferratos  $\text{FeO}_4^{-n}$ , que tienen estructura tetraédrica, presentan cuatro modos normales de vibración, que pueden representarse mediante el siguiente diagrama<sup>(10)</sup>:



En el caso de un tetraedro no distorsionado, con simetría Td, existen cuatro modos normales de vibración,  $A_1 + E + 2F_2$ , todos ellos activos en el Raman, mientras que solo los  $2F_2$  son activos en el infrarrojo. Dos de estos modos son predominantemente de deformación de enlace,  $\gamma_1(A_1)$  y  $\gamma_3(F_2)$ , y los otros dos son de deformación,  $\gamma_2(E)$  y  $\gamma_4(F_2)$ . (6)

La asignación de las bandas observadas en los espectros de compuestos de este tipo, a los cuatro modos normales de vibración presenta numerosas dificultades, especialmente cuando se obtienen los espectros en sólidos, dado que en el cristal la simetría local del grupo  $MO_4^{-n}$  es más baja que la Td. Así la tensión asimétrica  $\gamma_3$  es normalmente muy fuerte en el infrarrojo, y al ser triplemente degenerada esta frecuentemente desdoblada en el espectro de sólidos. La asignación  $\gamma_2$  y  $\gamma_4$  suele ser problemática en muchos casos, aunque en el infrarrojo  $\gamma_4$  debe ser mucho más intensa que  $\gamma_2$ , encontrándose ambas desdobladas en los espectros en sólidos, si bien  $\gamma_4$  esta triplemente degenerada y  $\gamma_2$  doblemente.

$\gamma_1$  solo es activa en el Raman en compuestos muy simétricos, si bien en compuestos con el grupo tetraédrico deformado, se presentan bandas de baja intensidad asignables a  $\gamma_1$ .

En la tabla I.3, se resumen los datos de infrarrojos de ferratos  $FeO_4^{-n}$ , que obran en nuestro poder. En ellos se pone de manifiesto que el efecto del estado de oxidación del hierro en estos compuestos, no altera sensiblemente la posición de las bandas del espectro

T A B L A I.3

Anión	Compuesto	$\gamma_1$	$\gamma_3$	$\gamma_2$	$\gamma_4$	Referencia
$\text{FeO}_4^{=}$	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	782	852- 809	---	340- 322	12
	$\text{BaFeO}_4$	790	870- 818- 783	----	362- 340- 306	12
	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	---	812- 796- 780	240	324- 319- 311	11
	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	778	800	---	320	13
	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	---	856- 805- 780	---	344- 324- 314	10
	$\text{BaFeO}_4$	---	865- 814- 778	---	282	10
	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	---	870- 814- 778	---	---	14
$\text{FeO}_4^{-3}$	$\text{K}_3\text{FeO}_4$	780	820- 805- 798	264	339- 335- 331	11
$\text{FeO}_4^{-4}$	$\text{Na}_4\text{FeO}_4$	798	875- 853	---	---	11

Como vemos todos los compuestos que tienen el hierro formando acciones tetraedricas presentan en su espectro infrarrojo dos bandas intensas, compuestas, una en la region de los  $800\text{ cm}^{-1}$  y la otra en los  $325\text{ cm}^{-1}$ .

Los compuestos con estructuras tipo perowskita o derivados de la misma, no han sido tan ampliamente estudiados mediante espectroscopia infrarroja como mediante rayos X, si bien hemos encontrado en la literatura datos acerca de las absorciones características de estos compuestos en la region infrarroja<sup>15</sup> (15, 16). Presentan una banda intensa en la región de  $600\text{ cm}^{-1}$ , y otra banda más debil sobre  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### Resultados

Se han obtenido los espectros infrarrojos entre  $200$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  de todas las muestras preparadas, fig I.16,17 y 18, encontrándose los siguientes resultados:

1° En ninguna de las muestras se ha observado la presencia de las bandas características de las acciones tetraedricas  $\text{FeO}_4^{-n}$ .

2° Se asignan en todos los casos, de forma inequivoca, las bandas del espectro del  $\text{BaSO}_4$ .

3° Aparecen en la region de las bajas frecuencias pequeñas bandas que no han podido ser asignadas, si bien se encuentran en la region de las frecuencias metal-oxigeno en oxidos metalicos.

4° En la muestra con una relación Ba:Fe de 2, calentada a  $375^\circ\text{C}$ , hemos detectado la presencia a  $440\text{ cm}^{-1}$  de unas bandas debiles, que podrian asignarse a una estructura tipo perowskita, si bien la banda intensa que aparece sobre  $600\text{ cm}^{-1}$  coincide con las bandas de absorción, intensas, del  $\text{BaSO}_4$ .

FIG. I.16

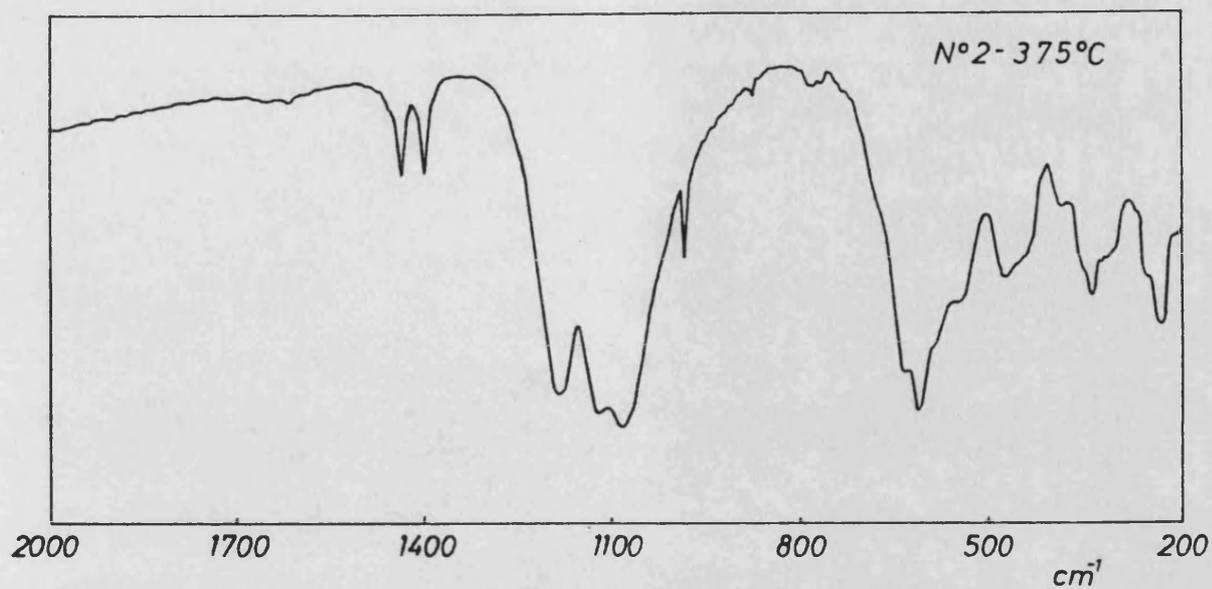


FIG. I.17

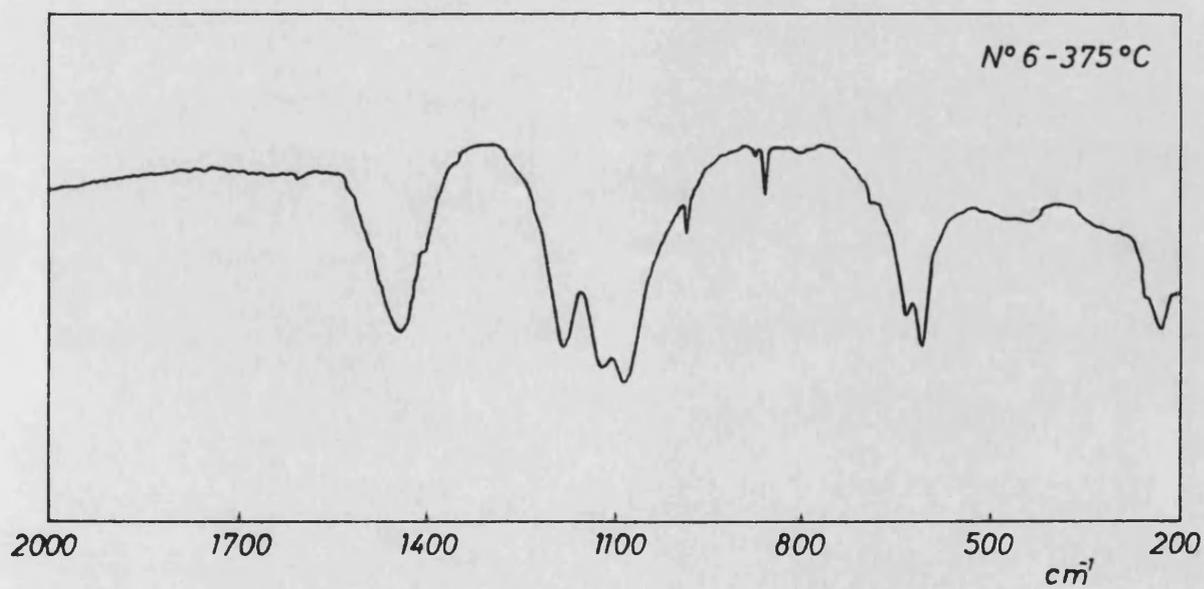
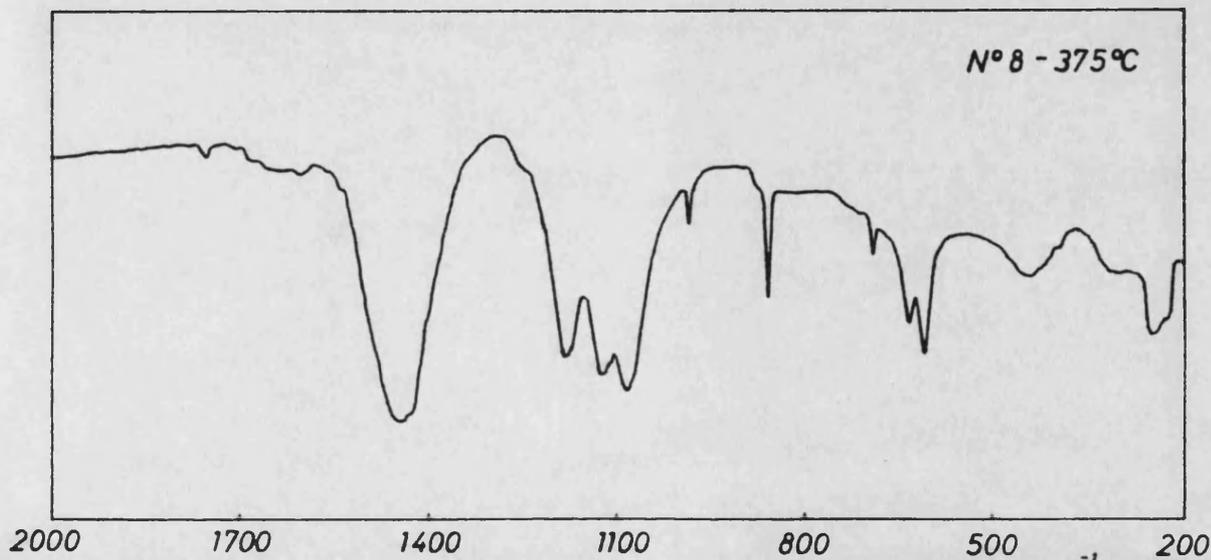


FIG. I.18



### - Discusión

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la no existencia de acciones  $\text{FeO}_4^{-n}$ , lo que implica que el baremo no se encuentra en los estados de oxidación V y VI. El estado de oxidación IV podría encontrarse estabilizado en una estructura tipo perovskita, si bien la banda principal de estos compuestos coincide con las bandas intensas del  $\text{BaSO}_4$ , por lo que la intensificación de esta estructura no es definitiva.

#### I.3.2.2 - Difracción de Rayos X.

Hemos obtenido los difractogramas de polvo de todas las muestras preparadas, calentadas a diferentes temperaturas. El análisis de los difractogramas obtenidos, fig I.19, 20, 21, 22, 23, 24, conduce a los siguientes resultados:

1° En todas las muestras calentadas a temperatura igual ó superior a  $375^\circ\text{C}$  aparecen todos los picos del espectro del  $\text{BaSO}_4$  <sup>(17)</sup>

2° En las muestras cuya relación Ba/Fe es menor que 2 calentadas a  $375^\circ\text{C}$ , aparecen picos asignables al  $\text{FeSO}_4$  anhidro ( 5 )  
., cuya intensidad relativa va en disminución al aumentar la relación Ba/Fe.

3° En las muestras cuya relación Ba/Fe es menor que 2, calentadas a  $375^\circ\text{C}$ , aparecen picos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con intensidades relativas que disminuyen al aumentar la relación Ba/Fe. <sup>(18)</sup>

4° En las mismas muestras con baja relación Ba/Fe - calentadas a  $850^\circ\text{C}$ , se detecta la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en cantidades que disminuyen al aumentar la relación Ba/Fe, pero siem-

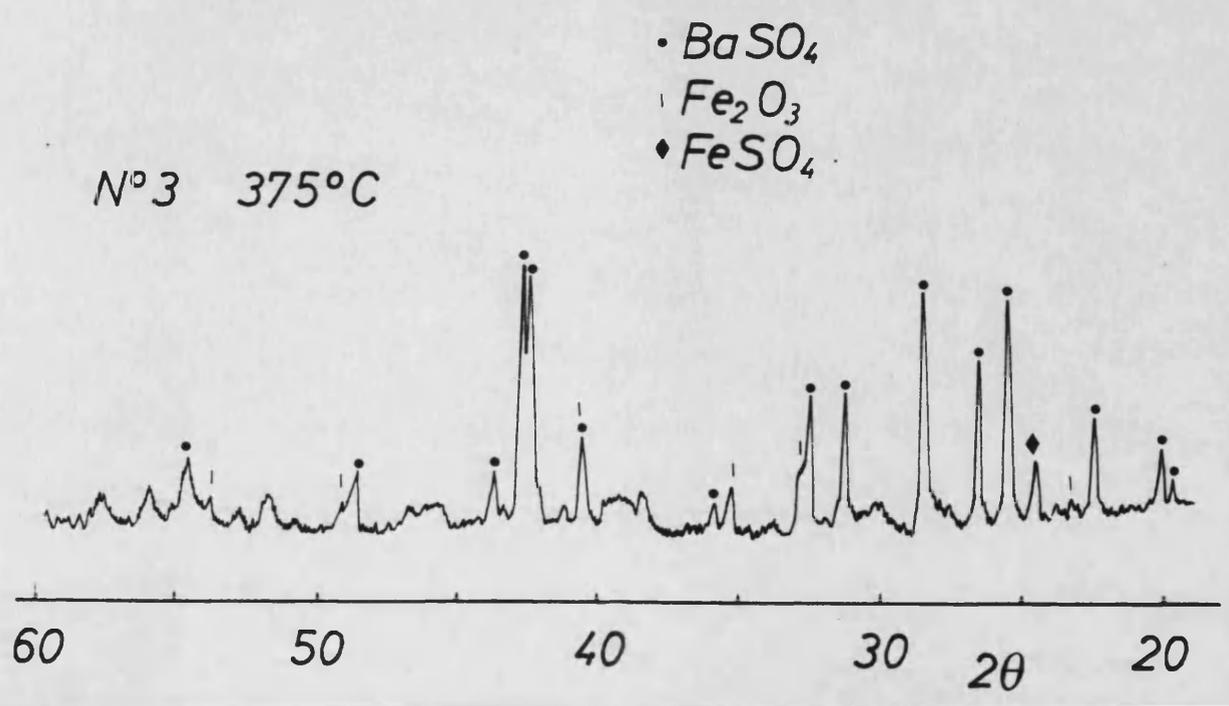
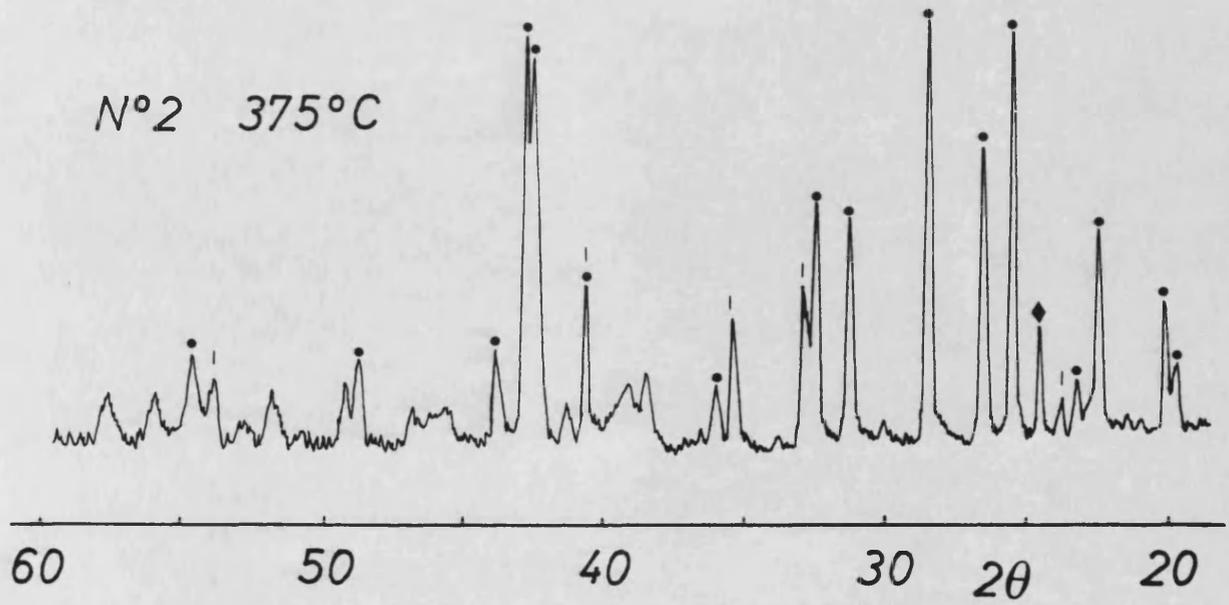
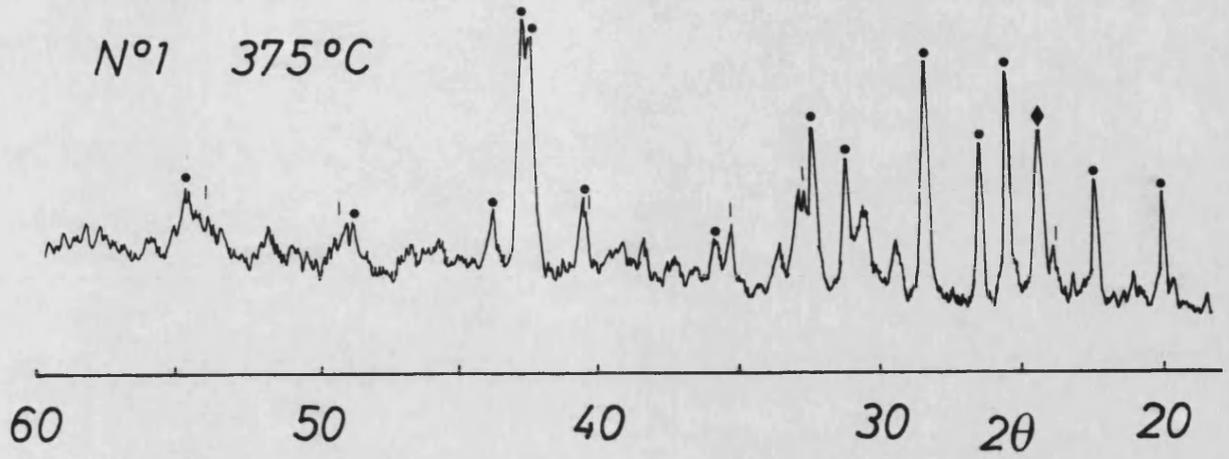
TABLA

$\text{BaFeO}_{2,64}$		$\text{BaFeO}_{2,67}$		$\text{BaFeO}_{2,75}$	
$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$
2,896	85	4,08	20	2,83	100
2,825	100	2,919	40	2,308	25
2,313	25	2,902	55	2,005	18
2,030	30	2,825	100	1,991	25
1,645	18	3,313	25	1,629	30

$\text{BaFeO}_{2,84}$		$\text{BaFeO}_3$		$\text{BaFeO}_{2,5}$	
$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$
3,37	10	2,837	100	2,938	40
2,80	100	2,325	18	2,901	95
2,007	80	2,006	30	2,887	100
1,640	80	1,637	30	2,794	40
1,420	80	1,414	16	2,383	20



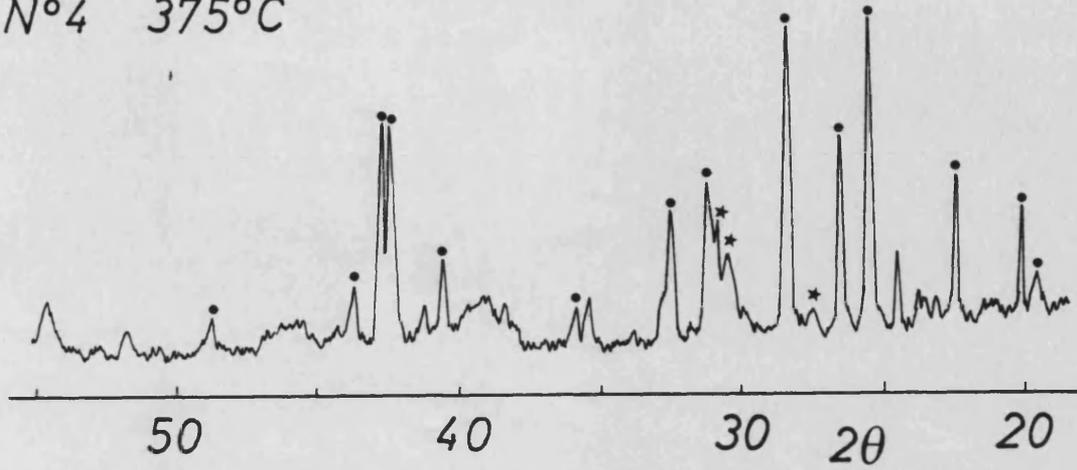
FIG. 1.19



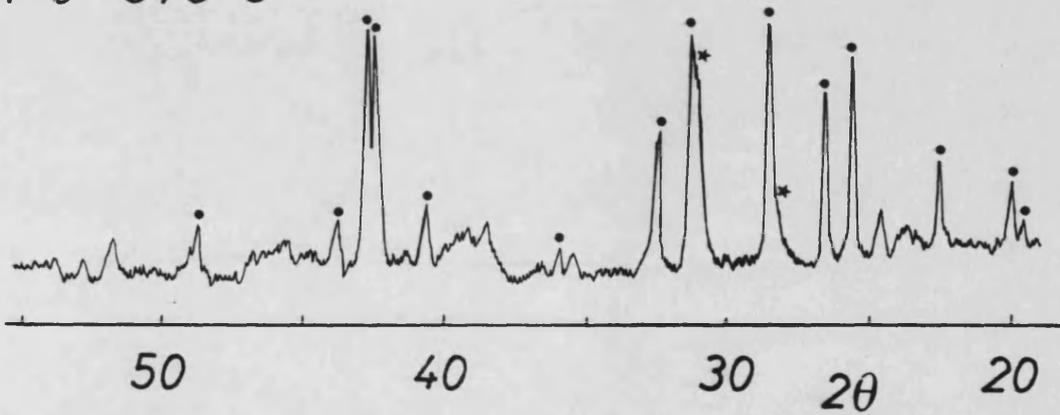
- $BaSO_4$
- ◊  $Fe_2O_3$
- ◆  $FeSO_4$

FIG. 1.20

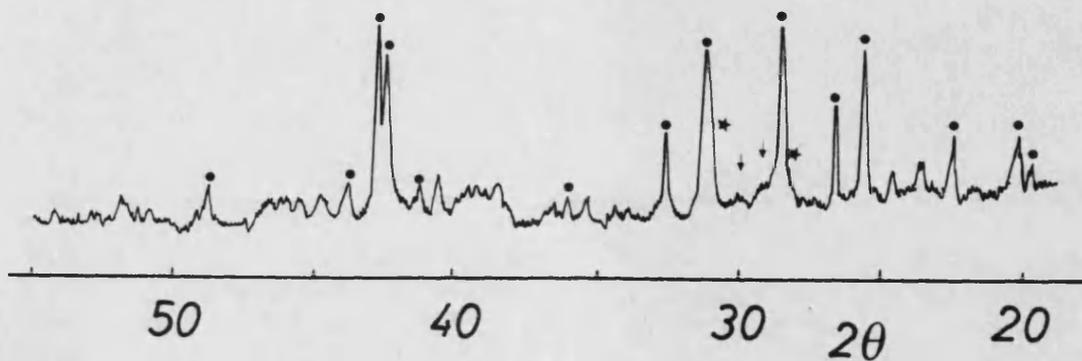
N°4 375°C



N°6 375°C



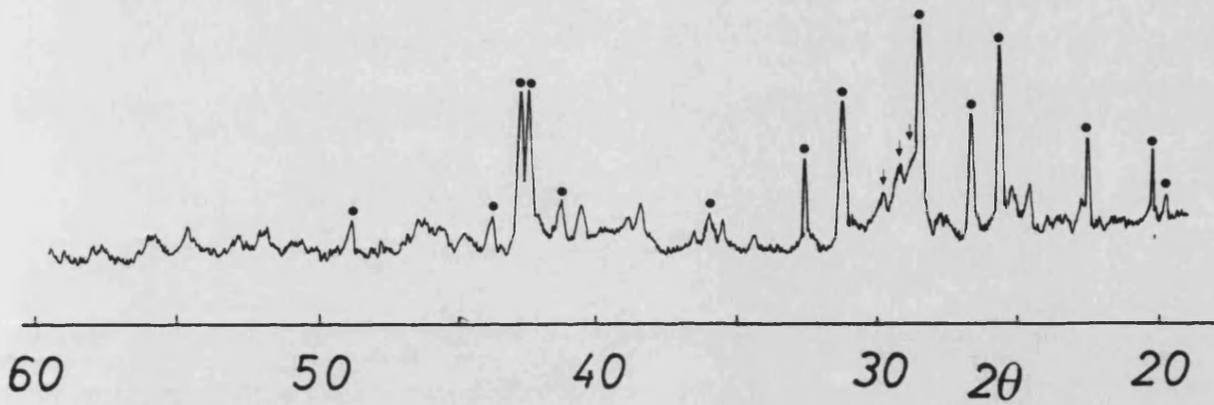
N°7 375°C



- \*  $BaFeO_3$
- $Ba_2FeO_4$
- $BaSO_4$

FIG. I.21

N°8 375°C



•  $BaSO_4$   
·  $Ba_2FeO_4$

N°10 375°C

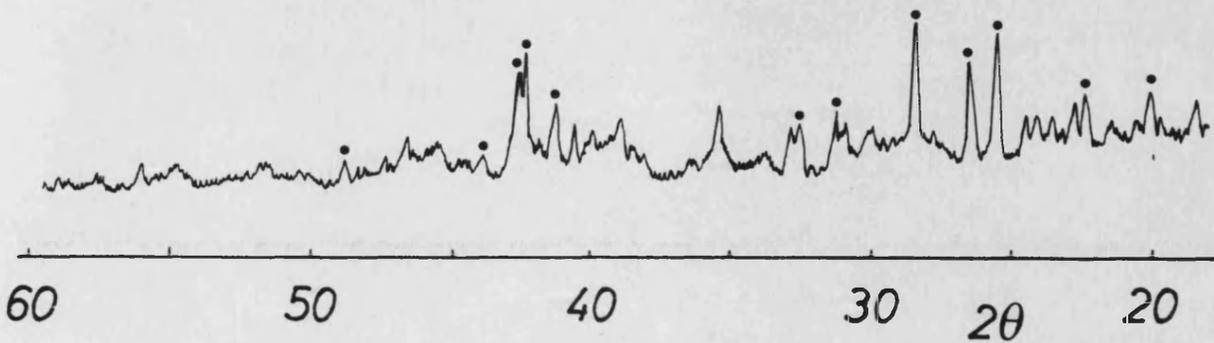
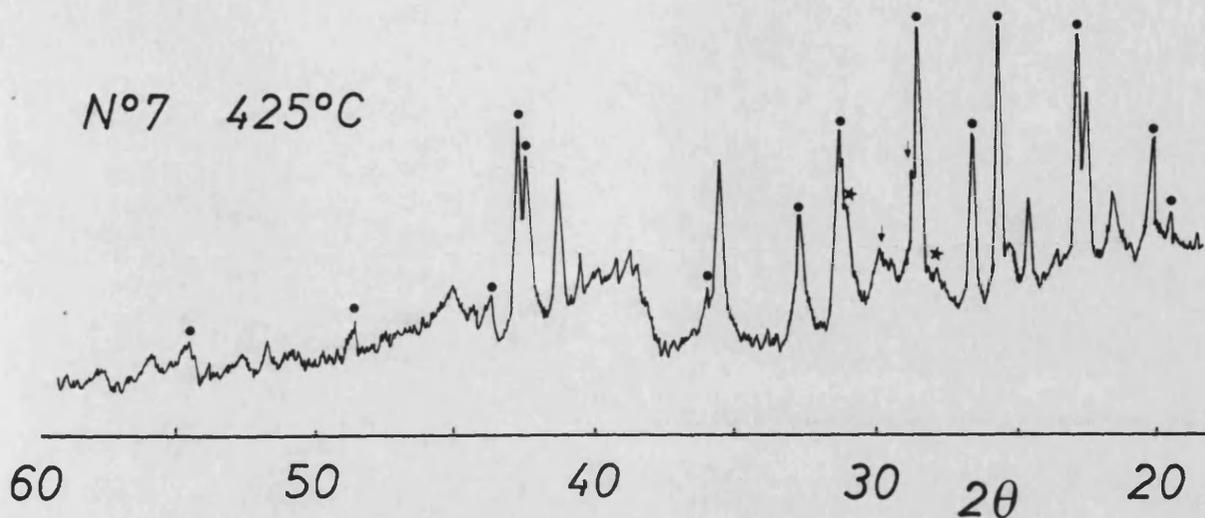


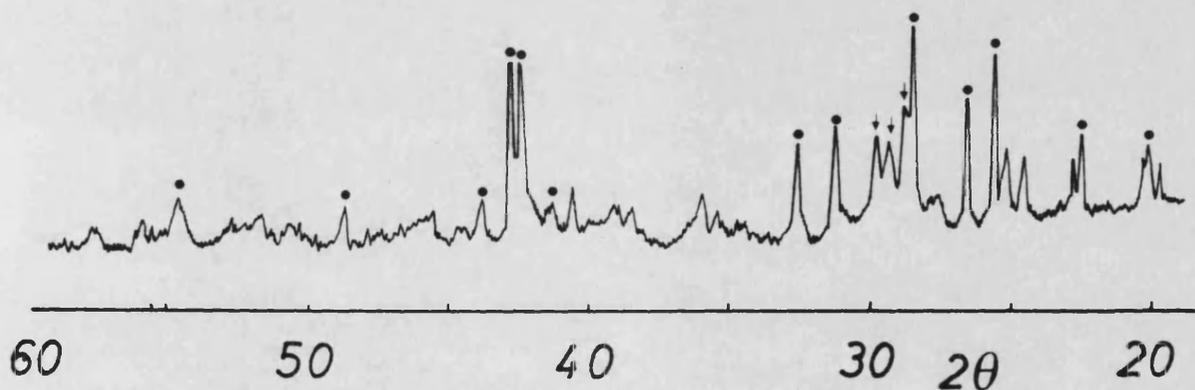
FIG. I.22

N°7 425°C



\*BaFeO<sub>3</sub>  
•Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>  
•BaSO<sub>4</sub>

N°8 425°C



N°10 425°C

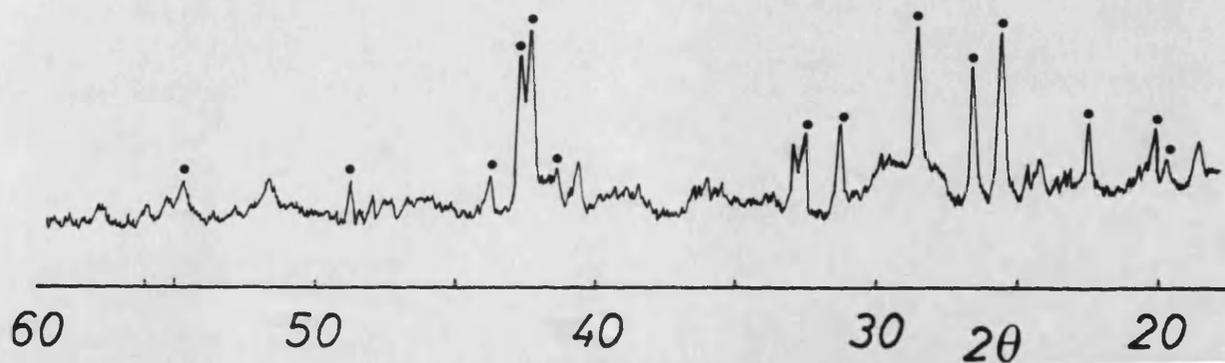
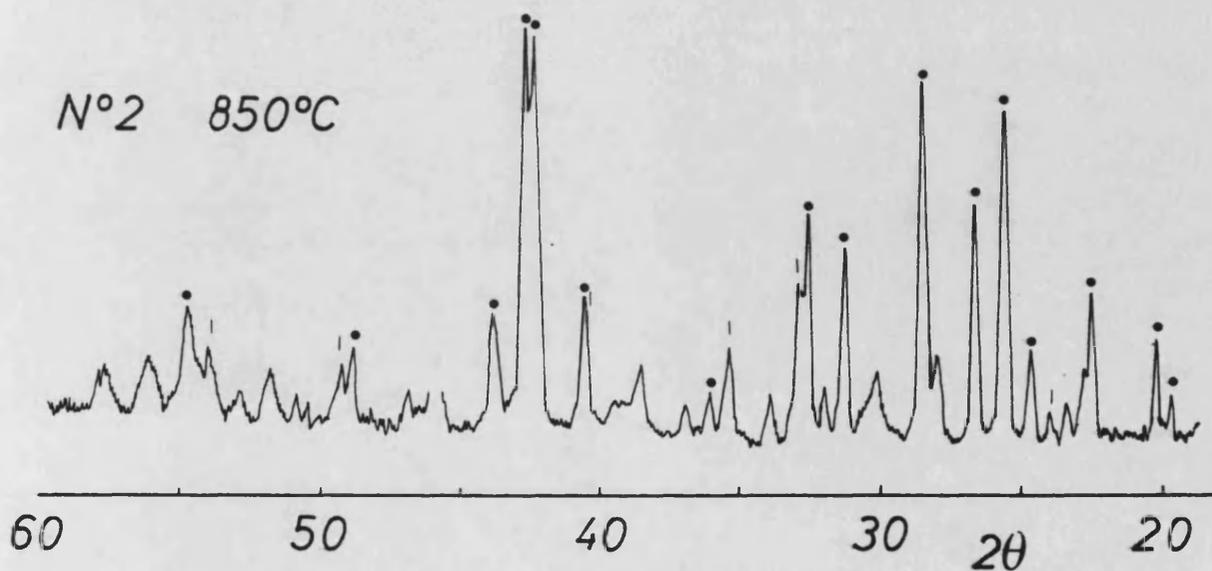
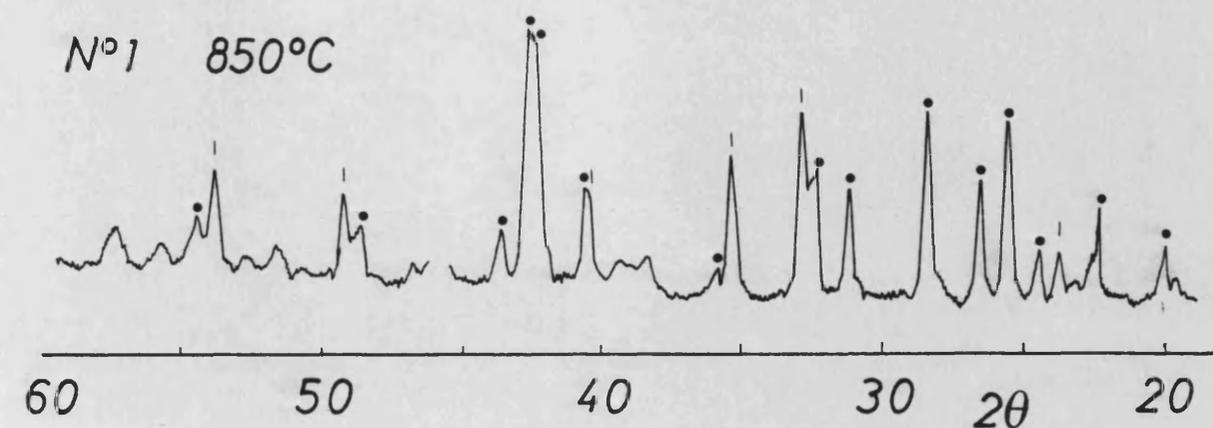


FIG. 1.23



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
•BaSO<sub>4</sub>

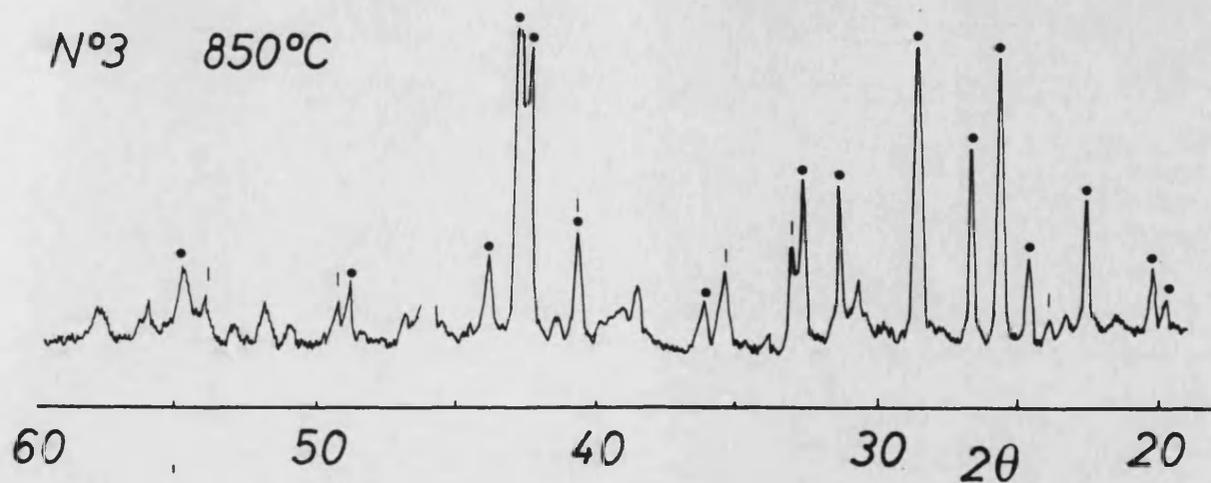
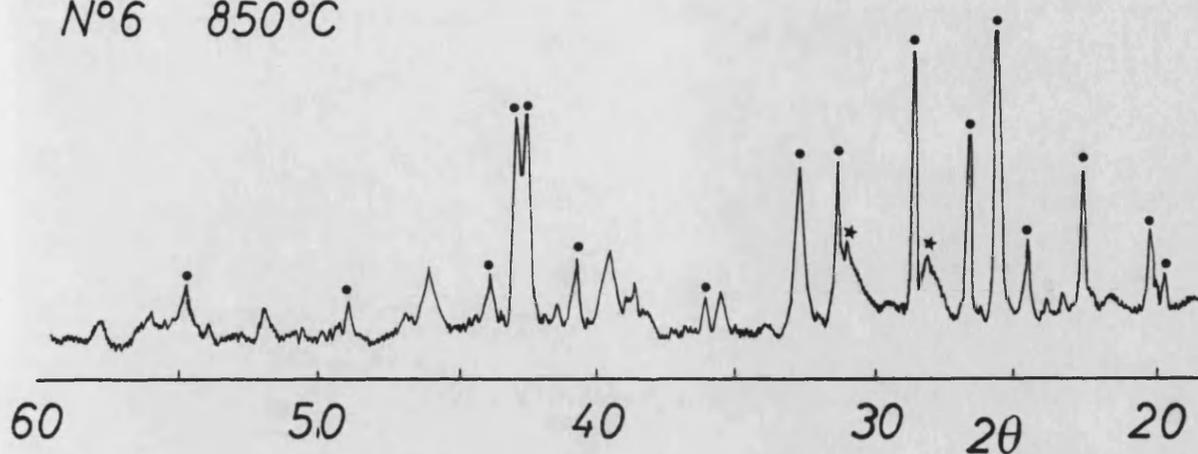


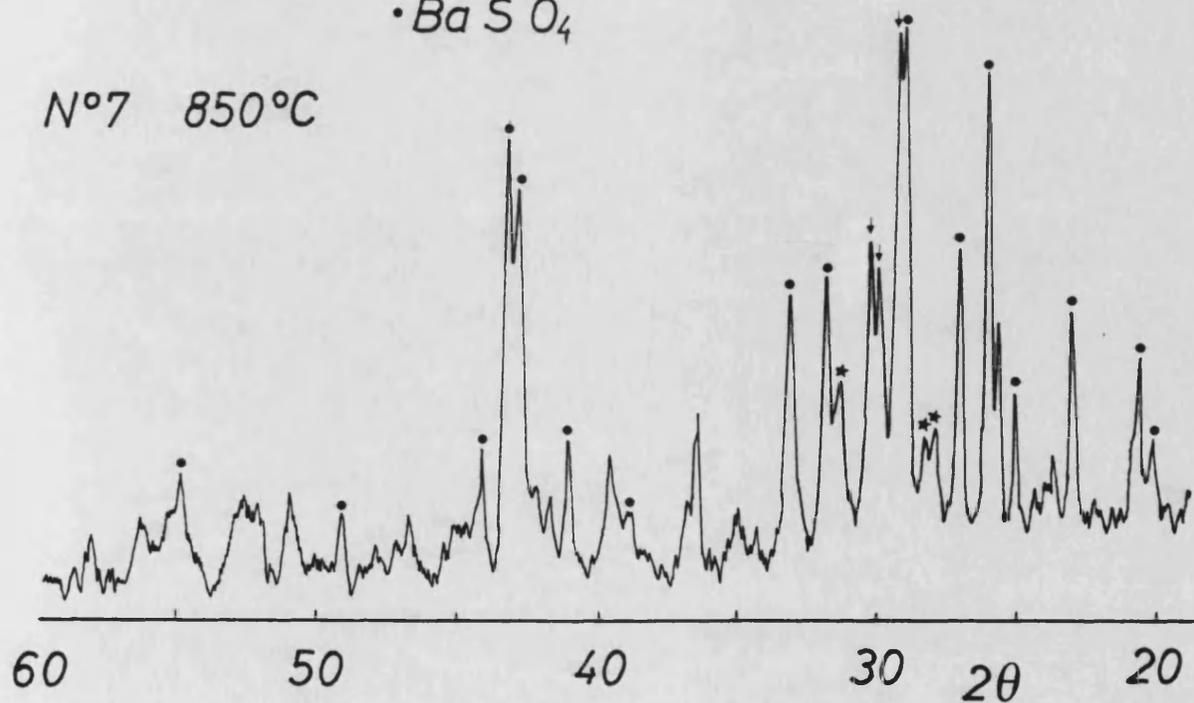
FIG. 1.24

N°6 850°C

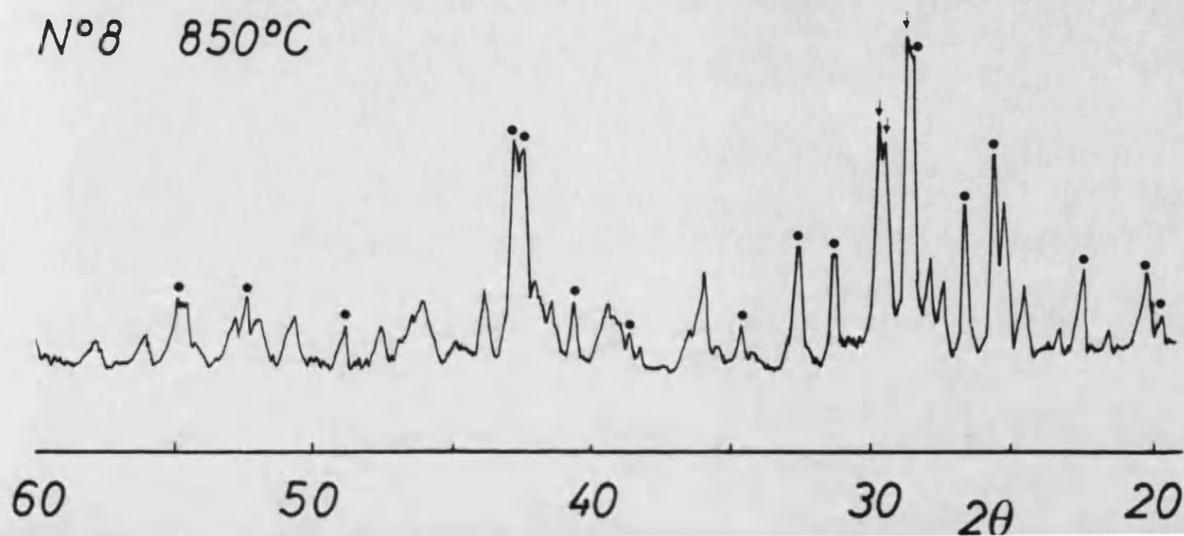


\*BaFeO<sub>3</sub>  
•Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>  
•BaSO<sub>4</sub>

N°7 850°C



N°8 850°C



pre en cantidades muy superiores a las presentes en las mismas muestras calentadas a 375°C.

5° En las muestras con alta relación Ba/Fe, calentadas a 375°C y 425°C no se han podido identificar los picos de BaO<sub>2</sub>, si bien todos los picos principales del espectro de este compuesto coinciden con picos intensos del BaSO<sub>4</sub>. La misma situación se presenta con el BaO<sub>2</sub>.<sup>(19)</sup>

6° En las muestras 4 y 5 aparecen picos asignables a una fase con estructura de perovskita deformada triclinicamente, si bien de pequeña intensidad. En la muestra 6 aparecen estos picos perfectamente identificables.<sup>(20,21,22)</sup>

7° En la muestra 7 aparecen picos correspondientes a la fase triclinica de la perovskita, asi como picos asignables al compuesto Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.<sup>(23)</sup>

8° En la muestra número 8 han desaparecido los picos de la perovskita y solo aparecen los picos del Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.

#### I.4 ANALISIS

Las experiencias efectuadas con las muestras preparadas, Termogravimetría, Análisis Cualitativo de los productos gaseosos, Espectroscopía Infrarroja y Difracción de Rayos X de los productos de reacción solidos, ponen de manifiesto que la muestra con relación Ba/Fe = 2, presenta un comportamiento que nos permite suponer que su composición es la estequiometria para la reacción que tiene lugar entre el FeSO<sub>4</sub> y el peroxido de bario a la temperatura de 370°C y en atmosfera inerte.

Así hemos abordado la determinación de la composición cuantitativa del producto de reacción sólido que aparece al calentar una muestra de composición  $2\text{BaO}_2/\text{FeSO}_4$  a  $370^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{N}_2$ . Para ello hemos preparado tres muestras con la misma composición, y las hemos sometido al mismo tratamiento térmico, calentamiento a  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera dinámica  $\text{N}_2$ , luego hemos analizado la composición de los productos de reacción sólidos para lo cual hemos determinado:

- contenido en  $\text{BaSO}_4$
- contenido en Ba en el óxido mixto  $\text{BaFeO}_{3-x}$ .
- contenido en Fe total en el óxido mixto  $\text{BaFeO}_{3-x}$
- contenido relativo de Fe IV sobre el hierro total.

Asimismo hemos procedido a determinar el contenido relativo de Fe V en muestras con diferentes relaciones Ba/Fe.

El procedimiento seguido, así como los resultados obtenidos se indican a continuación.

#### I.4.1 - Determinación del contenido en $\text{BaSO}_4$ .

La muestra de unos 200 mg. exactamente pesados, se suspende en 15 ml. de clorhídrico concentrado R.A., y se lleva a ebullición, manteniéndose unos 10 minutos hasta que desaparece el precipitado negro. Se añaden 50 ml. de agua destilada y se lleva de nuevo a ebullición. Se deja reposar

una noche a temperatura ambiente. El precipitado se recoge sobre una placa filtrante del n° 4 previamente tarada, y se lava varias veces con agua destilada caliente. La placa se seca en estufa a 150°C durante una noche, se deja enfriar en un desecador y se pesa de nuevo. El precipitado es de BaSO<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Muestra	% BaSO <sub>4</sub> encontrado	% BaSO <sub>4</sub> Calc.	%Ba <sup>+2</sup> como BaSO <sub>4</sub>
a	47,8	49,17	28,1
b	47,2	"	27,8
c	47,9	"	28,2

- Determinación del contenido en Ba<sup>+2</sup> en la fase soluble en medio ácido.

Las aguas madres resultantes en la determinación del contenido en BaSO<sub>4</sub>, junto con los líquidos de lavado son recogidos cuidadosamente. El volumen se reduce mediante ebullición hasta unos 50 ml., en este punto se añaden lentamente y con agitación 2 ml. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, se deja hervir unos minutos y luego se deja reposar al ambiente de una noche. Se filtra en una placa filtrante de vidrio sinterizado del n° 4 previamente tarada, se lava el precipitado con varias porciones de agua hirviendo. Se seca en estufa a 150°C durante una noche, se deja enfriar en desecador y se pesa de nuevo. El precipitado es BaSO<sub>4</sub>.

Hemos obtenido los siguientes resultados:

Muestra	%Ba <sup>+2</sup> encontrado	%Ba <sup>+2</sup> Calc.
a	30,7	28,95
b	29,8	"
c	30,8	"

- Contenido en Ba<sup>+2</sup> total, calculado como suma del Ba<sup>+2</sup> que se encuentra como BaSO<sub>4</sub>, y el que se encuentra en la fase soluble en medio ácido.

Muestra	%Ba <sup>+2</sup> encontrado	%Ba <sup>+2</sup> teorico
a	58,8	57,88
b	57,6	"
c	59,0	"

#### I.4.2 - Determinación del contenido en hierro total.

Se ha determinado el contenido en hierro total en las muestras mediante Absorción Atómica, para lo cual se ha seguido el siguiente procedimiento. La muestra, de unos 200 mg., exactamente pesada se disuelve en 15 ml. de clorhidrato concentrado - R.A. a ebullición durante 10 minutos, se añaden 50 ml. de agua destilada y se lleva nuevamente a ebullición. La disolución se filtra sobre una placa de porosidad 4, para eliminar el BaSO<sub>4</sub> - que contiene en suspensión, se lava con agua caliente. La disolución y los líquidos de lavado se recogen y se aforan a 250 ml. Una alícuota de esta disolución se diluye 10 veces y se determina el contenido en hierro.

Hemos obtenido los siguientes resultados:

Patrones:	p.p.m.	lectura
	2	28
	5	70
	10	142

Muestra	Lectura	p.p.m.	%Fe en muestra	%Fe teorico
a	123	8,6	11,1	11,77
b	125	8,8	10,7	
c	135	9,5	11,2	

#### I.4.3 -Determinación del contenido en Fe (IV).

Para la determinación del contenido en Fe IV en nuestras muestras hemos seguido el procedimiento puesto a punto por Mori<sup>(24)</sup>, si bien con algunas modificaciones para adaptarlo a nuestro problema.

En un frasco para valoraciones en atmosfera inerte de 2 bocas, con entrada y salida de gas, se introducen 25 ml. de clorhídrico concentrado R.A. y se inicia a continuación el paso de  $\text{CO}_2$ , al cabo de unos minutos, se añaden unos 600 mg. exactamente pesados de  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  R.A., y a continuación unos 200 mg. de muestra, también exactamente pesada. Se cierra el frasco y se lleva su contenido a ebullición manteniéndose el  $\text{pH}$  de  $\text{CO}_2$ , se mantiene la ebullición durante 10 minutos.

Se añaden 125 ml. de agua destilada, 5 ml. de fosfórico del 85% y ocho gotas de indicador, difenilaminosulfonato sodico al 0,2% en agua, el exceso de Fe (IV) se valora con dicronato standar. La valoración debe realizarse a unos 50 °C, - por lo que se debe controlar la temperatura de la disolución.

Hemos obtenido los siguientes resultados:

Muestra	%Fe IV sobre el Fe total
a	9,8
b	10,8
c	10,4

Siguiendo el mismo procedimiento hemos determinado el contenido del Fe IV en muestras de diferente composición Ba:Fe, encontrándose los siguientes resultados:

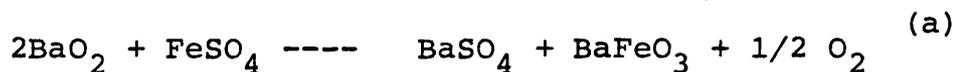
Muestra	1	2	3	4	6	7	8
%Fe IV	--	--	0,9	2,4	10,4	40,2	83,4

Se ha encontrado que los analisis de las muestras 9 y 10 no eran reproducibles, comprobándose que es debido a que reaccionan rapidamente frente al agua con fuertes desprendimiento gaseoso y aparición de un producto de reacción rojizo, se identifica hidroxido ferrico, mientras que el resto de las muestras son atacadas por el agua muy lentamente.

## I.5 DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-

Del conjunto de experiencias descritas en la figura I.5, se desprende que la reacción de ataque del BaO<sub>2</sub> al FeSO<sub>4</sub> se produce siempre a 370°C, y su estequiometría, 2:1, queda determinada principalmente por la identificación negativa de reactivos entre los productos de reacción, muestra 6, figura I.11.

Efectivamente, la identificación de los productos de reacción y los datos de pérdida de peso obtenidos termogravimetricamente para esta muestra, permiten afirmar que la reacción principal del proceso estudiado corresponde a la ecuación:

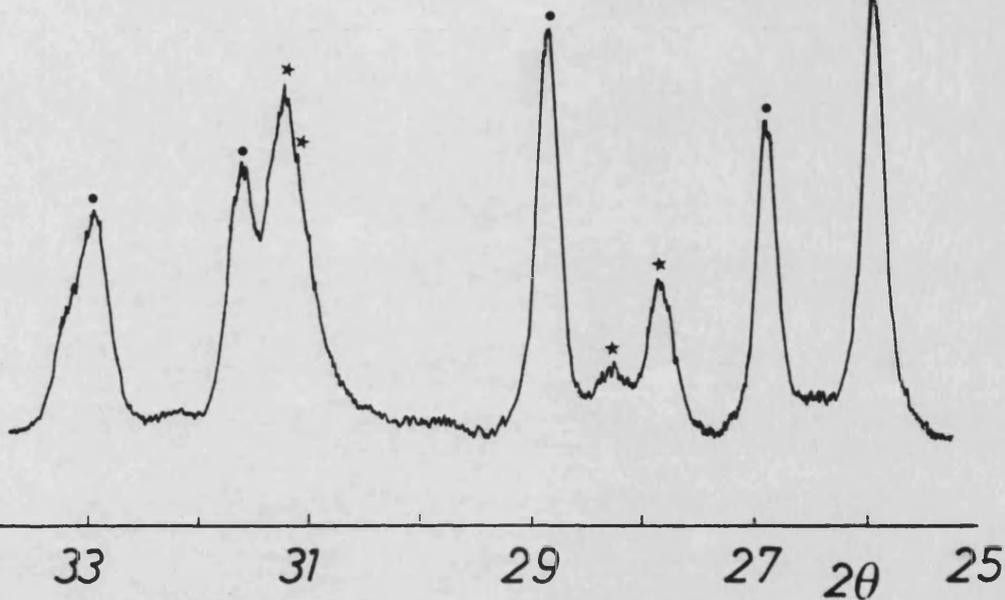


y el BaFeO<sub>3</sub> formado, que es inestable en las condiciones de trabajo (25,26), evoluciona lentamente a una fase estable no estequiometrica de composición próxima a BaFeO<sub>2,6</sub>. Esta evolución queda puesta de manifiesto en la pendiente de la curva de ATG de la muestra 6, y el cambio en la estructura queda patente en la figura I,25, en la que se muestra los diagramas de Rayos X de dos muestras de composición estequiometrica que han sido calentadas a 370°C, siendo una de ellas enfriada bruscamente con CO<sub>2</sub> solido, y la otra dejada enfriar lentamente en atmosfera de nitrógeno. En esta figura se observa que en la muestra sometida a temple, los picos se encuentran a angulos superiores, como corresponde a las fases de composición más próxima a BaFeO<sub>3</sub>, Tabla I.3.

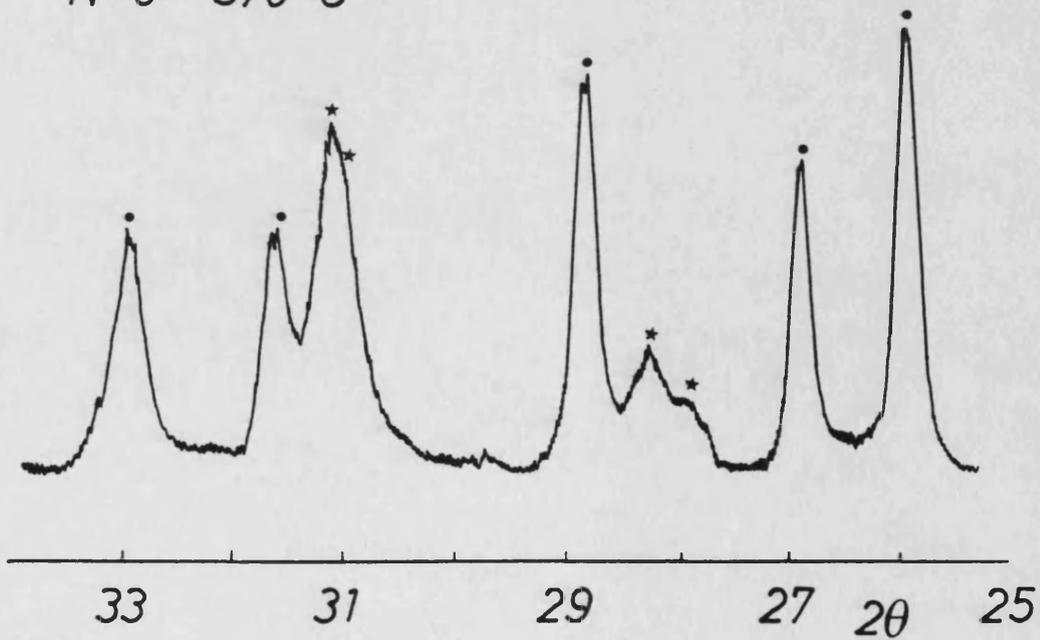
FIG. I.25

N° 6 370°C Temple

\*  $BaFeO_3$   
•  $BaSO_4$



N° 6 370°C

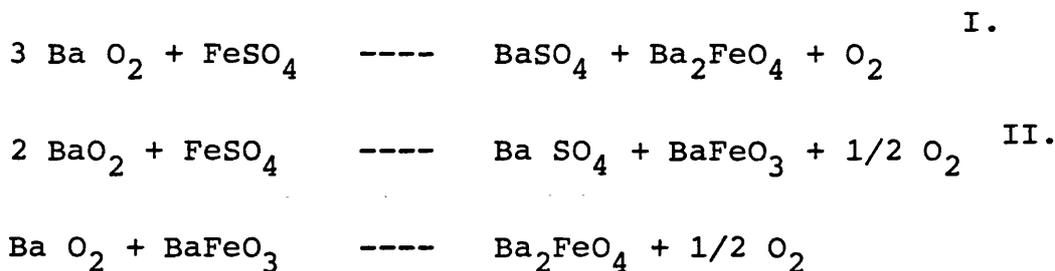


La constancia en la temperatura de reacción, con independencia de la relación estequiométrica entre los reactivos, indica que el ataque del peróxido sobre el Fe (II) - tiene lugar en todas las muestras con formación del compuesto metaestable de Fe (IV),  $\text{BaFeO}_3$ , que presenta estructura de perowskita (27).

La muestra 8, con relación Ba/Fe=3, experimenta un proceso entre 360°C y 525°C, que se inicia con el ataque del  $\text{BaO}_2$  al  $\text{FeSO}_4$  según la reacción (a) seguido de una segunda etapa que consta de dos fenómenos diferentes, como es puesto de manifiesto en la curva de ATD del proceso (Fig.- I.13). La identificación de los productos de reacción llevada a cabo, y los datos de pérdida de peso obtenidos por termogravimetría, muestran que la reacción que tiene lugar es la representada mediante la ecuación:



Tenemos pues que, como primera etapa del proceso, tiene lugar la formación de  $\text{BaFeO}_3$  según la reacción (a), seguida de una segunda etapa que incluye dos pasos diferentes. Entre los productos de reacción no aparece la fase  $\text{BaFeO}_3$ , que debe ser consumida, por tanto, en la segunda etapa. Esto supone que la formación del  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$  tiene lugar por dos mecanismos diferentes, uno que implica la reacción directa entre el peróxido de bario y el sulfato ferroso, y un segundo mecanismo que transcurre a través del  $\text{BaFeO}_3$  formado en la primera etapa de la reacción. Estos mecanismos corresponden a las siguientes ecuaciones:

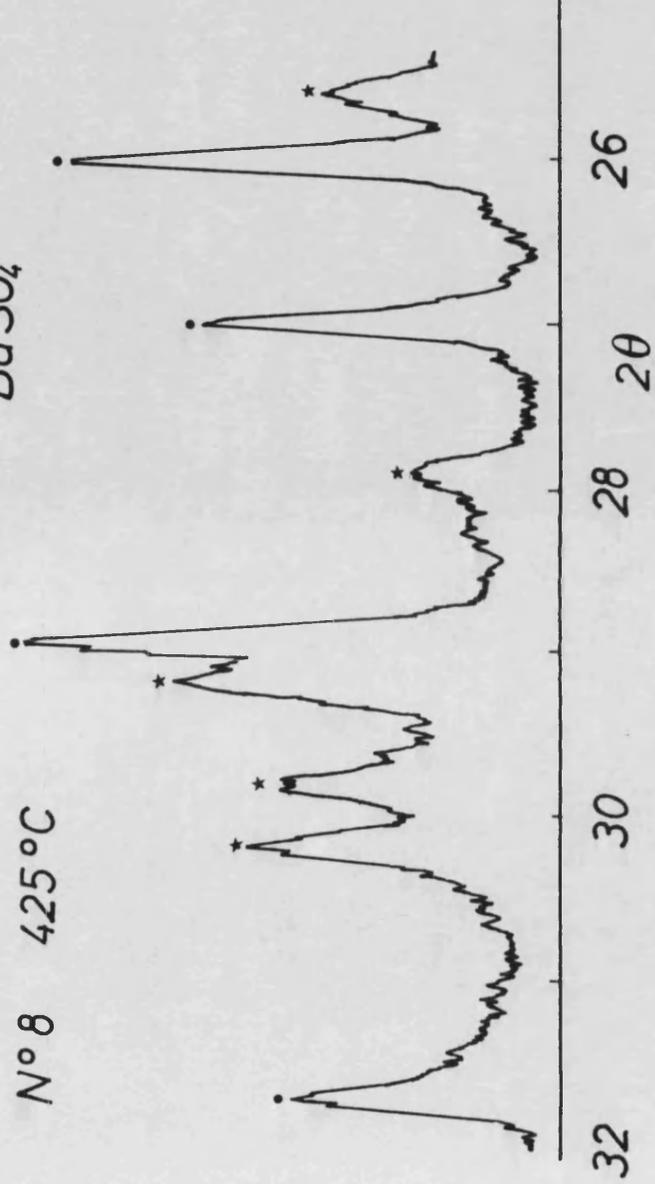


este segundo mecanismo implica la formación en una primera etapa de una estructura básica de perowskita,  $\text{BaFeO}_3$ , que posteriormente evoluciona a  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ , cuya estructura deriva formalmente de la perowskita por desplazamiento relativo de unas celdas respecto de otras, desplazamiento que puede describirse por el vector  $(1/2 a + 1/2 b + c)$ , e inserción de una capa de BaO entre capa y capa de perowskita<sup>(28)</sup>. Los diagramas de polvo obtenidos a partir de muestras de esta composición ( $\text{BaO}_2/\text{Fe}=3$ ). calentadas a  $500^\circ\text{C}$  y a  $850^\circ\text{C}$ , figura I.26, muestran que los picos obtenidos en ambos son básicamente los mismos, observándose un aumento en la definición de los mismos, y un ligero desplazamiento de los picos asignados a la fase  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ . Este hecho, junto con la ligera pérdida de peso que experimenta la muestra, a través de un proceso exotérmico, alrededor de  $550^\circ\text{C}$ , es interpretado en los siguientes términos. Durante el proceso de formación de la fase  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$  pueden insertarse en la red grupos  $\text{O}_2^-$  que ocuparían posiciones correspondientes a  $\text{O}^-$ , dado que las estructuras del óxido y peróxido de bario son las mismas. Al ser el grupo  $\text{O}_2^-$  más voluminoso que el  $\text{O}^-$ , esta sustitución provoca deformaciones en la red, que queda estabilizada cuando se descomponen típicamente los grupos  $\text{O}_2^-$  presentes en ella. La pérdida de peso observada es consistente con una sustitución del orden del 6% de los  $\text{O}^-$  de la red por  $\text{O}_2^-$ .

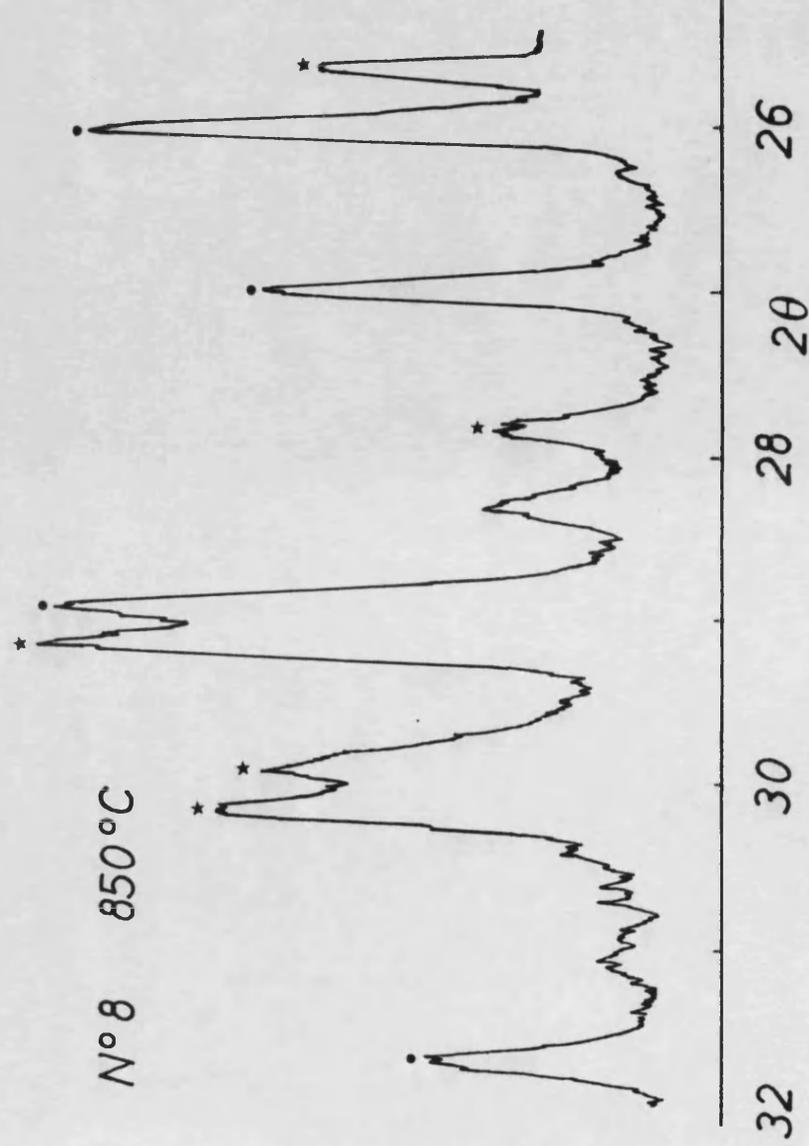
FIG. I.26

\*  $Ba_2FeO$   
•  $BaSO_4$

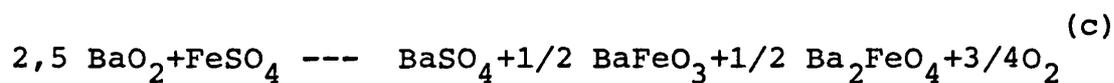
N° 8 425°C



N° 8 850°C



El estudio de la muestra 7, con relación Ba/Fe=2,5, pone de manifiesto un comportamiento intermedio entre el de las muestras 6 y 8, tal como era de esperar. En los productos de reacción se detectan las fases BaFeO<sub>3</sub> y Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, y la pérdida de peso corresponde a la pérdida de 3/4 O<sub>2</sub> por mol de FeSO<sub>4</sub> inicial. Estos datos permiten proponer la siguiente reacción neta:

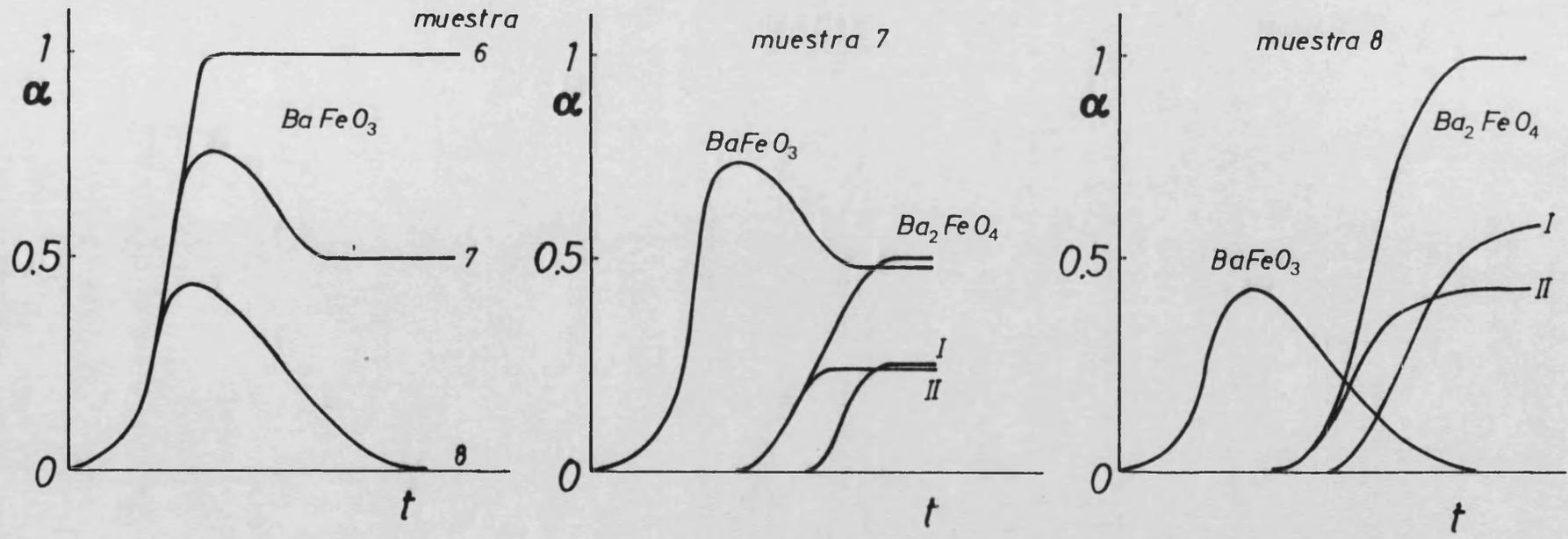


La curva de ATD pone de manifiesto que la formación de Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> tiene lugar, como en la muestra 8, a través de los dos mecanismos indicados, pudiendo concluirse, por comparación con al curva de ATD de la muestra n° 8, que cuando el proceso transcurre a través del mecanismo II, tiene lugar a temperatura inferior que cuando lo hace a través del mecanismo I, estando este favorecido al aumentar la concentración de BaO<sub>2</sub> en la muestra. Figuras I.12 y I.13.

La evolución con el tiempo de las cantidades de las dos fases que se obtienen como producto de reacción en las muestras 6, 7 y 8 queda plasmado de forma cualitativa en la figura I.27. En ella se pone de manifiesto claramente la secuencia temporal de los mecanismos de formación de las dos fases, así como la contribución de cada mecanismo a la cantidad final de fase obtenida.

Las muestras 9 y 10 que tienen relaciones Ba/Fe 3,5 y 4 respectivamente presentan un comportamiento mucho más complejo. El ataque del BaO<sub>2</sub> al FeSO<sub>4</sub> se inicia, como -

FIG. 1.27



en todos los casos, mediante la reacción (a), que tiene lugar en un 40% y 33% del  $\text{FeSO}_4$  inicial, respectivamente. El proceso que tiene lugar seguidamente no ha podido ser interpretado por no haber podido ser identificados los productos de reacción. Los difractogramas de estas muestras, figura - I.21, I.22, aparte de los picos característicos del  $\text{BaSO}_4$ , presentan picos anchos que ponen de manifiesto la baja cristalinidad de los productos formados.

No hemos podido identificar los productos formados por no existir en la bibliografía, compuestos del sistema - Ba-Fe-O que presentan picos a los mismos ángulos. Acerca de la naturaleza química de estos productos podemos indicar - que, en ellos, el hierro debe encontrarse en estado de oxidación superior a IV, al menos en parte, basandonos en los siguientes hechos:

A) Los productos de reacción de estas muestras, - descomponen rápidamente al ponerse en contacto con agua, con desprendimiento gaseoso y formación de un producto pardo-rojizo que resulta hidróxido ferrico. Este comportamiento - nos hace pensar en la presencia de Fe V en ellos dado que - tanto los compuestos de Fe IV como los de Fe VI con  $\text{Ba}^{+2}$  no descomponen en contacto con agua<sup>(29)</sup>.

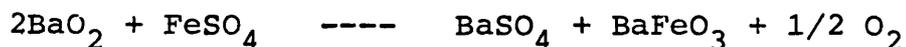
B) Los datos termogravimetricos de pérdida de peso son consistentes con un producto final (850°C) con fórmula empírica siguiente:

Muestra	Formula empírica	%FeIV	%FeV
9	$\text{Ba}_{2,5}\text{FeO}_{4,75}$	50	50
10	$\text{Ba}_3\text{FeO}_{5,5}$	0	100

Las muestras 1, 2, 3 y 4, que tienen una relación Ba/Fe < 2, podemos considerar, desde un punto de vista formal, que han sido preparadas por adición de sulfato ferroso en distintas proporciones a la muestra 6 (Ba/Fe=2), tal como se pone de manifiesto en la siguiente tabla:

N° Muestra	Ba/Fe real.	Ba/Fe formal.
1	0,5	(2BaO <sub>2</sub> + 1FeSO <sub>4</sub> ) +3FeSO <sub>4</sub>
2	1	" +1FeSO <sub>4</sub>
3	1,5	" +0,25FeSO <sub>4</sub>
4	1,75	" +0,125FeSO <sub>4</sub>

La forma de las curvas de analisis termico de estas muestras, y el hecho de que la temperatura del pico - exotérmico de ATD sea la misma en todos los casos, indica que el proceso que tiene lugar se inicia siempre, a través de la reacción de ataque del peróxido de bario sobre el sulfato ferroso ya estudiada:



Los datos de perdida de peso encontrados termogravimetricamente para estas muestras, tabla I,4, ponen de manifiesto que el consumo de sulfato ferroso en la reacción, es superior al calculado para el caso de que la unica reacción que tiene lugar durante el proceso sea unicamente la ya indicada. Este exceso en el consumo de FeSO<sub>4</sub> es puesto en evidencia en la grafica I.28, en la cual representamos la relación moles FeSO<sub>4</sub> consumidos/moles de BaO<sub>2</sub> presentes frente a la relación Ba/Fe de la muestra. En ella se pone

TABLA I.4

Ba/Fe	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$	$M_4/M_1$
0,5	0,474	0,237	0,138	0,335	1,410
1	0,337	0,337	0,059	0,278	0,825
1,5	0,332	0,498	0,020	0,311	0,626
1,75	0,264	0,462	0,009	0,255	0,552
1,90	0,267	0,507	0,008	0,259	0,510
2	0,166	0,333	0,000	0,167	0,500

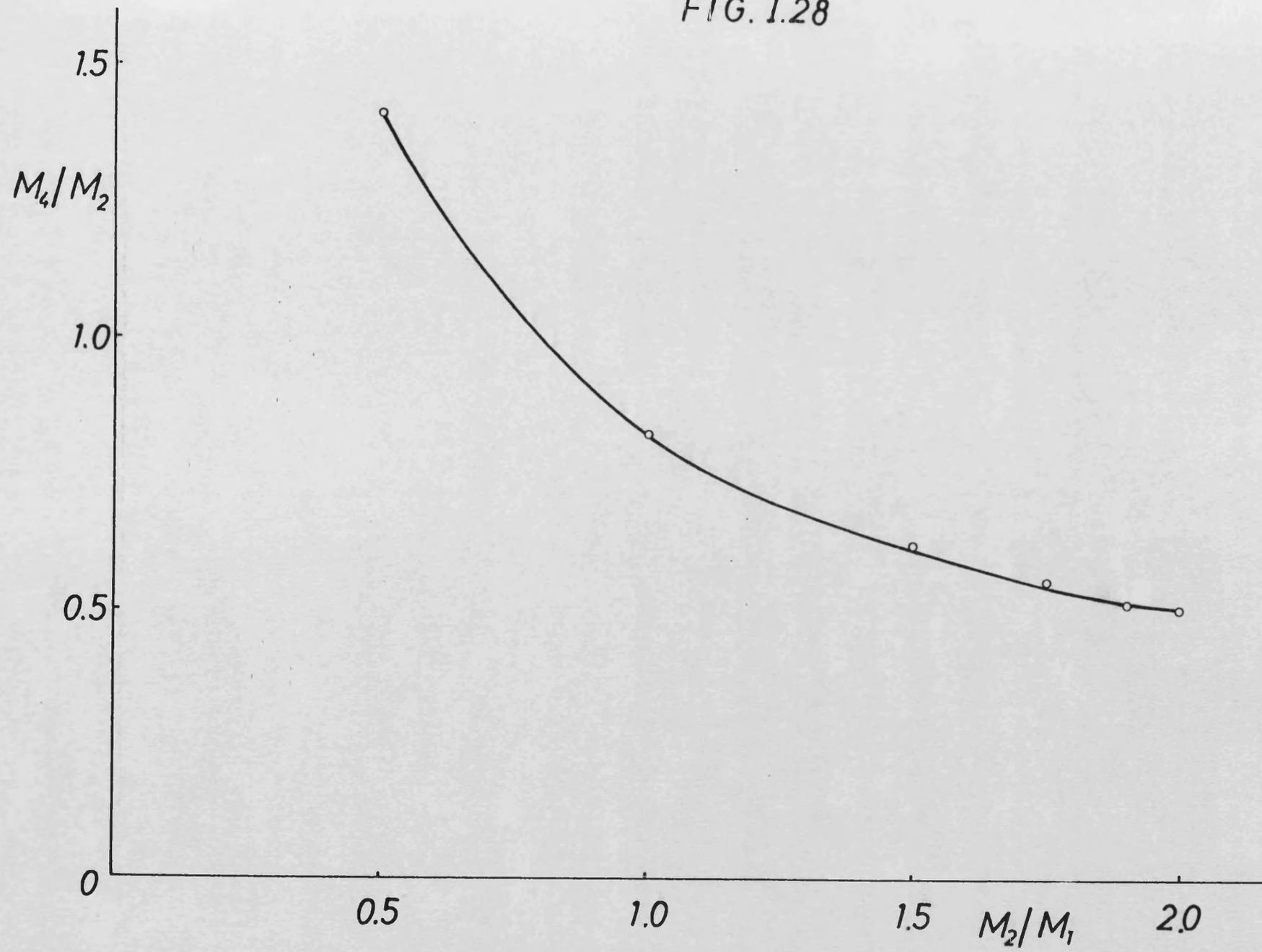
$M_1$  = Moles iniciales de sulfato ferroso.

$M_2$  = Moles iniciales de peróxido de bario.

$M_3$  = Moles de sulfato ferroso no consumidos.

$M_4$  = Moles de sulfato ferroso consumidos.

FIG. I.28



de manifiesto que el consumo de  $\text{FeSO}_4$  es, proporcionalmente, tanto más grande cuanto mayor es el exceso de  $\text{FeSO}_4$  sobre el estequiométrico.

De acuerdo con los productos de reacción, sólidos y gaseosos, identificados en estas muestra, proponemos los siguientes mecanismos de consumo de sulfato ferroso en exceso:



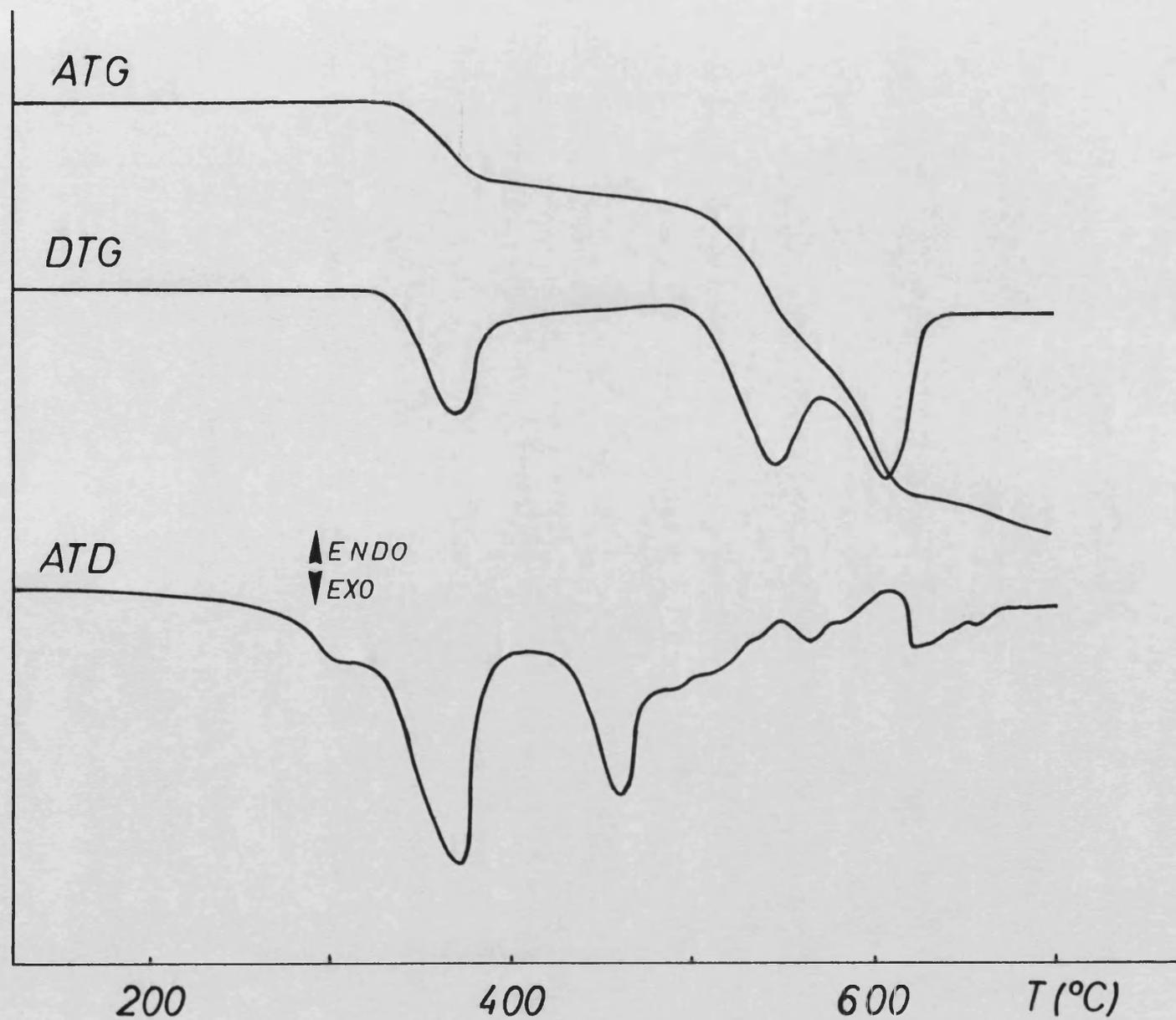
si bien la formación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  solo se detecta en pequeñas - cantidades.

Se aporta evidencia de la validez del mecanismo - III, en la experiencia que se describe a continuación. Se preparó una muestra de composición 1  $\text{BaSO}_4$  : 1  $\text{BaFeO}_{3-x}$  : 1  $\text{FeSO}_4$ , y fue sometida a análisis térmico. La curva de - ATD, que se muestra en la figura I.29, aparece un pico - exotérmico a  $370^\circ\text{C}$  que muestra claramente la existencia - de una reacción de oxidación a esta temperatura. El proce - so que tiene lugar entre  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  es la descomposi - ción de sulfato ferroso que no ha reaccionado en procesos anteriores.

Con los datos de entalpia de reacción obtenidos a partir de medidas experimentales, hemos procedido a - realizar un analisis termodinamico de las diferentes - reacciones propuestas en la sección precedente.



FIG. I.29



Este análisis va a consistir en la estimación de la entalpía y energía libre para las reacciones estudiadas, así como de la entalpía de formación y energía reticular de las especies obtenidas, de las cuales no existen datos en la bibliografía.

En primer lugar hemos procedido a calcular la  $\Delta H_f^\circ$  de la fase  $BaFeO_3$ , el valor encontrado es de  $H_f^\circ = 184$  Kcal/mol. Con este dato hemos procedido a la estimación de la energía reticular de esta fase, mediante un ciclo de Born-Haber, encontrando un valor de  $U^I = 3821$  Kcal/mol. Asimismo hemos procedido a hacer una estimación de la energía reticular mediante la fórmula de Kapusti  $U_{(k)}^I = 3281$  Kcal/mol.

Como hemos indicado en reacciones precedentes el  $BaFeO_3$  formado es una fase inestable, que evoluciona espontáneamente a una fase estable no estequiométrica de composición próxima a  $BaFeO_{2,5}$ . Hemos realizado un estudio termodinámico de esta evolución, que puede representarse mediante la ecuación:



el cálculo de  $\Delta G_R^\circ$  para la misma pondrá de manifiesto la espontaneidad de la misma.

El cálculo de  $\Delta G_R^\circ$  pasa por la estimación previa de la  $H_f^\circ$  de la fase más estable,  $BaFeO_{2,5}$ , que ha sido realizada a través del procedimiento siguiente.

Mediante la formula de Kapustinskii hemos estimado un valor de la entalpia reticular del  $\text{BaFeO}_{2,5}$ ,  $U_{(k)}^{\text{II}} = -2487 \text{ Kcal/mol}$ , por el mismo procedimiento empleado en el caso de la fase  $\text{BaFeO}_3$ . El valor encontrado de  $U_{(k)}^{\text{II}}$  ha sido corregido mediante un factor que ajuste el valor obtenido mediante Kapustinskii y lo aproxima a valores reales. Dado que no tenemos informaci3n de valores experimentales de entalpias reticulares de este tipo de compuestos, hemos empleado como factor el cociente entre las entalpias reticulares experimental y de Kapustinskii de la fase  $\text{BaFeO}_3$ . El uso de este factor esta justificado por las propias características del modelo de Kapustinskii, que soslaya la necesidad de conocer la estructura cristalina del compuesto, por lo que si bien los valores de energia reticular obtenidos no son significativos en valor absoluto son muy apropiados para propositos comparativos<sup>(35)</sup>. Esto supone que debe ser correcta la siguiente expresi3n:

$$\frac{U_{(k)}^{\text{I}}}{U_{(k)}^{\text{II}}} = \frac{U^{\text{I}}}{U^{\text{II}}}$$

y de la misma manera:

$$\frac{U^{\text{I}}}{U_{(k)}^{\text{II}}} = \frac{U^{\text{II}}}{U_{(k)}^{\text{II}}}$$

hemos definido el factor de correcci3n "f" mediante la expresi3n:

$$f = \frac{U^{\text{I}}}{U_{(k)}^{\text{I}}} = 1,2$$

encontrando un valor de  $U^{\text{II}} = U_{(k)}^{\text{II}}$  .  $f = 2984$  Kcal/mol. Con este valor de energía reticular y empleando un ciclo de Born-Haber como en las anteriores ocasiones hemos estimado el valor de  $\Delta H_f^\circ$  del  $\text{BaFeO}_{2,5}$ , para el cual hemos encontrado un valor de 682 Kcal/mol.

El razonamiento empleado, que es válido en términos generales, en nuestro caso debe poder aplicarse con tranquilidad habida cuenta que las fases  $\text{BaFeO}_3$  y  $\text{BaFeO}_{2,5}$  presentan estructuras muy parecidas, y los iones que las componen son semejantes.

A partir de los valores de  $\Delta H_f^\circ$  del  $\text{BaFeO}_3$  y del  $\text{BaFeO}_{2,5}$  encontramos para la descomposición del  $\text{BaFeO}_3$  un valor de  $\Delta H_R^\circ = -498$  Kcal/mol.

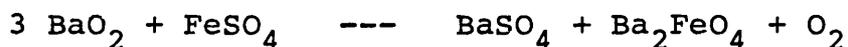
Considerando despreciable la contribución entropica de los sólidos al valor de  $\Delta G_R$  para el proceso en cuestión, encontramos un valor de  $\Delta G_R = -503$  Kcal/mol a  $673^\circ\text{K}$ . Valor este que pone de manifiesto el alto grado de inestabilidad termodinámica que posee la fase  $\text{BaFeO}_3$ .

Hemos realizado una estimación de la  $\Delta H_f^\circ$  de la fase  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ , siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del  $\text{BaFeO}_{2,5}$ . Haciendo uso de la fórmula de apustis kii realizamos una estimación de la entalpia reticular de la fase  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ ,  $U_{(k)}^{\text{III}} = 3907$  Kcal/mol, el factor de corrección empleado es el mismo que en el caso anterior, habida cuenta que la estructura del  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$  deriva formalmente de la estructura de perovskita del  $\text{BaFeO}_3$ . Encontramos un valor de entalpia reticular corregido  $U^{\text{III}} = 4688$  Kcal/mol. Mediante un ciclo de Born-Haber, haciendo

uso de datos bibliograficos y del valor de entalpia reticular obtenido, encontramos un valor de entalpia de formaci3n de la fase  $Ba_2FeO_4$  de  $\Delta H_f^\circ = 366$  Kcal/mol.

Los datos de  $\Delta H_f^\circ$  obtenidos para las diferentes - fases, nos permiten hacer una estimaci3n acerca de la viabilidad termodinamica de los dos mecanismos de formaci3n de la fase  $Ba_2FeO_4$  propuestos. Para ello estimaremos la - entalpia de reacci3n, que ser3 el factor preponderante en el valor de  $\Delta G_R$ .

Mecanismo I.-



$$\Delta H_R^\circ = -34 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R = -65 \text{ Kcal/mol}$$

Mecanismo II.-



$$\Delta H_R^\circ = -29 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^\circ = -44,7 \text{ Kcal/mol}$$

Asimismo hemos calculado  $\Delta H_R^\circ$  para la reacción de formación de la fase  $Ba_2FeO_4$ , por reacción entre la fase estable  $BaFeO_{2,5}$  y  $BaO_2$  según la ecuación:

Mecanismo III.-



$$\Delta H_R^\circ = + 469 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R = + 461 \text{ Kcal/mol}$$

Los resultados obtenidos permiten racionalizar desde el punto de vista termodinámico, diferentes aspectos del comportamiento de nuestro sistema:

1.- Los valores de  $\Delta G_R^\circ$  encontrados para los mecanismos I y II nos indican que ambos están igualmente favorecidos desde el punto de vista termodinámico, lo que explica el hecho de que ambos mecanismos se dan prácticamente a la misma temperatura, comportándose como reacciones paralelas con cierto carácter competitivo.

2.- El valor de  $\Delta G_R^\circ$  encontrado para el mecanismo III nos permite explicar el hecho de que no se aprecie en las curvas de análisis térmico de una muestra de composición  $1 BaSO_4 : 1 BaFeO_{2,5} : 1 BaO_2$ , ninguna reacción a  $350^\circ C$ , y que no se detecta la fase  $Ba_2FeO_4$  entre los productos de reacción de esta muestra.

Hemos estimado los valores de entalpía de reacción de los procesos que originan un consumo de sulfato ferroso superior al estequiométrico en las muestras que tienen una relación Ba/Fe menor que 2.

Se han encontrado los valores siguientes:

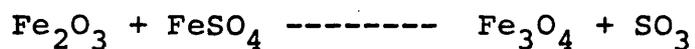
REACCION IV



$$\Delta H_R^\circ = -468 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{634 \text{ k}} = -507 \text{ Kcal/mol}$$

REACCION V



$$\Delta H_R^\circ = + 57 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{1073 \text{ k}} = -8 \text{ Kcal/mol}$$



APENDICE I

1.- Determinación experimental de entalpia de reacción.-

Se han realizado medidas calorimetricas con objeto de determinar la entalpia de reacción.

Condiciones experimentales, masa muestra 25mgr.,  
Vc = 4°C/min., Vpapel = 10 nun/min., Aref = 11.44, R = 8.

Se determina la entalpia mediante la siguiente expresión:

$$H = \frac{A_{med} \cdot R \cdot 60}{A_{ref} \cdot 1000 \cdot 2}$$

La medida del área encerrada bajo la curva se realizó mediante un planimetro.

Se ha obtenido un valor de  $\Delta H_R = 4.60$  Kcal/mol (media de dos determinaciones).

2.- Datos bibliograficos empleados en el analisis termodinamico del sistema  $BaO_2 - FeSO_4$ .-

\*calculadas como  $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{vap} + \sum PI_i$

°calculado como valor medio entre los valores de  $\Delta H_f^\circ$  estimados mediante un ciclo de Born-Haber para el  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $SrSO_4$ .

	$\Delta H_f^\circ$ (Kcal/mol)	ref.
$O_2^\equiv$	110	30
$O^\equiv$	217	31
*Ba <sup>+2</sup>	398	32
*Fe <sup>+2</sup>	653	32
*Fe <sup>+3</sup>	1363	32
*Fe <sup>+4</sup>	2658	32
$^\circ SO_4^\equiv$	160	32

	U(Kcal/mol)	ref.	$\Delta H_f^\circ$ (Kcal/mol)	ref.	S(u.e)	ref
BaSO <sup>4</sup>	879	32	350	33	--	--
FeSO <sub>4</sub>	716	33	223	*		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---		196	32	--	--
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	---		267	32	--	--
SO <sub>2</sub> (g)	---		71	32	59	32
SO <sub>3</sub> (g)	---		95	32	61	32

\* calculado mediante un ciclo de Born-Haber.

### 3.- Estimación de parámetros termodinámicos de los productos de reacción obtenidos.-

3.1. Cálculo de la entalpía de formación y de la energía reticular de la fase BaFeO<sub>3</sub>.



$$\Delta H_f^\circ \quad 153 \quad 223 \quad 350 \quad X$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ BaFeO}_3 = -5 - 223 - 2 \cdot 153 + 350 = -184 \text{ Kcal/mol}$$

$$U^I = \Delta H_f^\circ \text{ BaFeO}_3 - \Delta H_f^\circ \text{ Ba}^{+2} - \Delta H_f^\circ \text{ Fe}^{+4} - 3 \cdot \Delta H_f^\circ \text{O}^-$$

$$U^I = -184 - 398 - 2658 - 3 \cdot 217 = -3821 \text{ Kcal/mol.}$$

3.2. Estimación de la energía reticular de la fase BaFeO<sub>3</sub> mediante la fórmula de Kapustinskii<sup>(34)</sup>.-

$$U_{(k)}^I = 108 \cdot V \cdot \frac{z^+}{r^+} \cdot \frac{z^-}{r^-} \text{ KI/mol}$$

$z^+$ ,  $z^-$ , cargas del cation y del anion.

$r^+$ ,  $r^-$ , radios del cation y del anion.

V, número de iones por fórmula más sencilla.

en la utilización de la fórmula Kapustinskii, hacemos uso de los valores de  $\bar{z}^+$  y  $\bar{r}^+$ , obtenidos como media aritmética de los valores encontrados para los cationes que forman parte de la fórmula más sencilla obtenidos de la referencia (32).

$$U_{(k)}^I = 108.5 \cdot \frac{\frac{-4+2}{2} \cdot 2}{\frac{0,062+0,143}{2} + 0,132} = 13670 \text{ KJ/mol} = 3281 \text{ Kcal/mol}$$

3.3. Estimación de los parámetros cinéticos de la fase -  $\text{BaFeO}_{2,5}$ .

3.3.1. Estimación de la energía reticular de la fase  $\text{BaFeO}_{2,5}$  mediante la fórmula de Kapustinskii.

$$U_{(k)}^{II} = 108.4,5 \cdot \frac{\frac{-3+2}{2} \cdot 2}{\frac{0,067+0,143}{2} + 0,132} = 10363 \text{ KJ/mol} = 2487 \text{ Kcal/mol}$$

3.3.2. Estimación de la  $U^{II}$  corrigiendo la  $U^{II}$  (k) mediante el factor  $f = \frac{U^I}{U^I(k)} = \frac{3281}{2487} = 1,2$ .

$$U^{II} = 2487 \cdot 1,2 = 2984 \text{ Kcal/mol}$$

3.3.3. Estimación de la  $H_f^\circ$  del  $\text{BaFeO}_{2,5}$  mediante un ciclo de Born-Haber.

$$\Delta H_f^\circ \text{ BaFeO}_{2,5} = \Delta H_f^\circ \text{ Ba}^{+2} + \Delta H_f^\circ \cdot \text{Fe}^{+3} + 2,5 \cdot \Delta H_f^\circ \text{O} = -U^{II}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ BaFeO}_{2,5} = 398 + 1362 + 2,5 \cdot 217 - 2984 = -682 \text{ Kcal/mol}$$

3.4.- Estimación de los parámetros cinéticos de la fase  $\text{Ba}_2 \text{FeO}_4$ .

3.4.1. Estimación de la energía reticular de la fase  $Ba_2FeO_4$  mediante la formula de Kapustinskii.

$$U_{(k)}^{III} = 108.7 \frac{\frac{2 \cdot 2 + 4}{3} \cdot 2}{\frac{0,062 + 2 \cdot 0,143}{3} + 0,132} = 16279 \text{ KJ/mol} = 3907 \text{ Kcal/mol}$$

3.4.2. Estimación de la  $U^{III}$  corrigiendo  $U_{(k)}^{III}$  mediante el factor  $f = 1.2$ .

$$U^{III} = 3907 \cdot 1,2 = 4688 \text{ Kcal/mol}$$

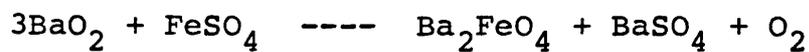
3.4.3. Estimación de la entalpia de formación mediante ciclo de Born-Haber.

$$\Delta H_f^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(Ba^{+2}) + \Delta H_f^\circ(Fe^{+4}) + 4 \Delta H_f^\circ(O^{\ominus}) - U^{III}$$

$$H_f^\circ = 2 \cdot 398 + 2658 + 4 \cdot 217 - 4688 = 366 \text{ Kcal/mol}$$

4.- Estimación de la entalpia de reacción, de los diferentes mecanismos propuestos.-

#### REACCION I.



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(Ba_2FeO_4) + \Delta H_f^\circ(BaSO_4) - 3\Delta H_f^\circ(BaO_2) - \Delta H_f^\circ(FeSO_4)$$

$$\Delta H_R^\circ = -366 - 350 + 3 \cdot 153 + 223 = -34 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{643} = -34 - 643 \cdot 0,049 = -65 \text{ Kcal/mol}$$

## REACION II.



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Ba}_2\text{FeO}_4) - \Delta H_f^\circ (\text{BaO}_2) - \Delta H_f^\circ (\text{BaFeO}_3)$$

$$\Delta H_f^\circ = - 336 + 184 + 153 = - 29 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{643\text{K}} = - 29 - 643 \frac{0,049}{2} = - 44,7 \text{ Kcal/mol}$$

## REACCION III



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Ba}_2\text{FeO}_4) - \Delta H_f^\circ (\text{BaO}_2) - \Delta H_f^\circ (\text{BaFeO}_{2,5})$$

$$\Delta H_R^\circ = - 366 + 153 + 682 = + 469 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{643} = 469 - 643 \frac{0,049}{4} = + 461 \text{ Kcal/mol}$$

## REACION IV



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{BaFeO}_{2,5}) + 1/2 \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) + \Delta H_f^\circ (\text{SO}_3) - \Delta H_f^\circ (\text{BaFeO}_3) - \Delta H_f^\circ (\text{FeSO}_4)$$

$$\Delta H_R^\circ = - 682 - 1/2 \cdot 196 - 95 + 184 + 223 = -468 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{643} = - 468 - 643 \cdot 0,061 = - 507 \text{ Kcal/mol}$$

## REACION V

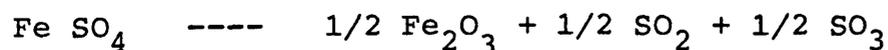


$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4) + \Delta H_f^\circ (\text{SO}_3) - \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) - \Delta H_f^\circ (\text{FeSO}_4)$$

$$\Delta H_R^\circ = -267 - 95 + 196 + 223 = +57 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{1073} = +57 - 1073 \cdot 0,061 = -8 \text{ Kcal/mol}$$

## REACION VI

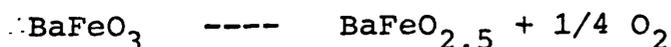


$$\Delta H_R^\circ = 1/2 (\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{SO}_3)) - \Delta H_f^\circ(\text{FeSO}_4)$$

$$\Delta H_R^\circ = 1/2 (196 + 71 + 95) - 223 = +42 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{643} = 42 - 643 \cdot \frac{0,061 + 0,059}{2} = +3,4 \text{ Kcal/mol}$$

## REACION VII



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{BaFeO}_{2,5}) - \Delta H_f^\circ(\text{BaFeO}_3) = -682 + 184 = -498 \text{ Kcal/mol}$$

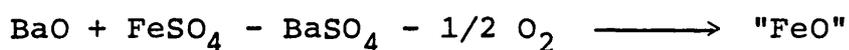
$$\Delta G_R^{643} = -498 - 643 \cdot \frac{0,049}{4} = -512 \text{ Kcal/mol}$$

5.- Estimación de la entalpía de reacción de las posibles reacciones entre diferentes óxidos de hierro y bario

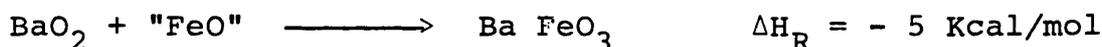
	$\Delta H_f^\circ$			
BaO <sub>2</sub>	158	32		
BaO	139	32		
FeO	63	32		
			$\Delta H_f^\circ$	Kcal/mol Fe
2 BaO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		—————>	2 BaFeO <sub>3</sub> + 1/2 O <sub>2</sub>	+67
BaO <sub>2</sub> + BaO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		—————>	2 BaFeO <sub>3</sub>	+60
2 BaO + 1/2 O <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		—————>	2 BaFeO <sub>3</sub>	+45
BaO <sub>2</sub> + FeO		—————>	BaFeO <sub>3</sub>	+32
BaO + 1/2 O <sub>2</sub> + FeO		—————>	BaFeO <sub>3</sub>	+18

6.- Estimación de la entalpía de formación de unos óxidos de hierro formales, que vamos a representar por "FeO" y "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"

El "FeO" se define mediante la ecuación



y si lo sustituimos en la ecuación (a) queda



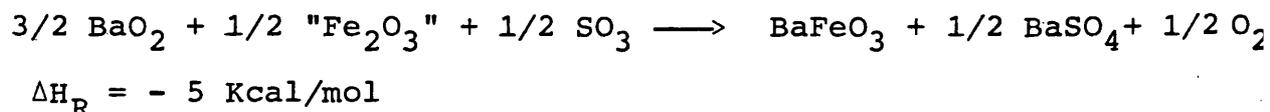
despejando  $H_f^\circ$  "FeO" obtenemos un valor de

$$\Delta H_f^\circ \text{"FeO"} = - 184 + 153 + 5 = - 26 \text{ Kcal/mol de Fe}$$

Definimos, asimismo, el "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" mediante la ecuación:



y si lo sustituimos en la ecuación (a) queda



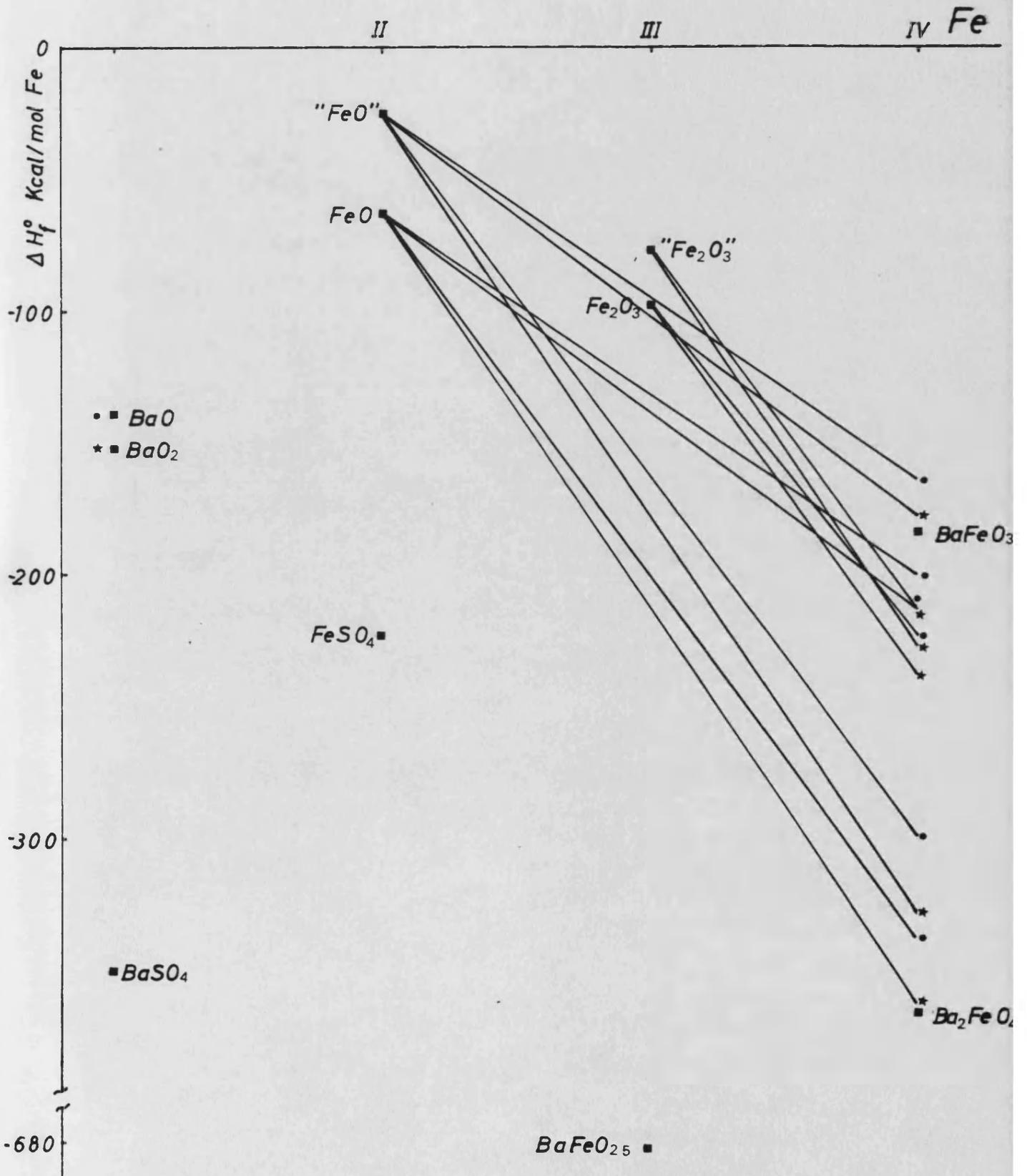
despejando  $\Delta H_f^\circ$  "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" obtenemos un valor de

$$\Delta H_f^\circ \text{"Fe}_2\text{O}_3\text{"} = - 77 \text{ Kcal/mol de Fe}$$

Estos óxidos de hierro son un artificio, y no implican en ningún caso, la formación de óxidos de hierro como intermedios en el transcurso de la reacción.

7.-En la figura I.A se muestran las posiciones relativas de las diferentes especies que forman parte del sistema. Así mismo se muestran las reacciones posibles.

FIG. I.A



APENDICE II

Propiedades magnéticas de los metaferrosos IV de bario,  $\text{BaFeO}_{3-x}$ .

La revisión más completa de las propiedades magnéticas en relación con la estructura de óxidos ternarios de tipo  $\text{ABO}_3$  fue recientemente realizada por ARJOMAND y MACHIN<sup>(46)</sup>. En este trabajo se presentan, entre otros muchos resultados, las medidas de momento magnético efectivo, temperatura de antiferromagnetismo de Neel y constante de Curie-Weiss del  $\text{BaFeO}_3$  (obtenido por tratamiento del  $\text{BaFeO}_{2,5}$  en atmósfera de oxígeno a 400 bar y 600°C). Los valores citados son respectivamente,  $\mu = 2,45 \text{ MB (80 K)}$ ,  $\theta = -480 \text{ K}$  y  $T_N = 190 \text{ K}$ .

De las fases no estequiométricas  $\text{BaFeO}_{3-x}$  (0,15) solo se conoce un estudio de propiedades magnéticas. Concretamente McChesney y Cols. encuentran una transición brusca desde ferrimagnetismo a antiferromagnetismo a 164 K al enfriar muestras de estequiometría  $\text{BaFeO}_{2,95}$ <sup>(47)</sup>.

No es fácil predecir el comportamiento magnético de mezclas de hierro III y hierro IV, y los resultados anteriores lo confirman. No obstante, dado que no se conocen datos de comportamiento magnético de fases con bajo contenido en hierro IV, hemos realizado un conjunto de medidas de magnetización y susceptibilidad en rangos de temperatura de 77-293 K y 293-900 K respectivamente sobre una muestra que contiene  $\text{BaFeO}_{2,65}$ .

En la figura I.B se presentan las curvas de variación de la magnetización con la temperatura, y en la figura I.C las correspondientes medidas de susceptibilidad. El comportamiento magnético indica



claramente que se trata de una fase ferromagnética. La transición al comportamiento paramagnético se presenta a temperatura próxima a 700 K. Una estimación de la temperatura ferromagnética de Curie  $T_c$  se puede obtener por extrapolación de la curva de la inversa de la susceptibilidad paramagnética frente a la temperatura. De este modo se obtiene un valor de  $T_c$

Los valores de imantación a saturación son bajos (2.4, 2.2, y 1,84 Gauss.  $\text{cm}^3/\text{gr}$ , para 77, 150, y 300 K). Comparados con otros óxidos mixtos de hierro típicamente ferromagnéticos, como muchas hexaferritas, son diez veces inferiores. Por el contrario el valor hallado para la temperatura de Curie es semejante al de muchas hexaferritas<sup>(48)</sup>.

Este hecho hace interesante un estudio más profundo de las propiedades magnéticas de los metaferrosos IV con bajo contenido en hierro IV ( $x = 0,15 - 0,50$ ), en especial el estudio de la anisotropía de las interacciones. No obstante deberán realizarse experiencias sobre materiales puros, esto es, sin diluir en sulfato de bario, para corroborar este tipo de comportamiento.

TABLA

77°K		150°K	
$\sigma \cdot 5$	H(Koe)	$\sigma \cdot 10^2$	H(Koe)
33,80	16,00	28,73	17,00
31,86	14,00	26,78	14,00
29,91	12,00	24,62	11,00
27,75	10,00	22,03	8,00
24,19	7,00	20,09	6,00
21,49	5,00	17,93	4,00
18,57	3,00	15,44	2,00
16,85	2,00	14,04	1,00
14,90	1,00	12,31	0,05
13,82	0,50	10,58	-0,20
12,85	0,20	8,75	-0,50
12,42	0,07	6,80	-1,00
12,31	0,05	4,53	-1,50
12,31	-0,07	1,12	-2,00
10,15	-0,20		
8,42	-0,60		
7,99	-0,50	$\sigma$ 293°K	
6,80	-0,75	$\sigma \cdot 10^2$	H(Koe)
5,62	-1,00	21,38	17,
3,13	-1,50	20,30	14,
		18,68	11,
		16,85	8,
		15,44	6,
		13,93	4,
		12,31	2,
		11,34	1,
		10,26	0,5

FIG. I.B

$\sigma \cdot 10^2$  (gauss  $\cdot$  cm<sup>3</sup>/g)

30

20

10

0

77 K

150 K

293 K

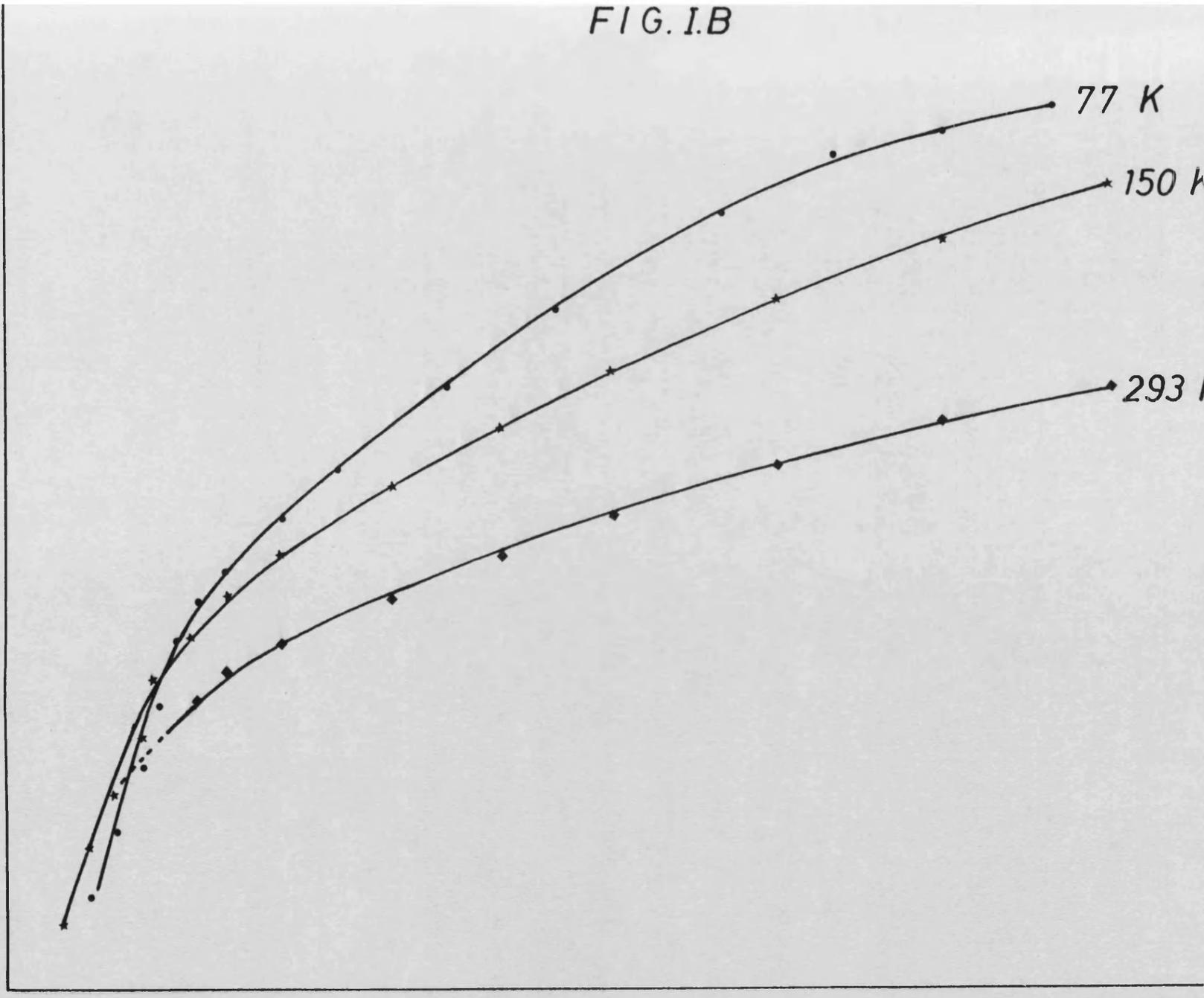
0

5

10

15

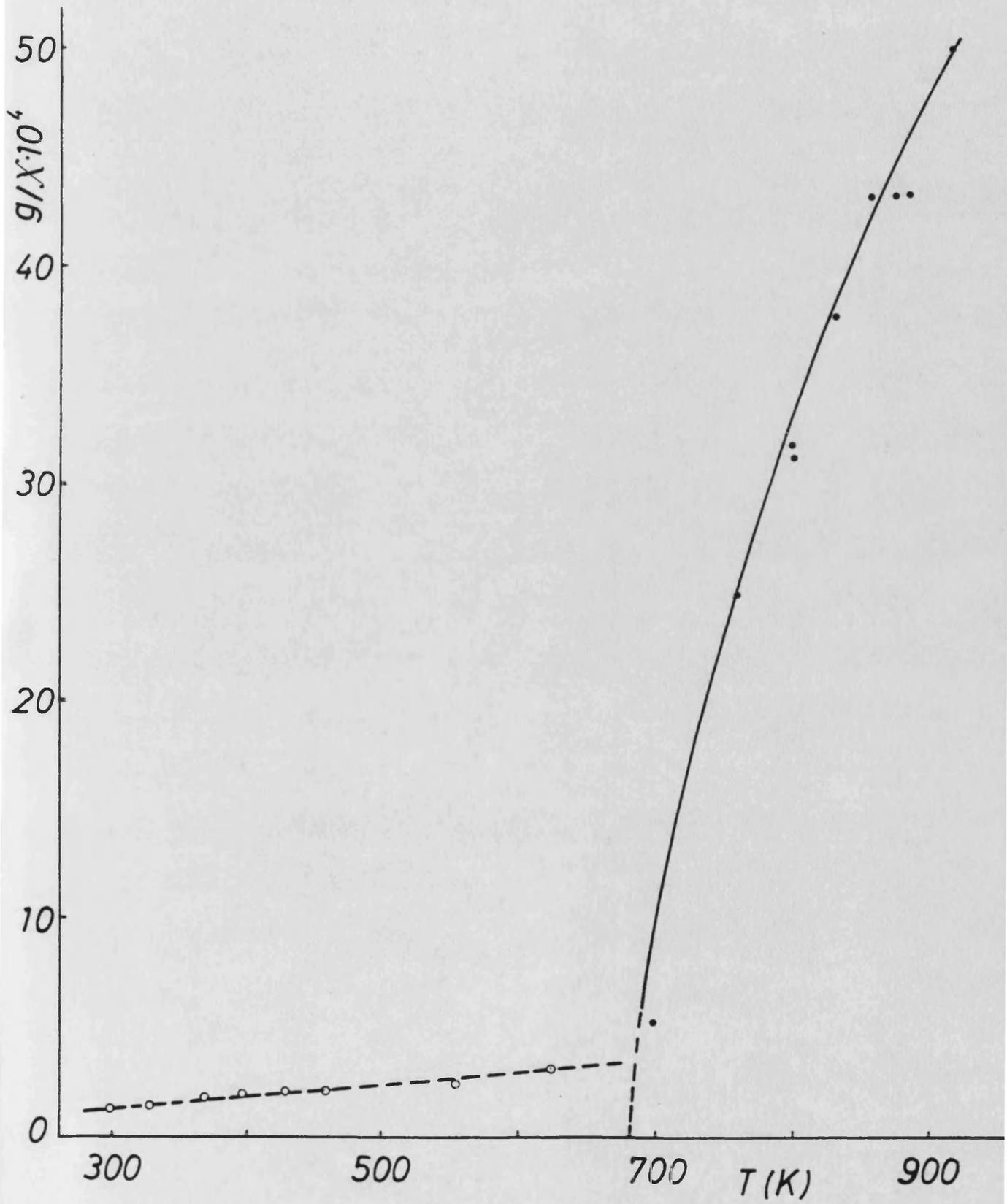
H (Koe)



TABLA

T(K)	$g/x \cdot 10^4$
297	1,14
333	1,24
350	1,29
371	1,36
383	1,40
391	1,42
402	1,47
435	1,60
473	1,82
561	2,35
625	3,00
697	5,10
765	25,64
793	32,25
813	32,25
834	38,46
841	45,45
870	45,45
885	45,45
913	50,00
934	50,00

FIG. 1.C



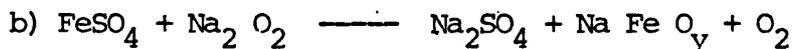
CAPITULO II



## II.1 INTRODUCCION

Tal como hemos indicado al plantear los objetivos de este trabajo, nos hemos propuesto estudiar la reacción en estado sólido entre el sulfato ferroso anhidro y el peróxido sódico, la cual, como sabemos por experiencias preliminares, conduce en las condiciones adecuadas a la obtención de ferrato VI de sodio.

Ante el resultado negativo que hemos obtenido en la búsqueda de antecedentes bibliograficos de esta reacción, o alguna semejante, nos hemos planteado algunos esquemas de reacción a priori, de los cuales los más consistentes son:



Junto con estos dos esquemas principales, pueden darse reacciones competitivas ó paralelas, de descomposición de alguno de los reactivos.

El hecho de que cada uno de estos dos esquemas de reacción impliquen desprendimiento de gases en cantidades diferentes, nos da motivo para considerar la Termogravimetría junto con el Analisis Termico Diferencial, como las tecnicas más adecuadas para abordar el estudio de esta reacción.

### II.1.1 METODO DE TRABAJO

En la investigación del comportamiento del sistema  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  hemos seguido el siguiente esquema de trabajo:

a) Preparación de mezclas  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ , con relaciones molares comprendidas entre 0,25 y 3,5.

b) Análisis térmico de las muestras preparadas, optimizando las condiciones experimentales de obtención de los termogramas.

c) Identificación de los productos de reacción, tanto sólidos como gaseosos, mediante técnicas químicas y físicas.

d) Análisis Cinético de la reacción.

#### II.1.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se han preparado muestras mezclando sulfato ferroso y peróxido sódico en distintas relaciones molares  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ :

n° muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$	0,25	0,5	1	1,5	1,75	2	2,5	3	3,5

El procedimiento seguido en la preparación es el siguiente:

Los reactivos, exactamente pesados, son molidos y homogenizados manualmente en mortero de ágata, este proceso se realiza en una caja seca sobre pentóxido de fósforo e hidróxido sódico. Las muestras se guardan en frascos cerrados y se almacenan en desecador con  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{NaOH}$ .

## II.2 ANALISIS TERMICO

### II.2.1 -CONDICIONES EXPERIMENTALES.

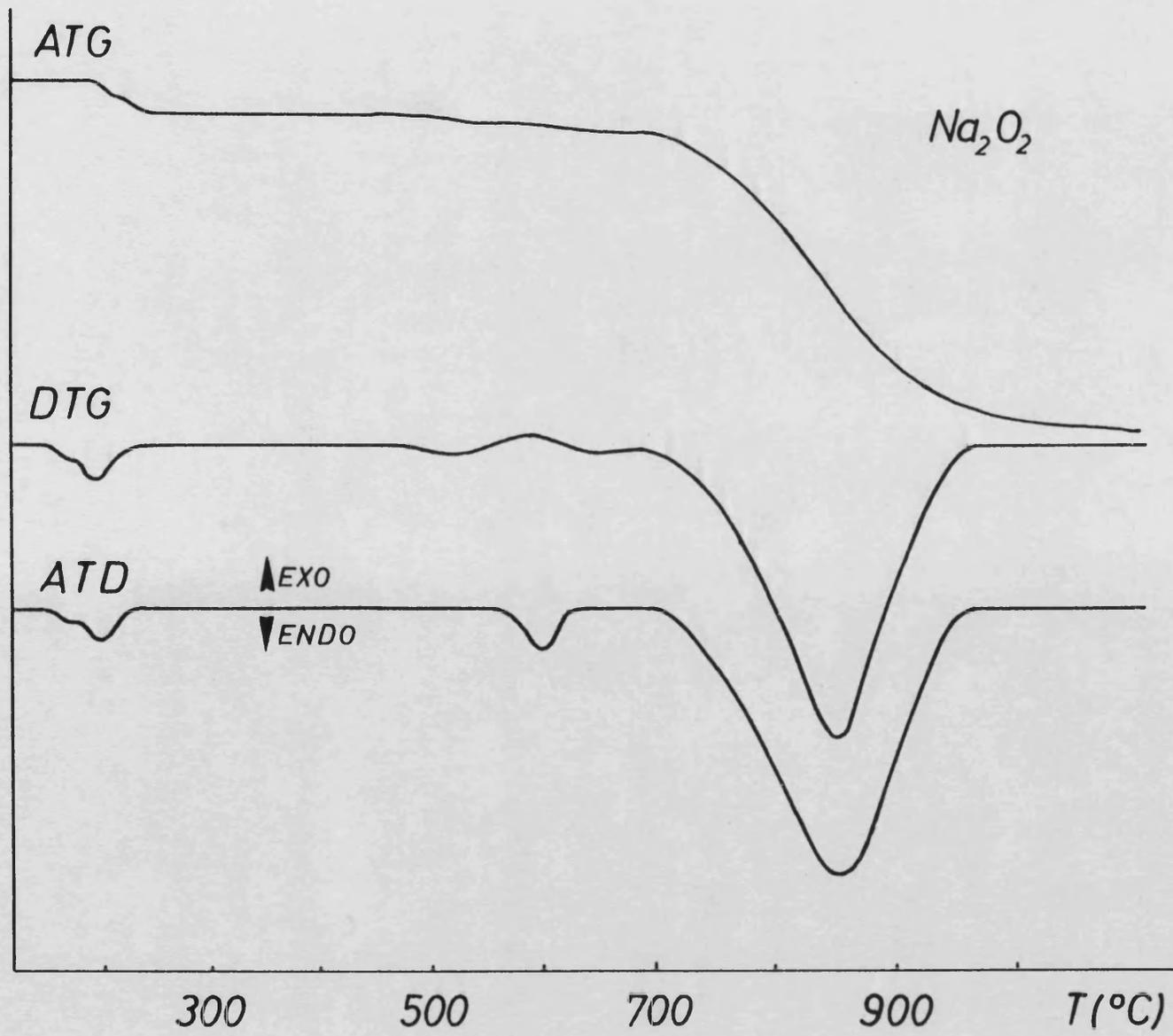
Mediante la realización de un conjunto de experiencias preliminares de AT de las muestras preparadas, hemos podido determinar las condiciones operativas que nos han permitido obtener las curvas que presentan la máxima resolución entre los diferentes procesos que tienen lugar durante el calentamiento de las muestras, junto con la máxima precisión en la determinación de las variaciones de peso experimentadas por la muestra. Las condiciones experimentales finalmente elegidas son las siguientes: Velocidad de calentamiento 6°C/min., masa de muestra 100 mgr., crisoles cilindricos de alumina, atmosfera dinámica de nitrógeno seco, como referencia en ATD se emplea alumina.

En los ensayos realizados con atmosfera dinámica de aire se observa que la única diferencia existente con los realizados con nitrógeno, es un aumento de peso acompañado de un peso exotérmico en el ATD, que se interpreta como una oxidación del sulfato ferroso, con fijación del oxígeno y formación de oxosulfato de hierro III<sup>(1)</sup>.

### II.2.2 -PEROXIDO DE SODIO.

El análisis térmico de peróxido sodico empleado como producto de partida, se ha realizado en las mismas condiciones que el resto de las experiencias llevadas a cabo con nuestras muestras: obteniendose las curvas que se muestran en la figura II.1.

FIG. II.1



La curva de ATG muestra una pérdida de peso pequeña acompañada en el ATD de dos picos a 220°C y 250°C seguida de un palier de peso, hasta los 700°C en que se inicia una pérdida de peso, en una sola etapa, con un pico endo a 860°C . El ATD presenta asimismo un pequeño pico endo a 500°C.

La primera pérdida de peso es debida a la pérdida de agua que pueden contener impurezas de  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presentes en el producto comercial. El pico a 500°C en el ATD, detecta la fusión del  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , a la que sigue una lenta evolución  $\text{O}_2$  que se transforma en una brusca descomposición que se inicia a 715°C, y finaliza a 950°C. (30)

### II.2.3 -RESULTADOS. DESCRIPCION DE LAS CURVAS DE AT.

En la figura II.2, se presentan las curvas de ATG de las distintas muestras estudiadas. En todas ellas aparece una pérdida de peso en dos etapas, una de pequeña magnitud acompañada de un pequeño pico endotérmico en el ATD a 250°C, y la segunda, mucho más intensa que la primera, muy rápida, y que es acompañada por un pico exotérmico muy intenso y agudo a 300°C. La magnitud relativa de esta pérdida de peso disminuye conforme aumenta la relación  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ . Este es el único proceso que tiene lugar en las muestras 2, 3 y 4. En la muestra 1 se observa además, la existencia de una pérdida de peso entre 525 y 675, que tiene lugar en dos etapas, tal como se pone de manifiesto por la existencia de dos picos en el DTG - y en el ATD, endotérmicos ambos, Figuras II.3, 4, 5 y 6.

Las muestras 5, 6, 7, 8 y 9 experimentan un segundo proceso que transcurre con pérdida de peso, entre 700°C y 1100°C. El DTG no pone de manifiesto más que la existencia de una pérdida de peso en una sola etapa, pero el ATD demuestra que este proceso es complejo. Todas las muestras presentan una banda exotérmica, que se inicia a unos 600°C, y presenta picos a 650°y 730°C, que enlaza, con un pico endotérmico, ancho, centrado a unos 1000°C. Los picos exotérmicos aumentan su intensidad conforme nos desplazamos en la serie hacia mayores relaciones  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ . Figuras II.7, II.8, II.9, II.10 y II.11.

FIG. II.2

ATG

Muestra

1

2

3

4

5

6

7

8

9

400

800

1200 T (°C)

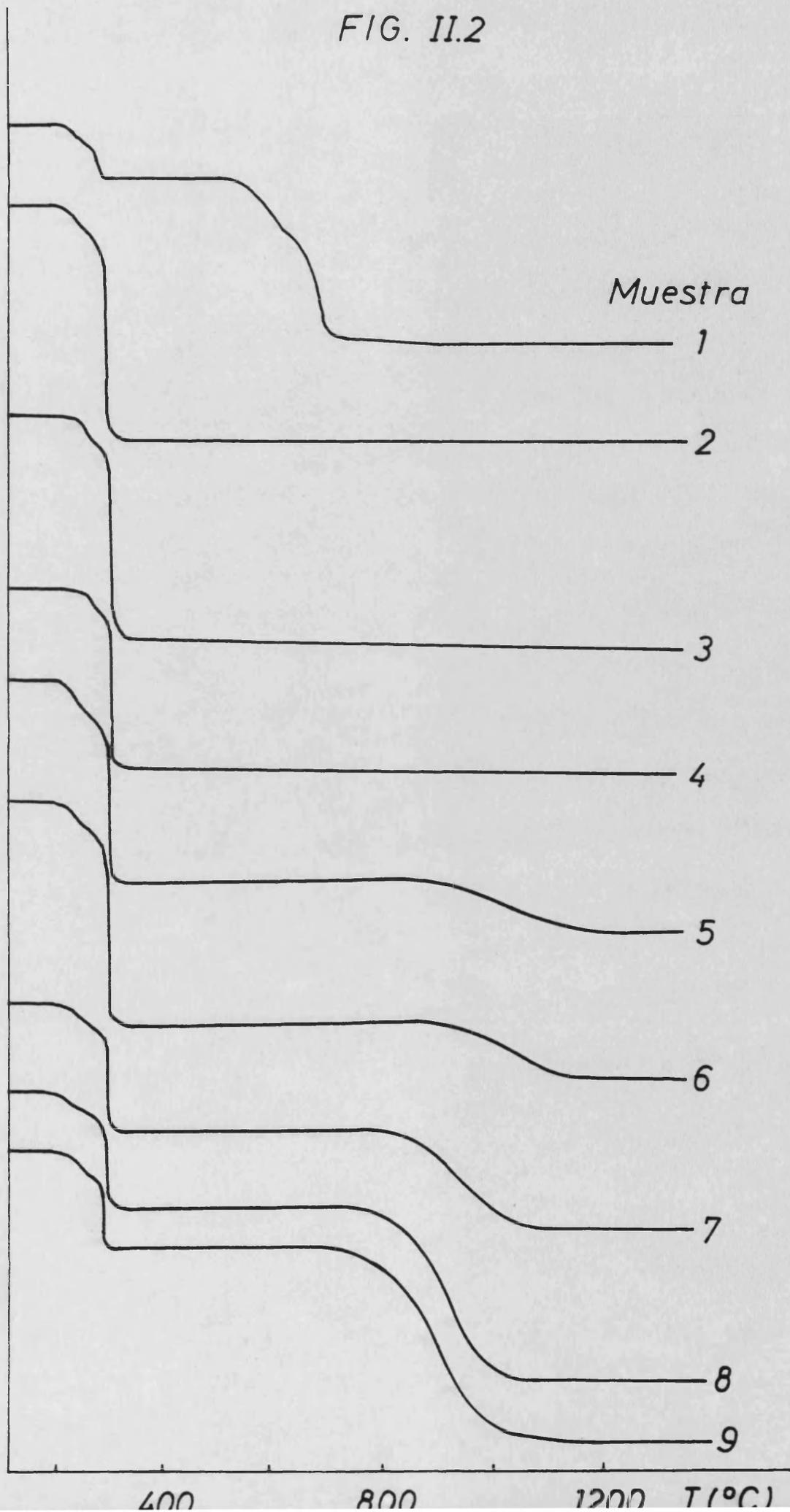


FIG. II.3

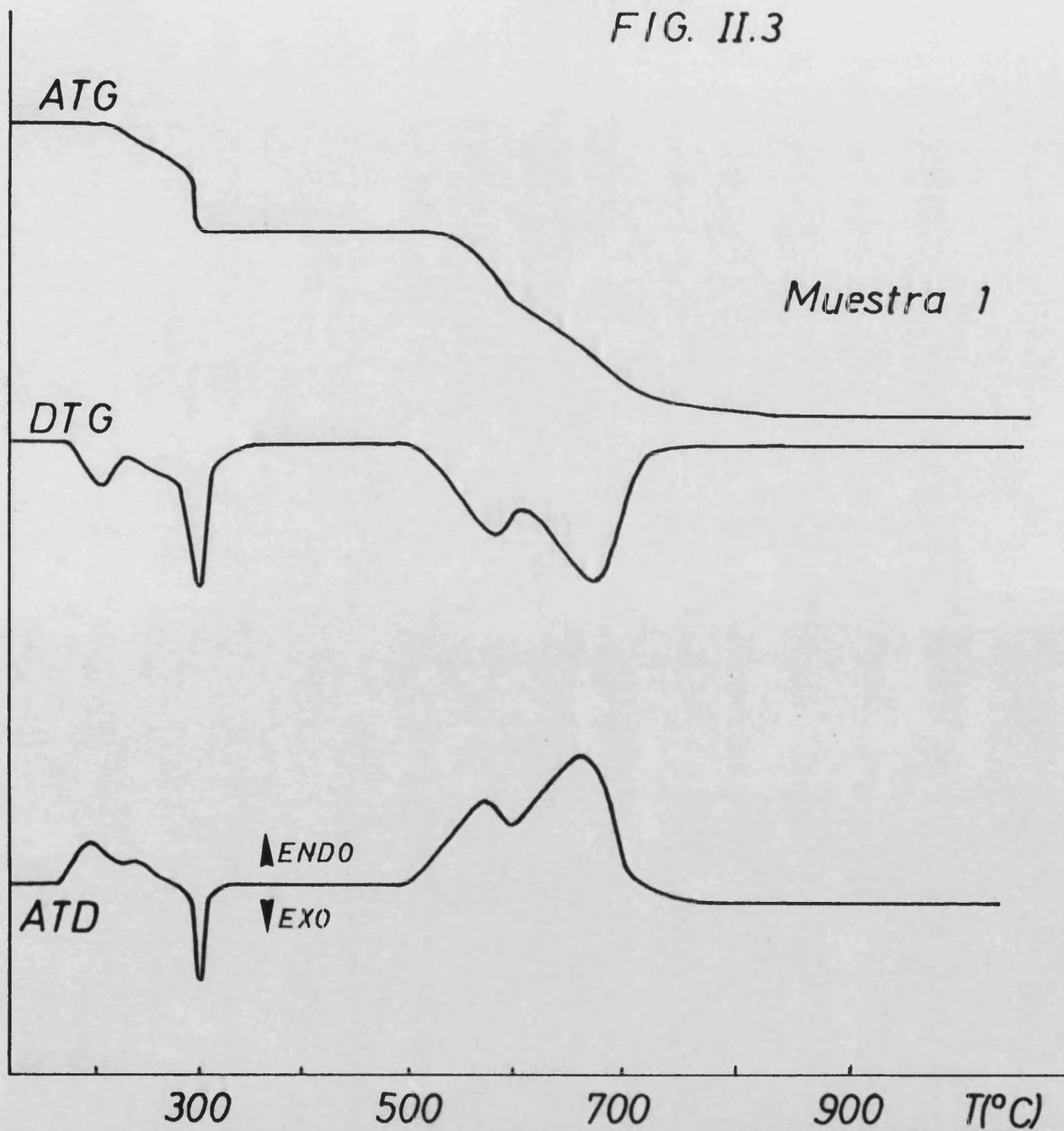
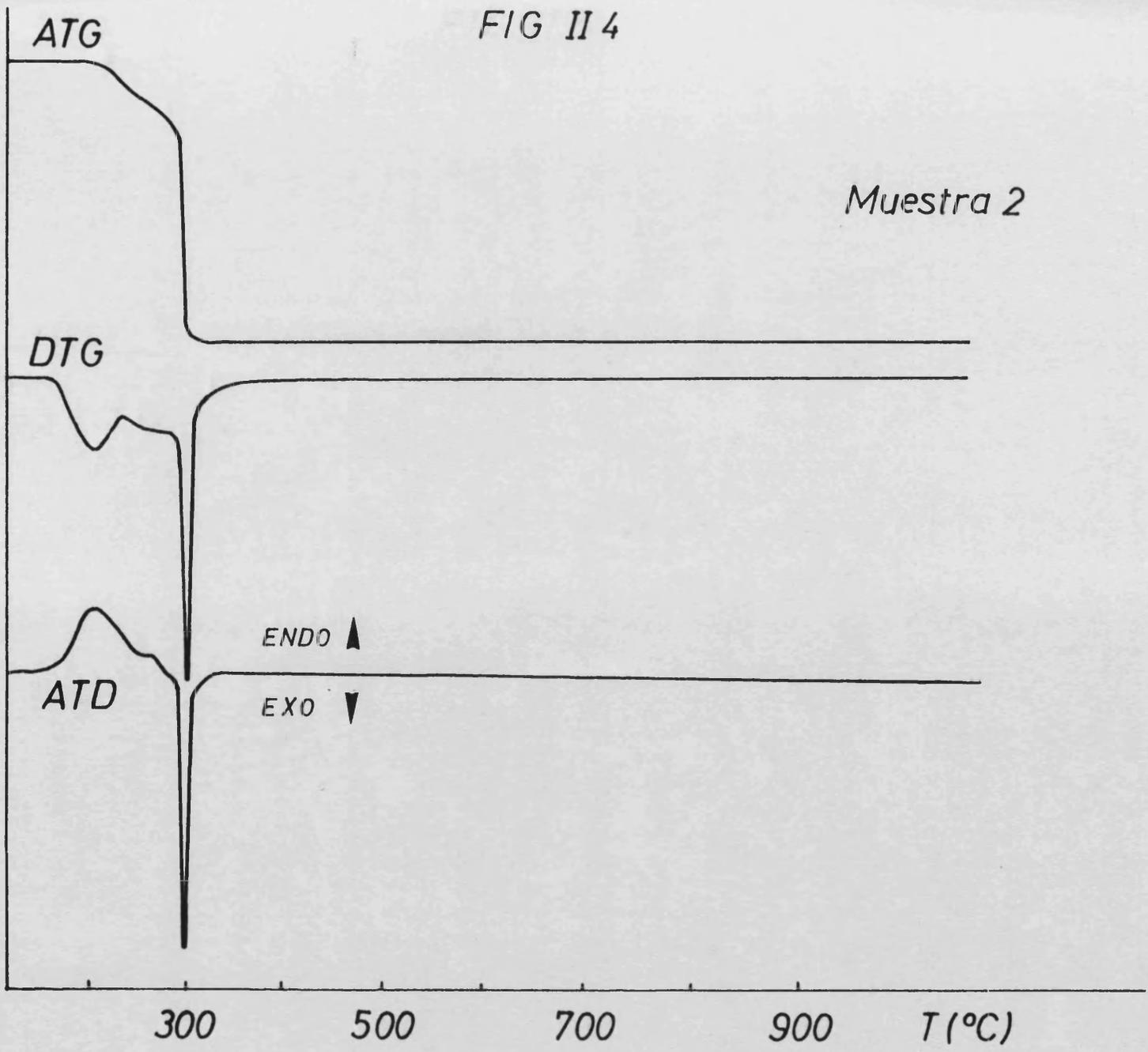


FIG II 4



Muestra 2



FIG. II.5

Muestra 3

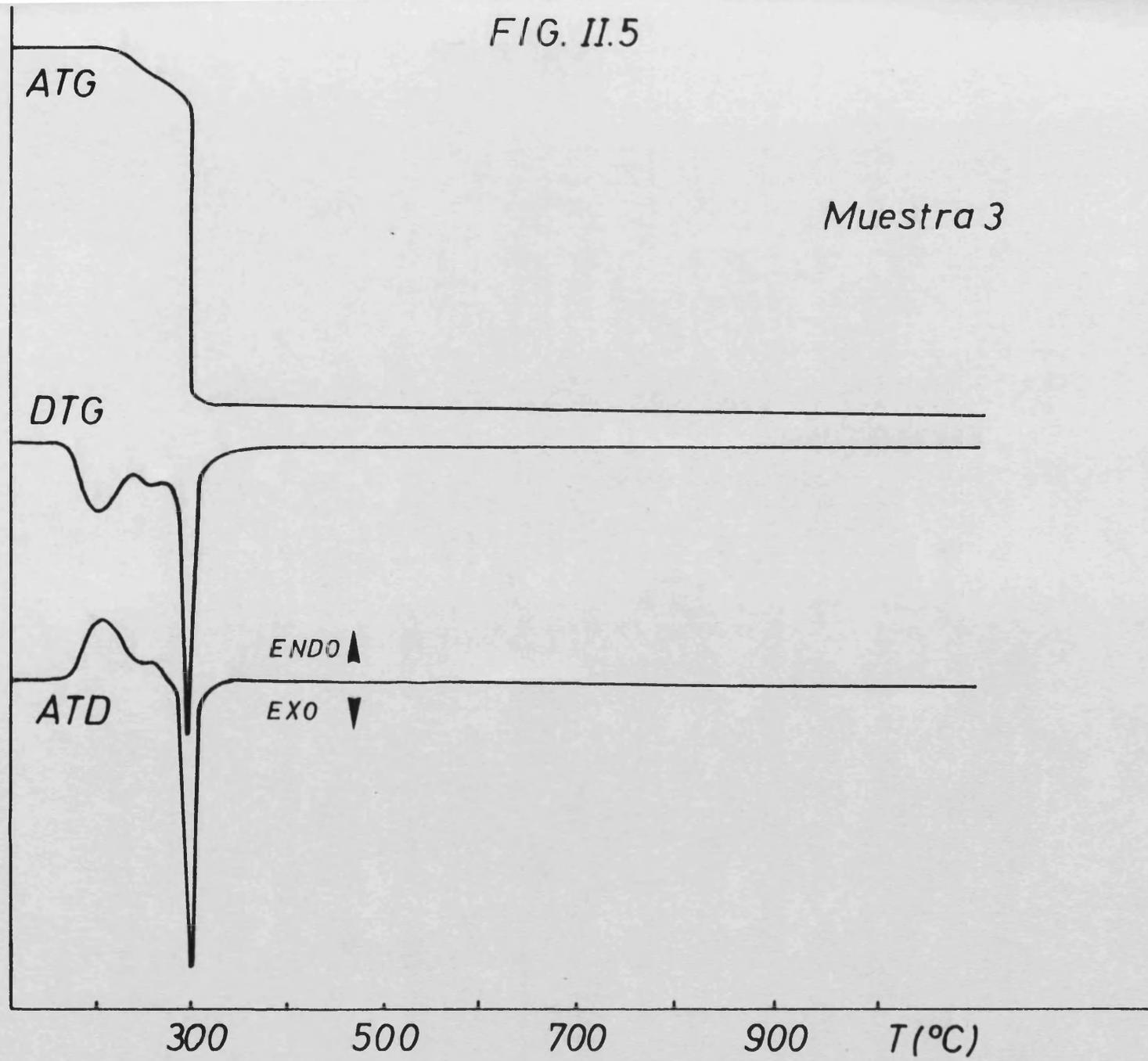


FIG. II.6

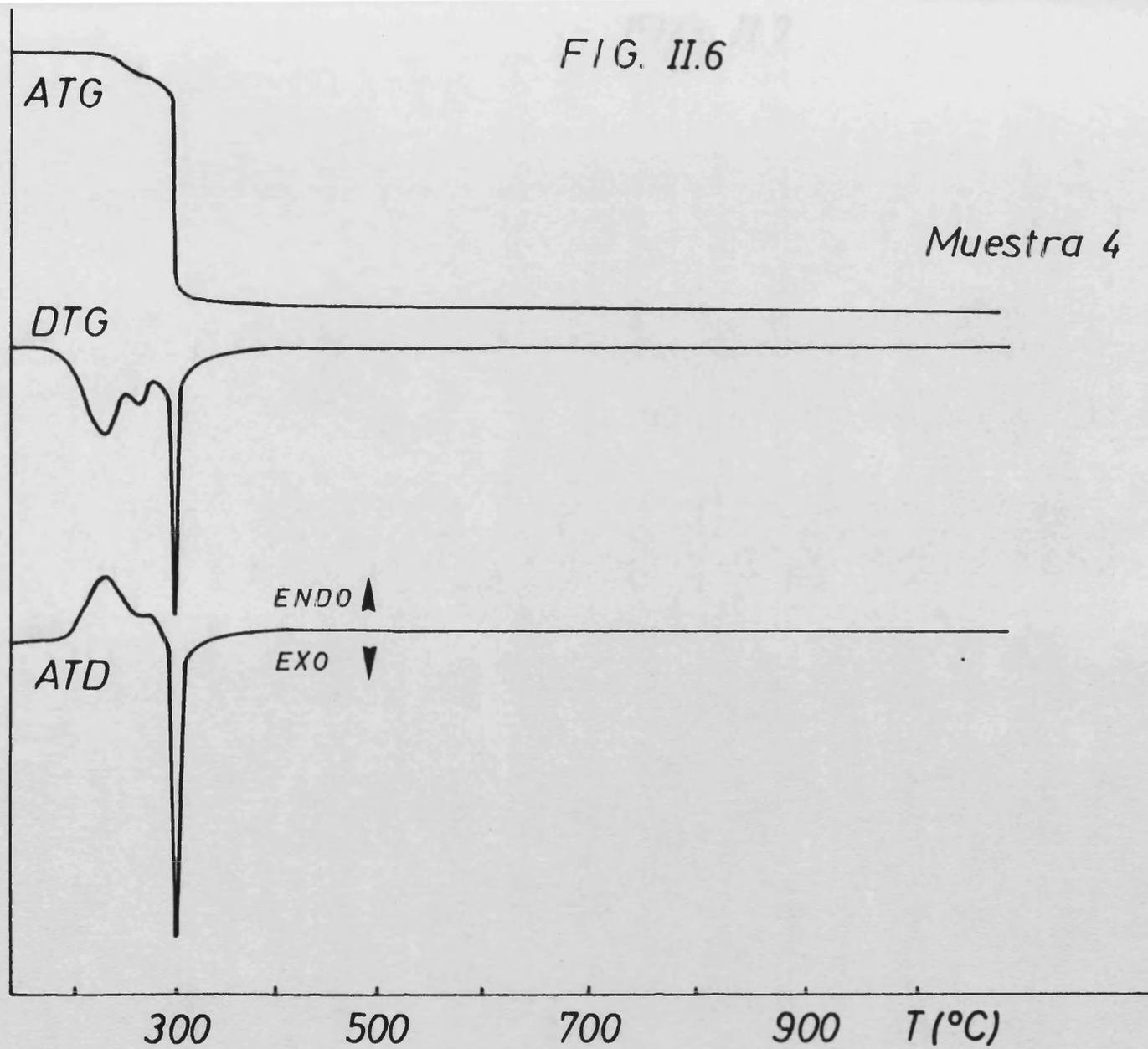


FIG. II.7

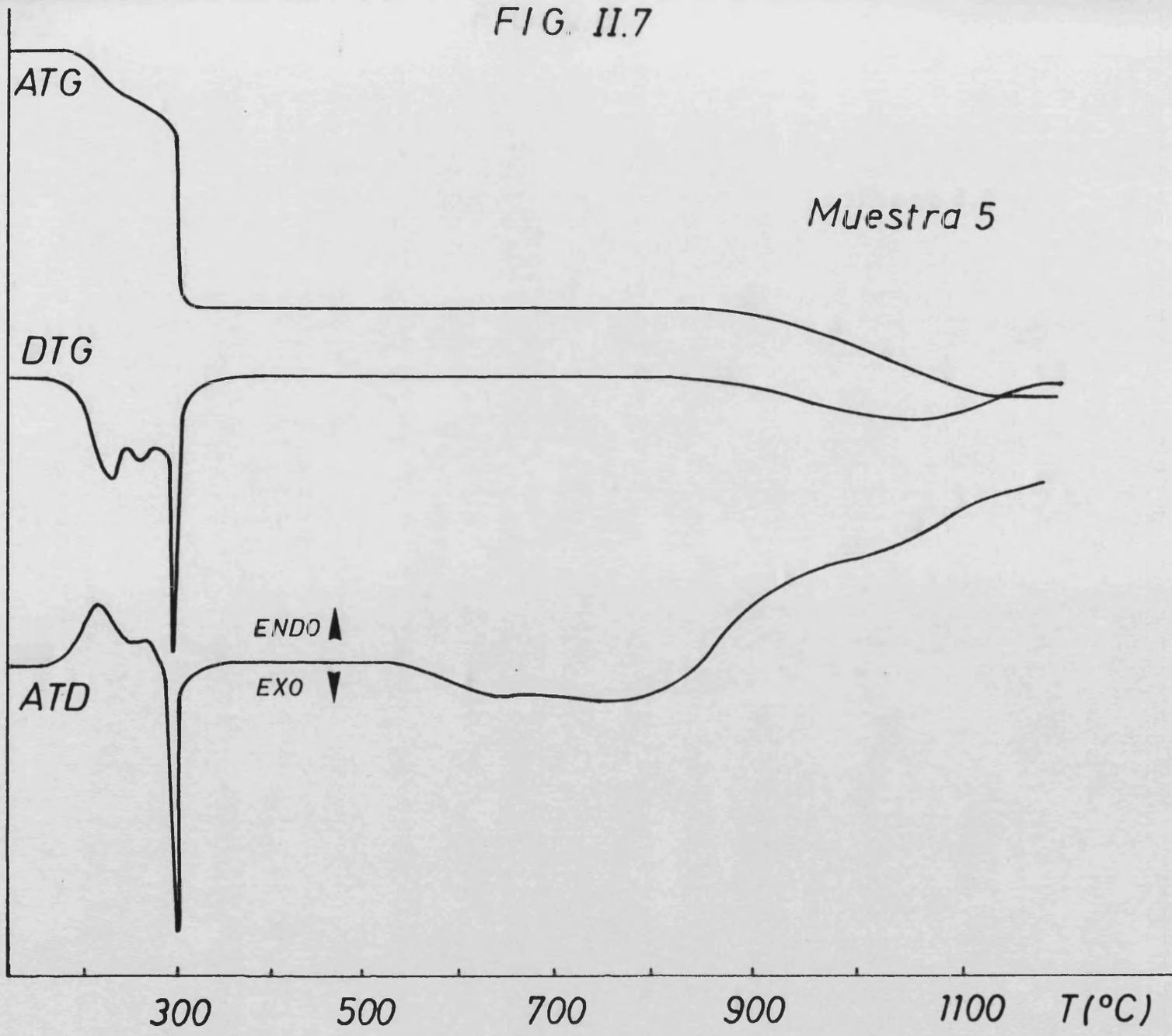


FIG. II.8

Muestra 6

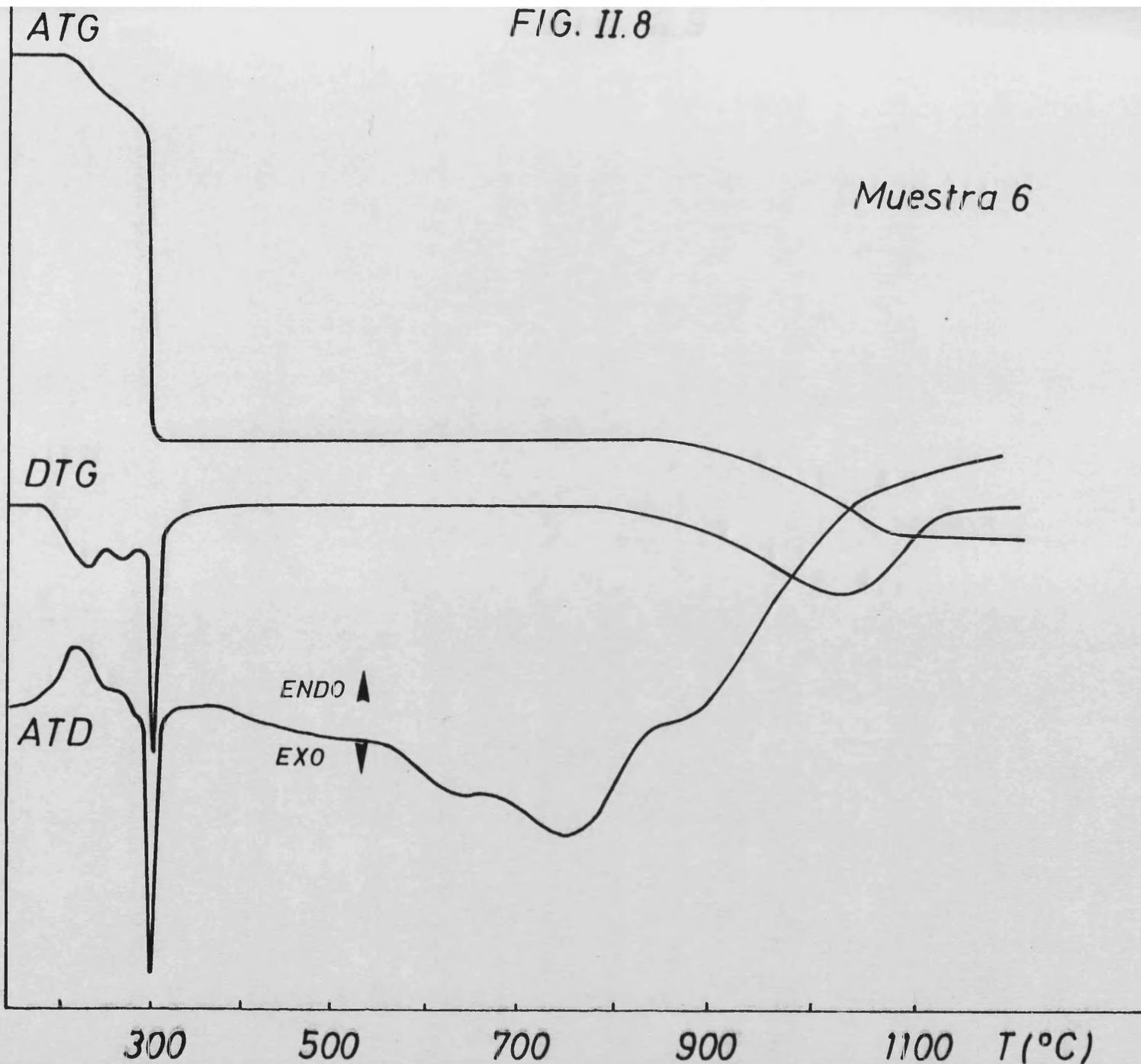


FIG. II.9

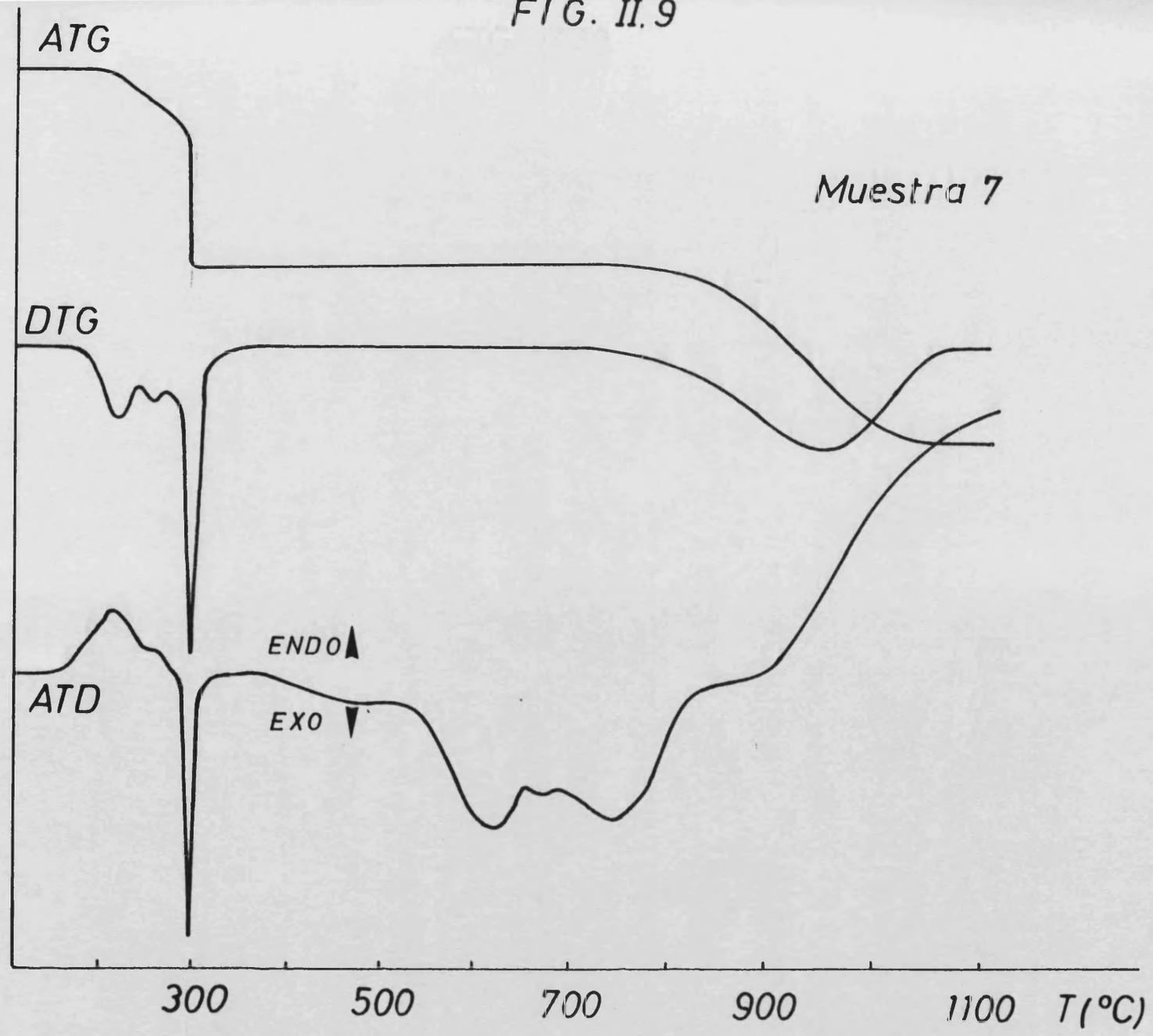


FIG. II.10

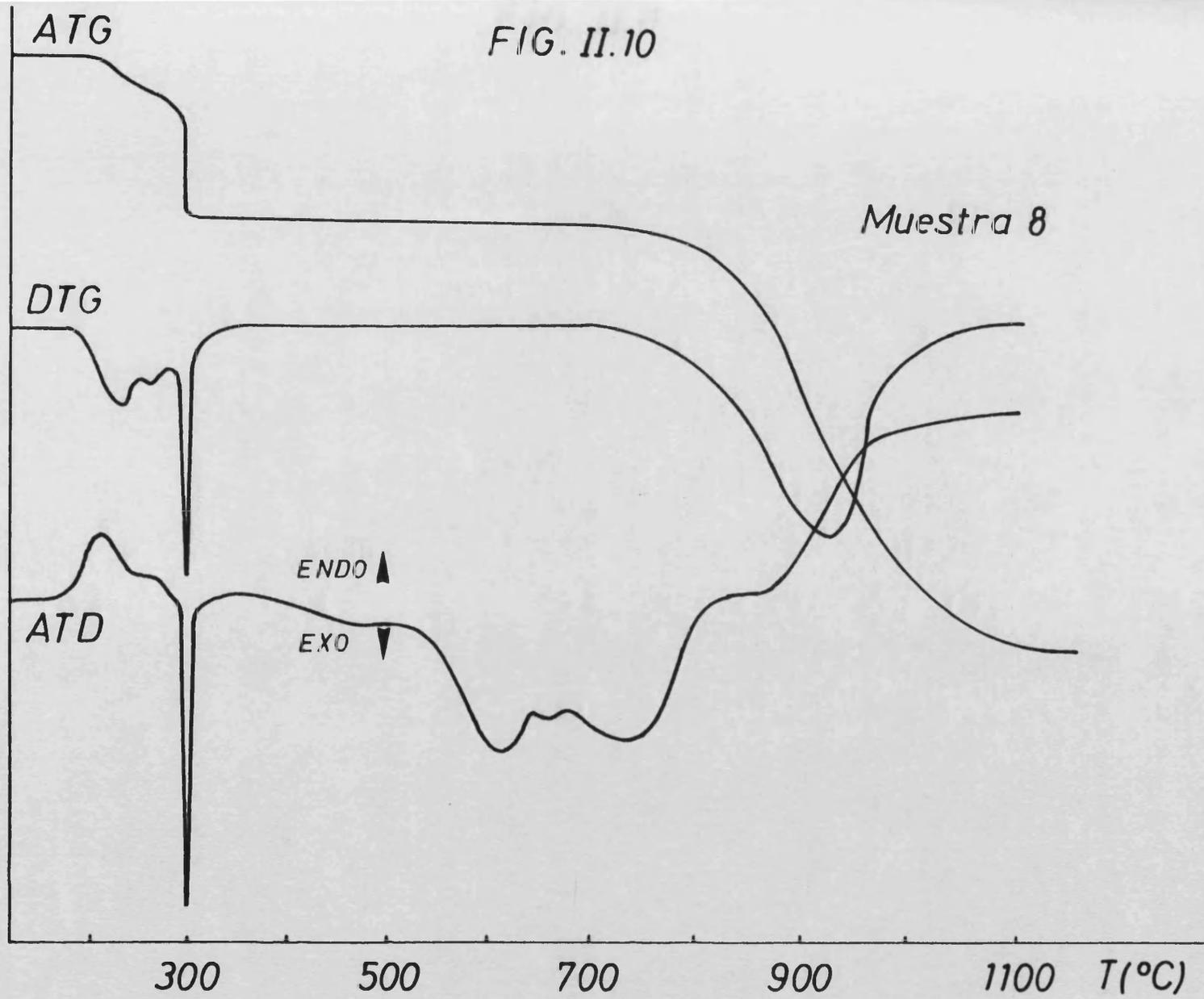
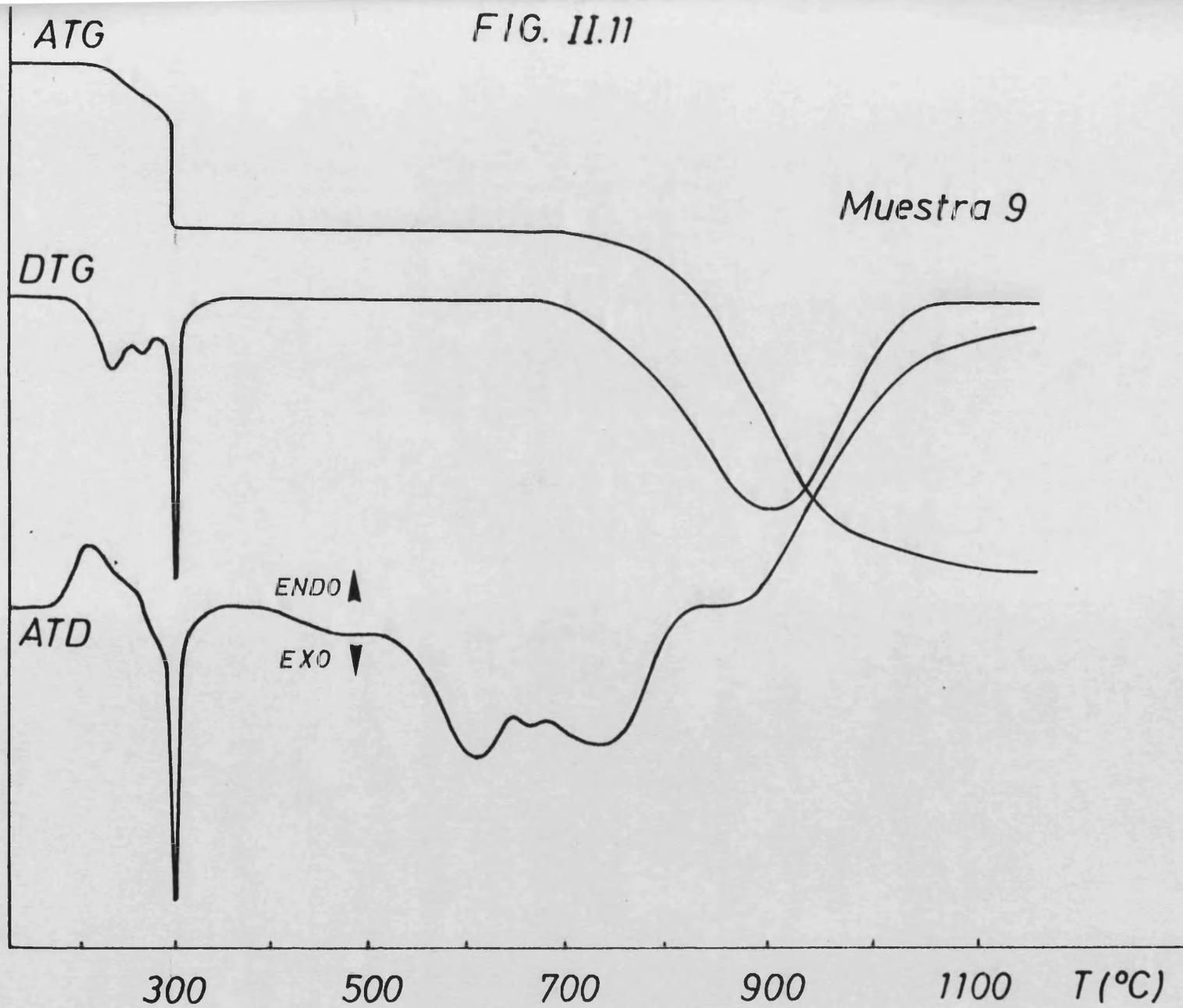


FIG. II.11



Esta descripción de las curvas de análisis térmico de las muestras pone de manifiesto los siguientes hechos:

1.- El proceso de ataque al sulfato ferroso por parte del peróxido sodico tiene lugar siempre a la misma temperatura, 300°C. Con oxidación del Fe II a valencias superiores, tal como pone de manifiesto el caracter exotérmico del proceso que tiene lugar a esta temperatura, en todas las muestras<sup>(7)</sup>.

2.- A partir de la muestra 2, para relación  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  0,5 - todo el sulfato ferroso es consumido en esta primera reacción. Solo la muestra se presenta un proceso entre 525°y 675°C identificable como descomposición de  $\text{FeSO}_4$  anhidro, tal como ya hemos visto en reacciones precedentes.

3.- La pequeña pérdida de peso, endotérmica, que presentan todas las muestras a 250°C, es característica del  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , y es debida a la pérdida de humedad, ó de el agua contenida en pequeñas cantidades de  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presentes.<sup>(30)</sup>

4.- El proceso que tiene lugar en las muestras 5, 6, 7, 8 y 9, a partir de 600°C, se inicia con una etapa exotérmica sin pérdida de peso, que puede deberse a la oxidación del compuesto de Fe obtenido en la primera etapa de reacción, a estados de oxidación más elevados, y es seguido por una etapa endotérmica motivado por la descomposición de los productos de reacción de las etapas anteriores.<sup>(7)</sup>

## II.3 IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

### II.3.1 -PRODUCTOS GASEOSOS.

Los unicos productos gaseosos posibles son, como ya hemos indicado,  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , procedentes del  $\text{FeSO}_4$ , y  $\text{O}_2$  procedentes del peroxido sódico.

La identificación de los productos gaseosos desprendidos en las diferentes procesos que tienen lugar en las muestras durante el proceso de calentamiento se ha realizado mediante el siguiente procedimiento.

En una primera serie de experiencias las muestras son calentadas a  $400^\circ\text{C}$  en horno tubular en corriente de nitrógeno seco, recogiendo los gases desprendidos sobre una disolución 114 de hidróxido sódico. El  $\text{SO}_2$  se ensaya con Fucsina acida <sup>(8)</sup>, y el  $\text{SO}_3$  con Rhodizonato y  $\text{Ba}^{+2}$  <sup>(9)</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla:

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{SO}_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{SO}_3$	+	+	+	+	+	+	-	-	-

En las muestras 7, 8 y 9 que dan negativo a los ensayos tanto del  $\text{SO}_2$  como del  $\text{SO}_3$ , el gas desprendido debe ser oxígeno.

En una segunda serie de experiencias son recogidos los gases que se desprenden entre  $400^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ , detectandose la presencia de  $\text{SO}_3$  en las muestras 6, 7, 8 y 9. unicamente.

### II.3.2 -PRODUCTOS SOLIDOS.

Uno de los objetivos de este trabajo es la preparación de ferrato VI, por lo que el primero de los ensayos realizados sobre los productos es el de presencia de ferrato VI sodico en las muestras preparadas. El ensayo realizado ha sido lixiviar una porción de solido en agua y observar la aparición del color púrpura-violeta típico del  $\text{FeO}_4^{=}$ .<sup>(29)</sup> Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.3.

Muestra	400°C	700°C	1000°C
2	-	-	-
3	-	-	-
4	-	-	-
5	-	-	-
6	-	+	-
7	-	+	-
8	-	+	-
9	-	+	-

La identificación del resto de los productos de reacción sólidos, la hemos abordado mediante el uso de técnicas físicas, como la Espectroscopía infrarroja, y la difracción de Rayos X.

### II.3.2.1 -ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Una recopilación de datos de frecuencias de vibración del grupo  $\text{FeO}_4^{-n}$  ( $n = 2,3,4$ ) se muestra en la Tabla I.3 de esta memoria. Esta información nos permitirá abordar la identificación de los posibles ferratos - obtenidos como productos de reacción. Para ello hemos obtenido los espectros infrarrojos de todas las muestras calentadas a  $400^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ . Algunos de estos espectros se muestran en las figuras II.12 y II.13.

El análisis de estos espectros conduce a los siguientes resultados:

1.- En todas las muestras aparecen bandas de vibración características del  $\text{Na}_2\text{SO}_2$ ,  $1180\text{ cm}^{-1}$  y  $660\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ . (36)

2.- Asimismo aparecen en todas las muestras bandas características del  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  y  $875\text{ cm}^{-1}$ . (36)

3.- En las muestras 6, 7, 8 y 9 calentadas a  $750^\circ\text{C}$ , aparecen bandas débiles que pueden ser asignadas a grupos  $\text{FeO}_4^{-n}$  ( $n = 2, 3$ ),  $780\text{ cm}^{-1}$  y  $330\text{ cm}^{-1}$ . (11)

4.- Todas las muestras calentadas a  $400^\circ\text{C}$  presentan una banda centrada en  $460\text{ cm}^{-1}$ , característica de los enlaces Fe-O en óxidos. (37)

### II.3.2.2 -DIFRACCION DE RAYOS X.

Hemos obtenido los difractogramas de las distintas muestras calentadas a  $400^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ . Figuras II.14, 15 y 16.

FIG. II.12

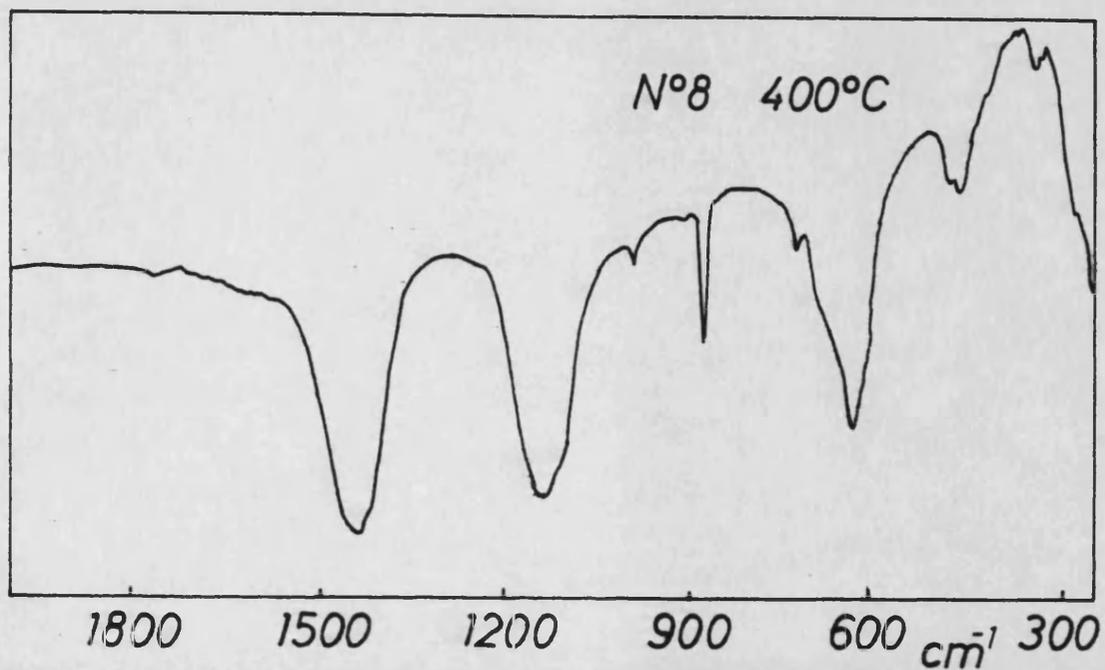
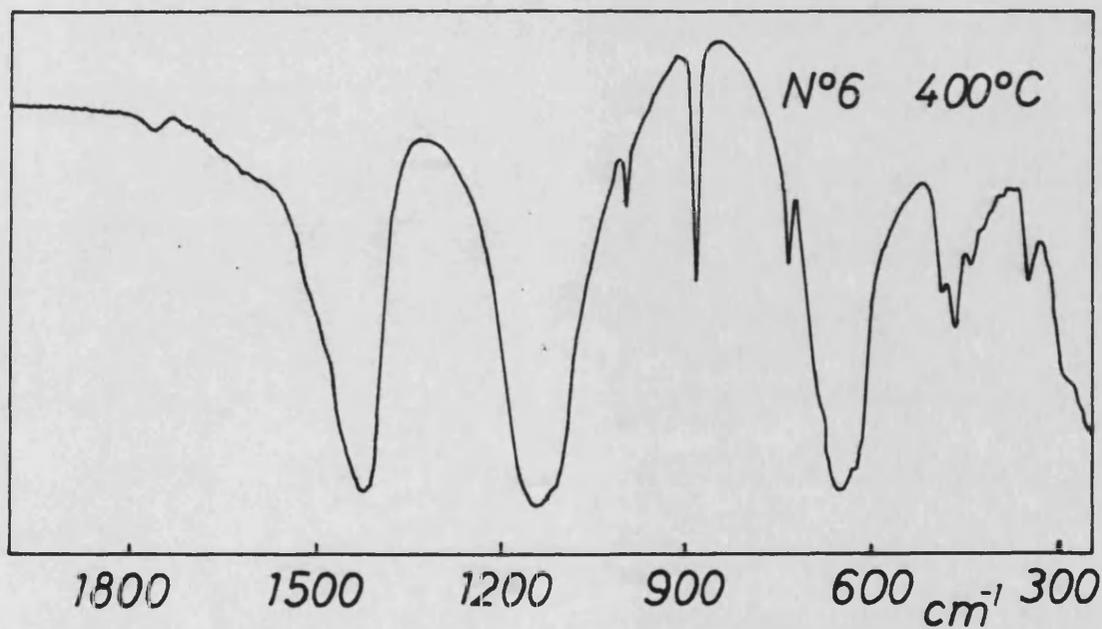
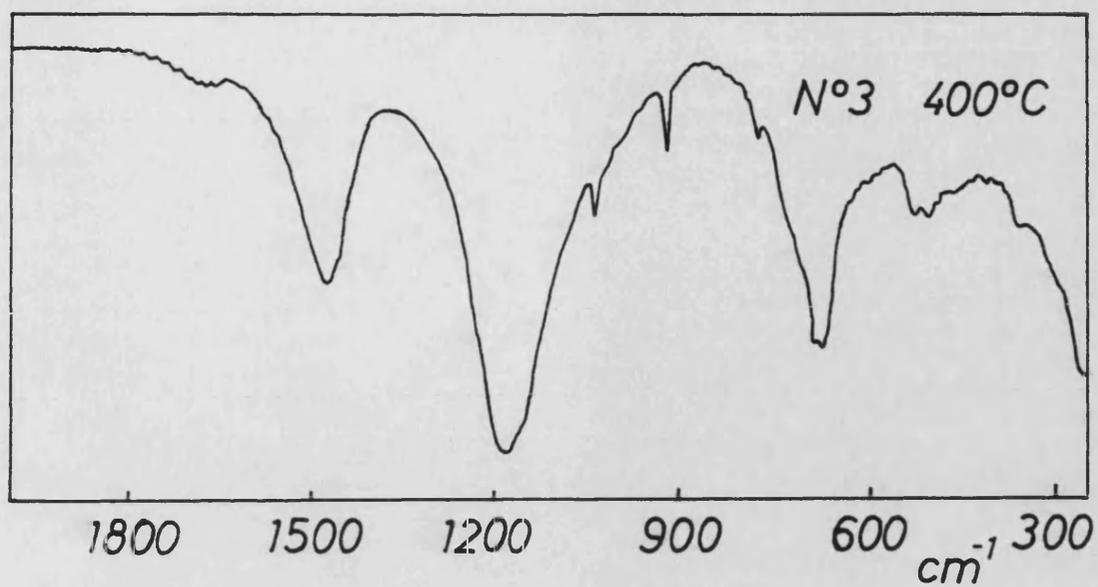
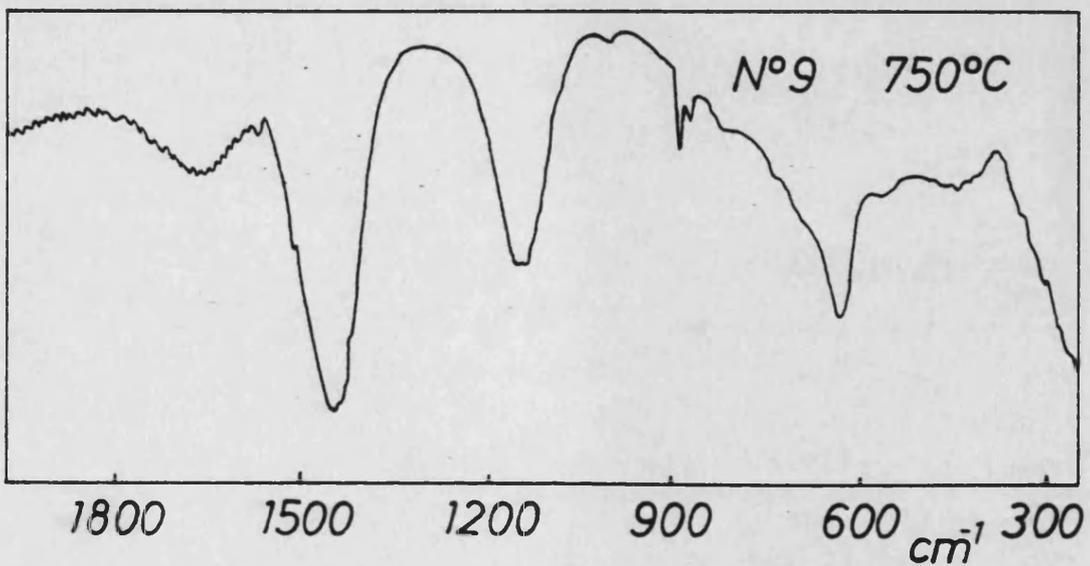
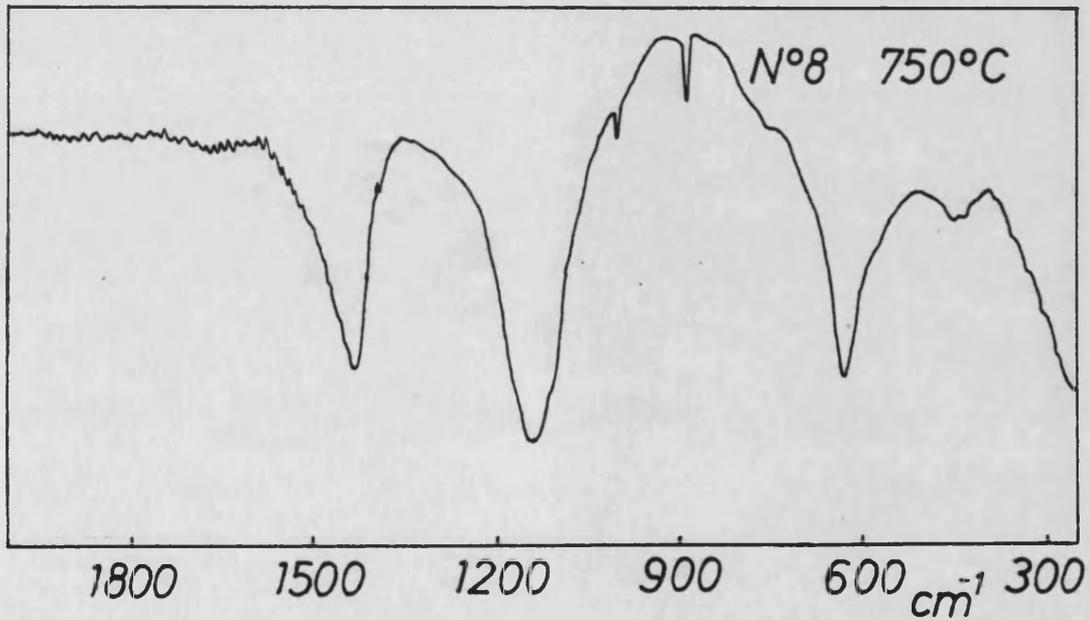
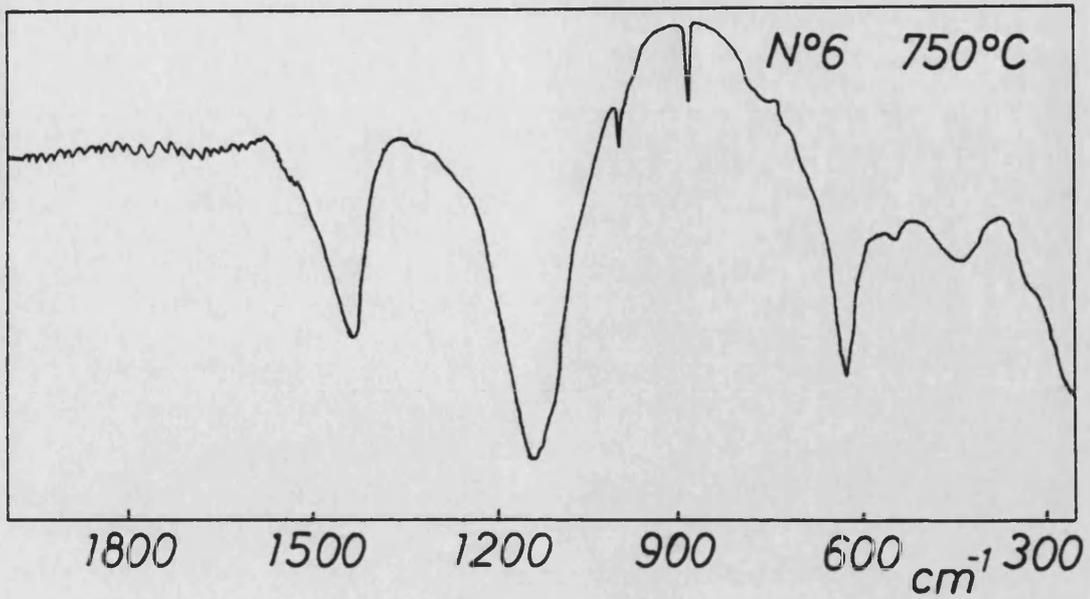


FIG. II.13



El análisis de estos diagramas de polvo conduce a los siguientes resultados:

1.- El difractograma del peróxido de sodio muestra la presencia de carbonato sódico<sup>(38)</sup>, como contaminante. En el resto de las muestras los picos característicos de este compuesto no aparecen en ningún caso.

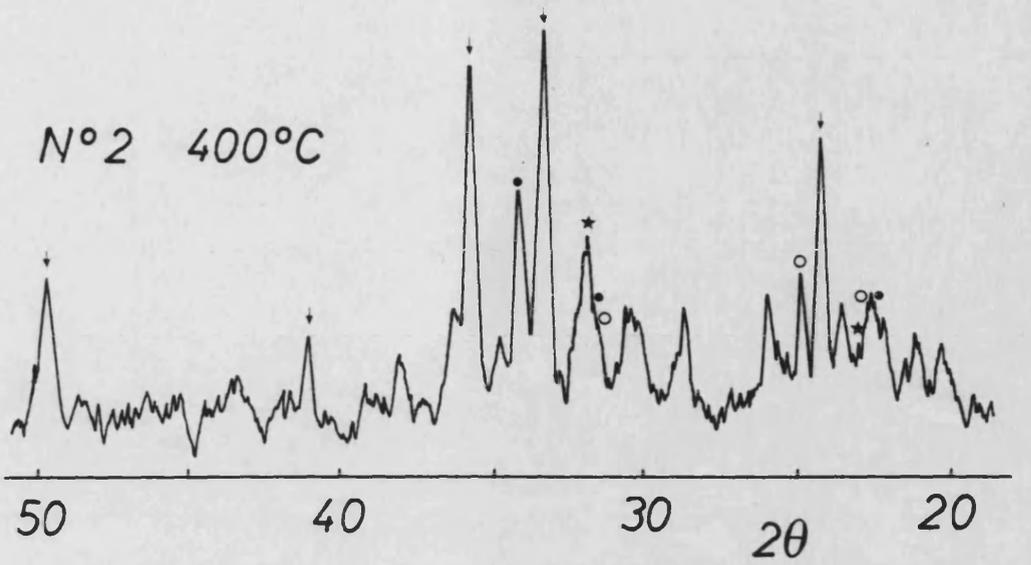
2.- En todas las muestras, calcinadas a cualquier temperatura - aparecen picos asignables a sulfato sodico. Este compuesto presenta fundamentalmente dos formas cristalinas<sup>(39,40)</sup>, una de las cuales es la The nardita.

3.- Las muestras con relación  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  1, calentadas a  $400^\circ\text{C}$  muestran la presencia de picos asignables al compuesto  $\text{NaFeO}_2$ , en va - rias formas cristalinas<sup>(41,42,43)</sup>. Las muestras 1 y 2,  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  1, dan como producto de reacción  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>(18)</sup>, pudiendo asimismo, detectarse la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>(44)</sup> en pequeñas cantidades.

4.- Las muestras 6 y 8, calentadas a  $750^\circ\text{C}$ , muestran los mismos picos de sulfato sódico que a  $400^\circ\text{C}$ , pero se observa que desaparecen com pletamente los picos de una de las fases de  $\text{NaFeO}_2$ , mientras que los de la segunda fase disminuyen de intensidad al aumentar el contenido en peróxido. Aparecen nuevos picos que no han podido ser asignados a ninguna fase conocida.

5.- Las muestras 6 y 8, cuando son calentadas a  $900^\circ\text{C}$ , muestran un difractograma en el cual han desaparecido los picos del producto formado a  $750^\circ\text{C}$ , y aparecen de nuevo los del compuesto  $\text{NaFeO}_2$ .

FIG. II.14



▽  $\text{Na FeO}_2$   
\*  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$

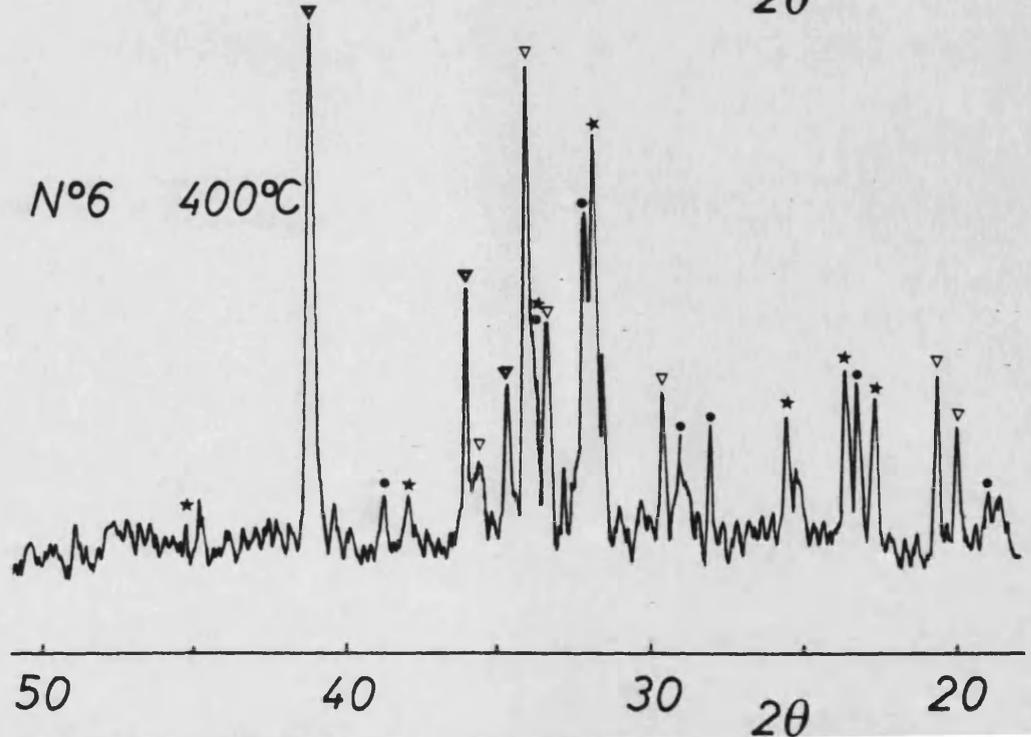
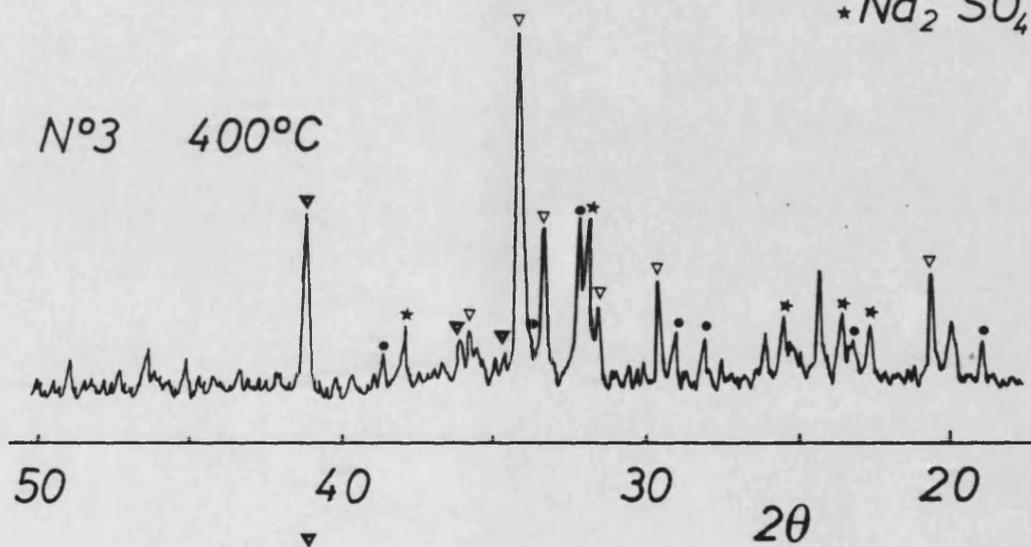
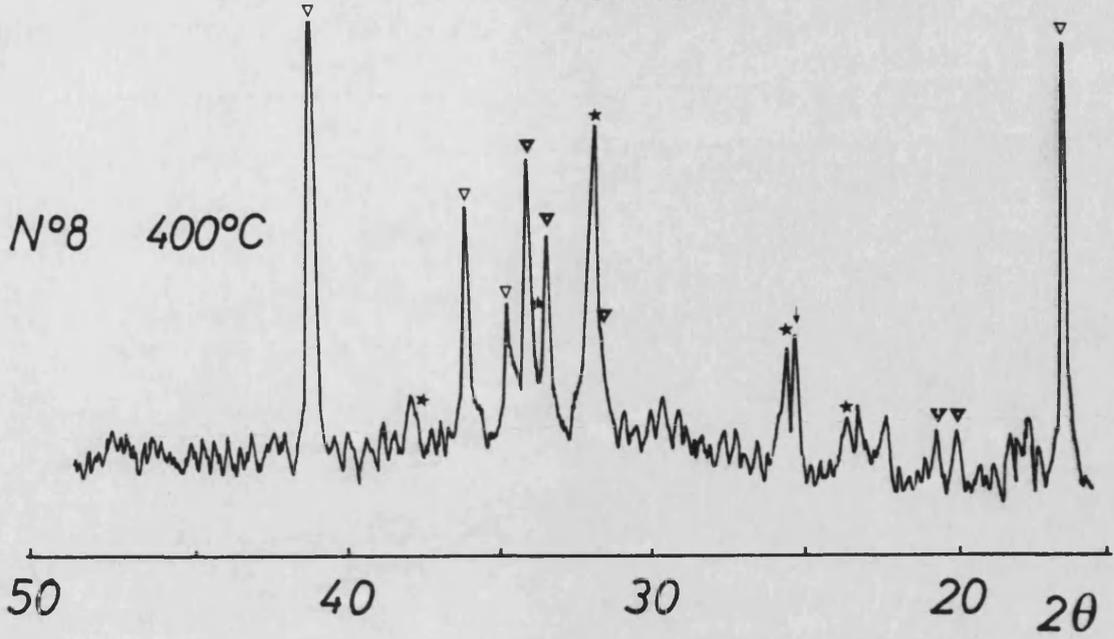
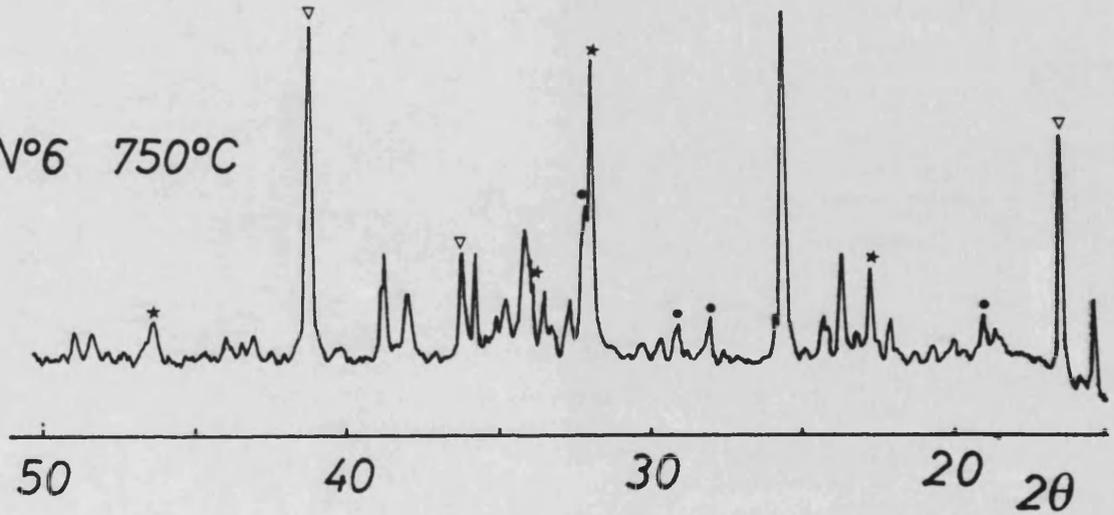


FIG. II.15

N°8 400°C



N°6 750°C



▽  $\text{NaFeO}_2$   
\*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

N°8 750°C

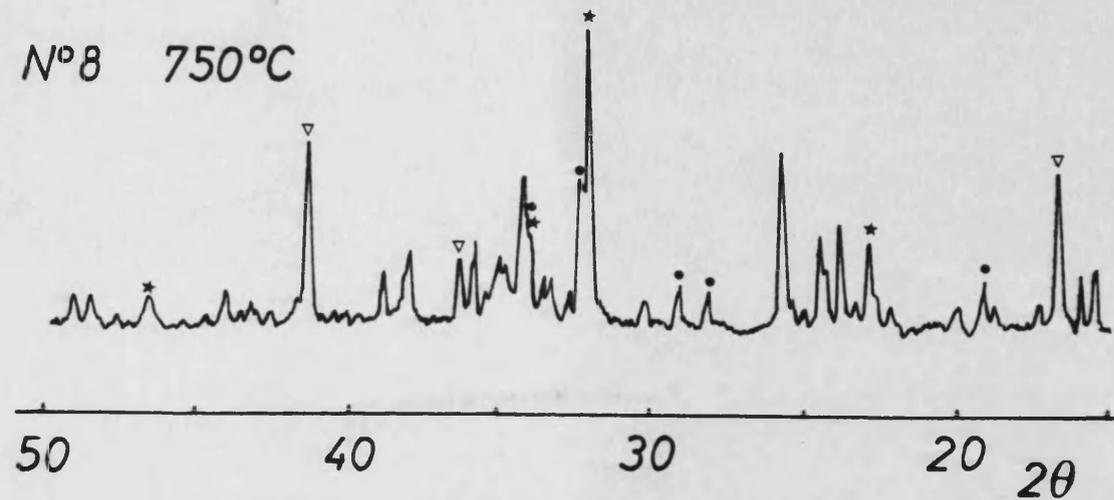
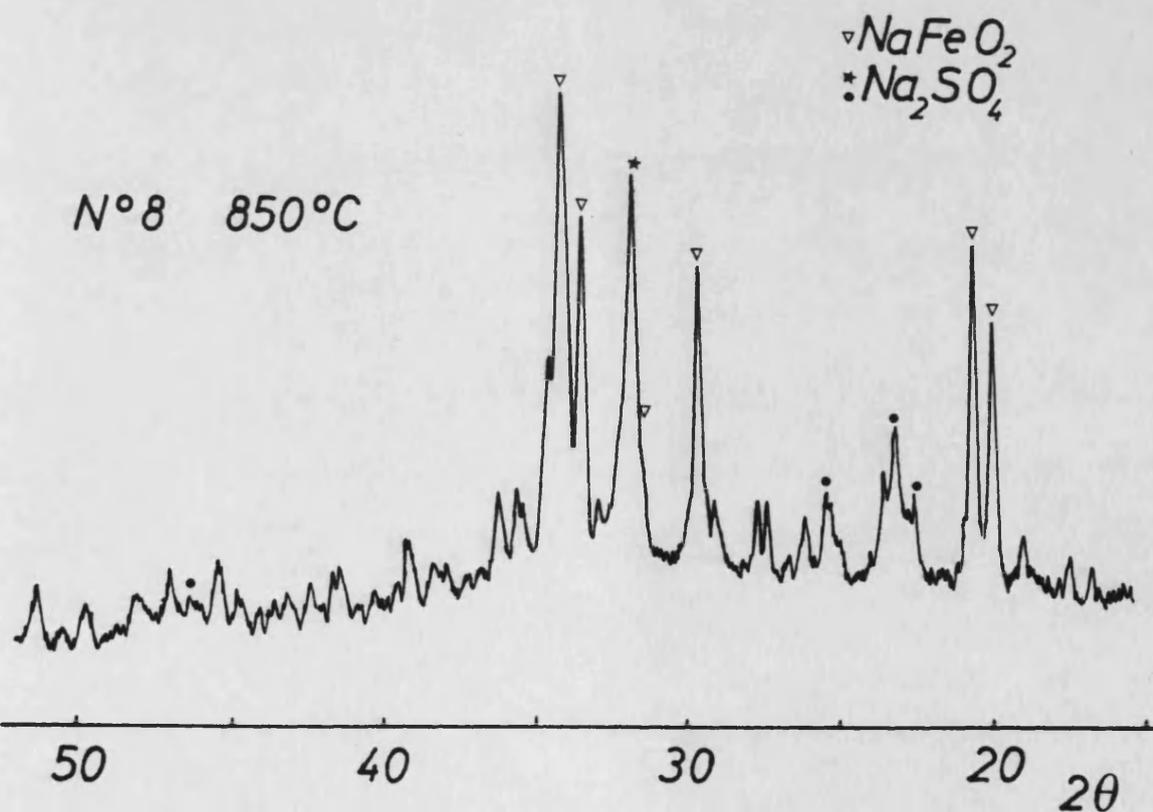
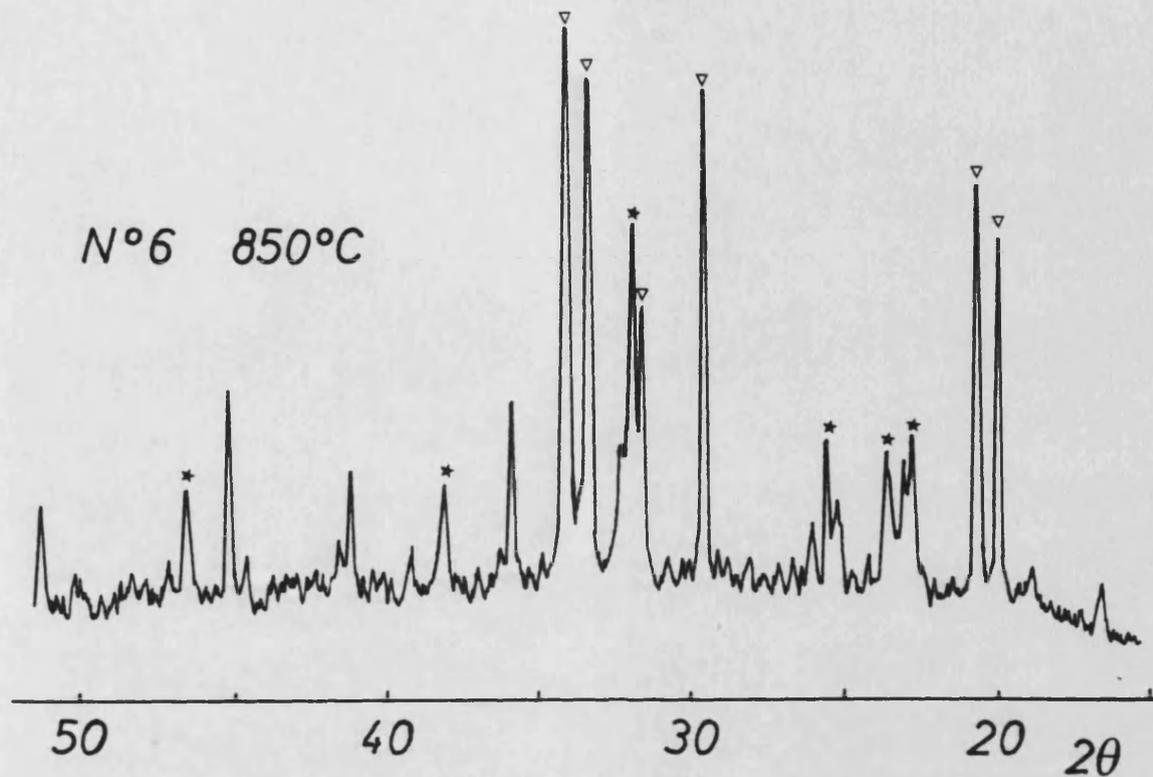


FIG. II.16



## II.4 DISCUSION

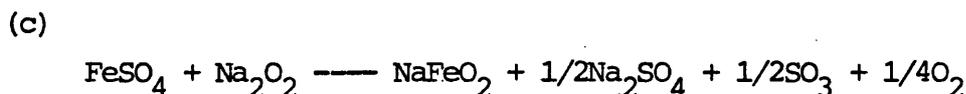
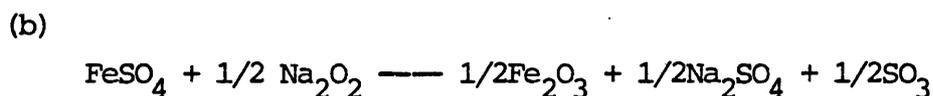
Del conjunto de experiencias descritas en la Figura II.2, se desprende que la reacción de ataque del  $\text{Na}_2\text{O}_2$  al  $\text{FeSO}_4$  tiene lugar siempre a  $300^\circ\text{C}$ . Basandonos en los datos de pérdida de peso observada termogravimetricamente y de los productos de reacción, tanto sólidos como gaseosos, podemos establecer que la reacción de ataque corresponde a la ecuación siguiente:



si bien tanto el sulfato sodico como la ferrita producida, no presentan una forma cristalina única.

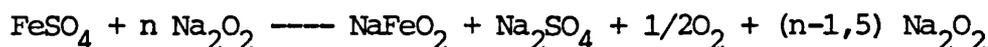
En las muestras con relación  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  menor de 2,5, se detecta la presencia de  $\text{SO}_3$  entre los gases desprendidos, lo que puede racionalizarse en el sentido de que, si bien la relación estequiometrica es la 1.5:1, solo en presencia de exceso de peroxido de sódio el  $\text{SO}_3$  desprendido tiene la posibilidad de reaccionar totalmente con este.

En las muestras con relación  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  1,5, tiene lugar procesos que de acuerdo con nuestros datos, podemos representar mediante las siguientes ecuaciones:



Así pues podemos considerar, desde un punto de vista formal, que en las muestras con relación  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  mayor que 1,5, el esquema de reacción, para el proceso que tiene lugar a  $300^\circ\text{C}$ , es el siguiente:

(d)



quedando un exceso de peróxido de sodio en el sistema.

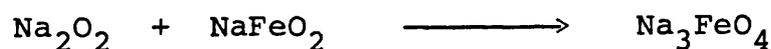
Las ecuaciones (b) y (c) sugieren que la formación de la fase  $\text{NaFeO}_2$ , no debe producirse, al menos inicialmente, a través del proceso directo (a), sino que tendrá lugar mediante un mecanismo que implica la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como producto intermedio, tal como se muestra en el esquema siguiente:



De acuerdo con nuestros datos, al elevarse la temperatura, en las muestras con  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  1,5, se produce un ataque del peróxido sódico sobrante del proceso anterior, sobre el  $\text{NaFeO}_2$  producido en dicho proceso, con formación de un compuesto en el que el hierro presenta estado de oxidación superior a III, que podrá ser tanto más alto cuanto mayor sea el exceso de peróxido presente en el sistema.

Los espectros infrarrojos de las muestras 6 y 8 calentadas a  $750^\circ\text{C}$  muestran la presencia de bandas a  $330 \text{ cm}^{-1}$  y a  $780 \text{ cm}^{-1}$ , asignables a grupos  $\text{FeO}_4^{-n}$  ( $n = 2,3$ ), que corresponden a ferratos VI y V, respectivamente. Los difractogramas de estas muestras presentan picos que no han podido asignarse a ninguna fase conocida, ni siquiera por comparación con los diagramas de fases semejantes, como  $\text{Na}_2\text{C}_r\text{O}_4$  y  $\text{Na}_3\text{C}_r\text{O}_4$ .

El proceso que tiene lugar podría representarse mediante alguna de las siguientes ecuaciones:



si bien podremos suponer que las reacciones propuestas no tienen que ser excluyentes entre sí.

Por encima de 800°C tiene lugar la descomposición de los productos formados en las etapas anteriores. Estos procesos de descomposición - conducen fundamentalmente a la formación, nuevamente, de  $\text{NaFeO}_2$ , que es - el producto de descomposición térmica de los ferratos de sodio, independientemente del estado de oxidación que presenta el hierro en ellos. <sup>(29)</sup> También el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a temperatura del orden de 900°C, en presencia de metales pesados, y fundido, puede descomponerse con desprendimiento de  $\text{SO}_3$ . <sup>(1)</sup>

A partir de los datos de entalpia de reacción obtenidos experimentalmente, hemos procedido a realizar un análisis termodinámico de las reacciones propuestas, consistente en la estimación de la entalpia y - energía reticular de la ferrita  $\text{NaFeO}_2$ .

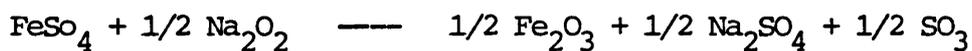
A partir de la entalpia de reacción experimental hemos obtenido el valor de  $H_f^\circ$  del  $\text{NaFeO}_2$ . El valor encontrado es de 101,5 Kcal/mol.

Mediante un ciclo de Born-Haber hemos procedido a calcular el - valor de la energía reticular del  $\text{NaFeO}_2$ , encontrando un valor de -  $U = 2127,5$  Kcal/mol. Una estimación de la entalpia reticular del  $\text{NaFeO}_2$  mediante la formula de Kapustinskii conduce a un valor  $U_k = -1933$  Kcal/mol.

La relación encontrada entre los valores de energía reticular - calculado y estimado es  $f = \frac{U}{U_k} = 1,1$ .

Con los datos obtenidos acerca de la fase  $\text{NaFeO}_2$  hemos procedido a realizar una estimación de la viabilidad termodinámica de las diferentes reacciones propuestas.

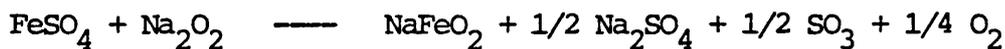
Reacción (b)



$$\Delta H_R = - 26,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{573} = - 61,5 \text{ Kcal/mol}$$

Reacción (c)



$$\Delta H_R = +31,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R = + 7 \text{ Kcal/mol}$$

Reacción (e)



$$\Delta H_R^\circ = + 58 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{573} = + 51 \text{ Kcal/mol}$$

Estos datos termodinámicos ponen de manifiesto que, dado que el proceso global de reacción es exotérmico, el hecho de que la segunda etapa del mecanismo propuesto este desfavorecida termodinámicamente, el consumo de energía en esta etapa esta cubierto con el aporte energético producto de la primera etapa del proceso.

Por otra parte, si bien este mecanismo parece el más probable, el mecanismo directo expresado en la reacción (a) no esta excluido del esquema global del proceso, pudiendo transcurrir esta por dos mecanismos distintos pero simultáneos.

También queremos resaltar la menor fiabilidad, respecto de los datos obtenidos en el sistema  $\text{BaO}_2\text{-FeSO}_4$ , de los valores calorimétricos obtenidos en este caso, dado que la gran sensibilidad del peróxido sódico frente al agua y al  $\text{CO}_2$  atmosférico, origine un considerable deterioro en las muestras durante su manipulación.

## CRISTALIZACION DE FERRATO VI POTASICO

Hemos diseñado una modificación del procedimiento de Schreyer y Col<sup>(45)</sup>, para obtener ferrato VI potasico cristalizado, a partir del producto de reacción entre del  $\text{Na}_2\text{O}_2$  y el  $\text{FeSO}_4$  en relación 3/1, a 700°C.

## -Procedimiento Experimental.

Se disuelven 25 gr. del producto obtenido mediante reacción de peróxido sodico y sulfato ferroso anhidro en relación 3/1, a 700°C durante una hora, en 100 ml de NaOH 5M en un baño de hielo, dado el caracter fuertemente exotérmico del proceso de disolución. La disolución se centrifuga durante 10 minutos, filtrandose a continuación sobre un filtro de vidrio sintetizado del n° 2, de gran superficie, para minimizar el tiempo de filtrado. El filtrado se recoge sobre 25 gr. de KOH solido. La disolución se termostata a 20°C y se satura con KOH solido manteniendo agitación constante. La agitación se mantiene 10 minutos, filtrandose a continuación sobre una placa de vidrio poroso del n° 3.

El precipitado se lava con 10 ml de benceno, para eliminar el exceso de agua, y con 4 ó 5 porciones de etanol del 96% en el mismo filtro. Se transfiere el precipitado a un vaso con 100 ml. de etanol de 96%, y se agita durante 10 minutos. Esta operación se realiza tres veces. El precipitado se filtra de nuevo y se seca con 50 ml. de eter etilico seco. Durante este proceso se protege el filtro con un tubo de  $\text{P}_2\text{O}_5$  para evitar que se humedezca el producto, se mantiene la reacción durante 20 minutos y se almacena en desecador a vacio.

APENDICE III

1.- Determinación experimental de la entalpia de reacción.

Se han realizado medidas calorimetricas con objeto de determinar la entalpia de la reacción, sobre la muestra 7,  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 2,5$ .

Condiciones experimentales, masa de muestra 20 mg.,  $V_c = 4^\circ\text{C}/\text{min.}$ ,  $V_{\text{papel}} = 5\text{min.}/\text{min.}$ ,  $A_{\text{ref}} = 5,72 \text{ cm}^2$ ,  $R = 16$ .

La entalpia se determina mediante la expresión:

$$H = \frac{A_{\text{med.}} \cdot R \cdot 60}{A_{\text{ref}} \cdot 1000 \cdot 2}$$

el valor de  $A_{\text{med}}$  se determina midiendo el arca encerrada bajo la curva de DSC con un planimetro.

El valor obtenido, media de dos determinaciones es de  $\Delta H_R = -25 \text{ Kcal/mol.}$

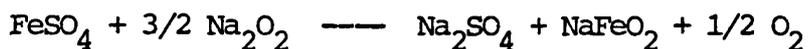
Dada la gran sensibilidad que presenta el peroxido sodico frente a la humedad y  $\text{CO}_2$  ambientales, la manipulación de este compuesto en atmosfera no controlada rigidamente, puede provocar una considerable contaminación del mismo. Este hecho motiva el que la fiabilidad del dato de  $\Delta H_R$  obtenido sea considerablmente menor que el obtenido para el sistema  $\text{BaO}_2/\text{FeSO}_4$ .

2.- Los datos bibliograficos que se emplean en los calculos llevados a cabo en este apendice, son los mismos que se muestran en el apartado 2 del Apendice I, empleandose también los siguientes datos:

	$\Delta H_f^\circ$ Kcal/mol	ref.
$\text{Na}_2\text{O}_2$	123	30
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	331	33
$\text{Na}^+$ (g)	229	32

3.- Estimación de los parametros termodinamicos de los productos de reacción obtenidos.

### 3.1. Calculo de la entalpia de formación de la fase $\text{NaFeO}_2$



$$\Delta H_f^\circ \text{NaFeO}_2 = \Delta H_R + \Delta H_f^\circ \text{FeSO}_4 + 3/2 \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{O}_2 - \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\Delta H_f^\circ \text{NaFeO}_2 = -25 - 223 - 3/2 \cdot 123 + 331 = -101,5 \text{ Kcal/mol.}$$

3.2. Calculo de la energia reticular de la fase  $\text{NaFeO}_2$ , mediante un ciclo de Born-Haber.

$$U = \Delta H_f^\circ \text{NaFeO}_2 - \Delta H_f^\circ \text{Fe}^{+3} (\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{Na}^+ (\text{g}) - 2 \Delta H_f^\circ \text{O}^= (\text{g})$$

$$U = -101,5 - 1363 - 229 - 2 \cdot 217 = -2127,5 \text{ Kcal/mol}$$

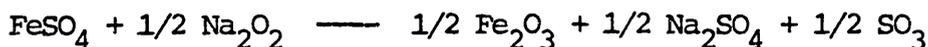


3.3. La estimación de la energía reticular de la fase  $\text{NaFeO}_2$ , mediante la fórmula de Kapustinskii, conduce al siguiente valor:

$$U_K = 108,5 \frac{\frac{3+1}{2} \cdot 2}{\frac{0,098+0,067}{2} + 0,132} = 8056 \text{ kJ/mol} \equiv 1933 \text{ Kcal/mol}$$

4.- Estimación de la entalpía y energía libre de reacción, de los procesos que tienen lugar en el sistema

Reacción (b)

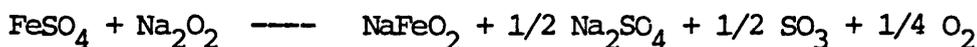


$$\Delta H_R^\circ = 1/2 \Delta H_f^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1/2 \Delta H_f^\circ \text{SO}_3 - \Delta H_f^\circ \text{FeSO}_4 - 1/2 \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{O}_2$$

$$\Delta H_R^\circ = -1/2 \cdot 196 - 1/2 \cdot 331 - 1/2 \cdot 95 + 223 + 1/2 \cdot 123 = -26,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{573} = -26,5 - 573 \cdot \frac{0,061}{2} = -61,5 \text{ Kcal/mol}$$

Reacción (c)

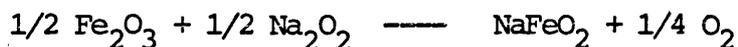


$$\Delta H_R^\circ = H_f^\circ \text{NaFeO}_2 + 1/2 \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1/2 \Delta H_f^\circ \text{SO}_3 + \Delta H_f^\circ \text{FeSO}_4 - \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{O}_2$$

$$\Delta H_R^\circ = -101,5 - 1/2 \cdot 331 - 1/2 \cdot 95 + 223 + 123 = +31,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{573} = +31,5 - 573(1/2 \cdot 0,061 + 1/4 \cdot 0,049) = 7 \text{ Kcal/mol}$$

Reacción (e)



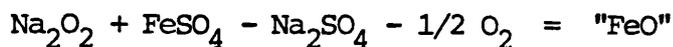
$$\Delta H_R^\circ = H_f^\circ \text{NaFeO}_2 - 1/2 \Delta H_f^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1/2 \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{O}_2$$

$$\Delta H_R^\circ = -101,5 - 1/2 \cdot 196 - 1/2 \cdot 123 = +58 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_R^{573} = +58 - 573 \cdot 1/4 \cdot 0,049 = +51 \text{ Kcal/mol}$$

5.- Estimación de la entalpía de formación de unos óxidos de hierro formados, que vamos a representar por "FeO" y "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>".

Definimos el "FeO" mediante la ecuación



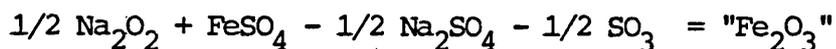
y si lo sustituimos en la ecuación (a), queda



despejando  $\Delta H_f^\circ$  "FeO" obtenemos un valor de

$$\Delta H_f^\circ \text{"FeO"} = -15 \text{ Kcal/mol}$$

El "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" lo definimos mediante la ecuación



sustituyendo en la ecuación (a) queda



$$\Delta H_R = -25 \text{ Kcal/mol de Fe}$$

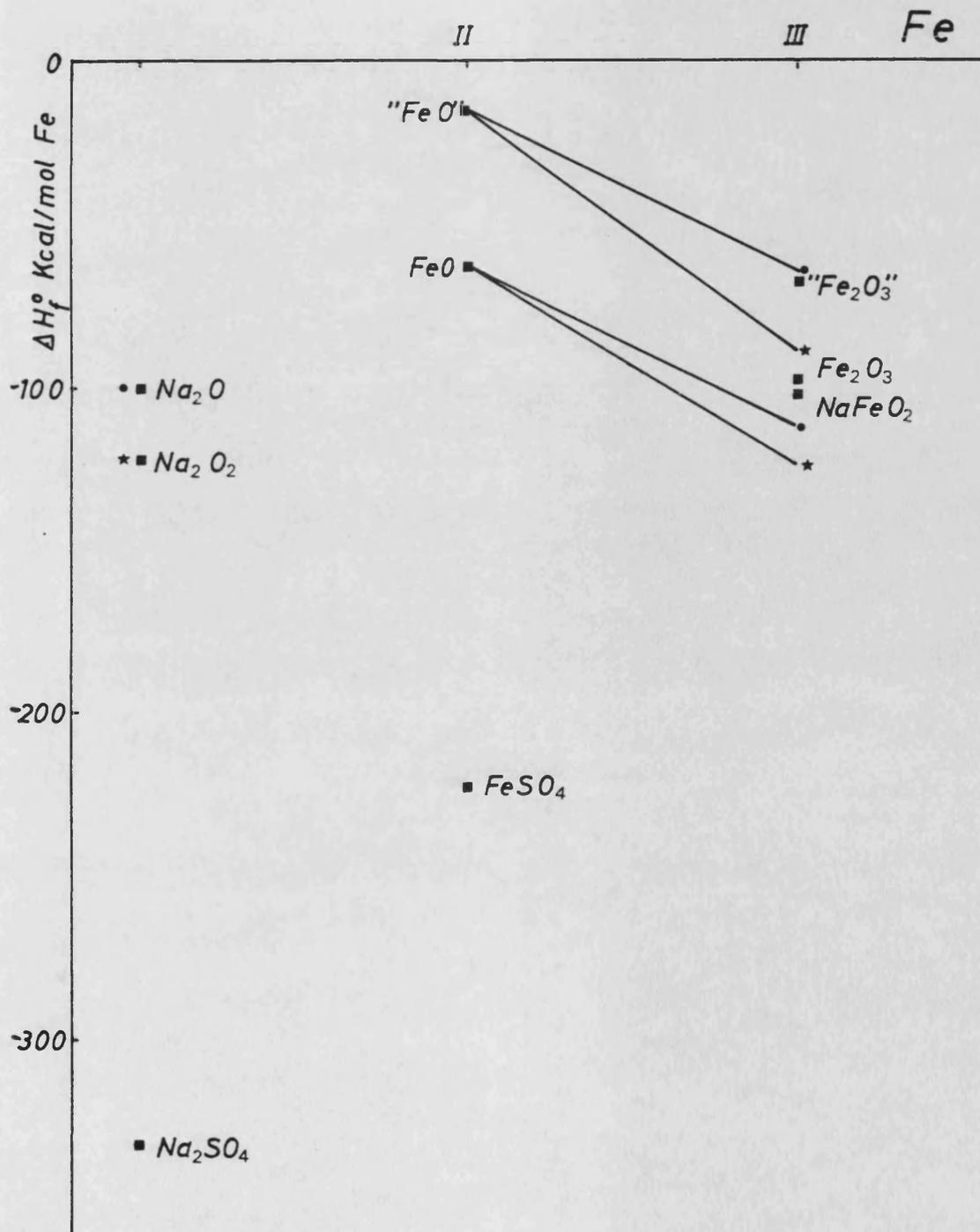
despejando  $\Delta H_F^\circ$  " $\text{Fe}_2\text{O}_3$ " obtenemos un valor de

$$\Delta H_F^\circ \text{ "Fe}_2\text{O}_3 \text{ " = -67,5 Kcal/mol de Fe}$$

Estos óxidos de hierro son un artificio, y no implican en ningún caso la formación de óxidos de hierro como intermedios en el transcurso de la reacción.

6.-En la figura II.A se muestran las posiciones relativas de las diferentes especies que intervienen en el sistema indicando que reacciones son posibles.

FIG. II.A



## BIBLIOGRAFIA

- (1) P. Pascal "Nouveau Traite de Chimie Minerale", Ed.Masson Vol. XVIII, pag. 64.
- (2) A.L. Vogel, "Cuantitative Inorganic Analysis" Longmans 1961, pag. 523.
- (3) P.K. Gallagher, D.W. Johnson, F. Sichrey; - "J. Am. Ceram. Soc." 1970, 53 (12), 666.
- (4) N.Sh. Sanfilliu, E.B. Gitis, N.M. Panasenko; "Russ. J. Inorg. Chem." 1968, 13(10), 1493.
- (5) J. Coing-Boyat, "Acta Crystallografhica" 1959, 12, 939.
- (6) I.I. Vol'nov "Zh. Neorgan. Khim." 1958, 3, 358.
- (7) A.P. Rollet, R. Bonaziz, "L'Analyse Thermique" Ed. Gauthier-Viller 1972, vol. 2, pag. 362.
- (8) F. Feilg., "Spot Test in Inorganic Analysis" Elsevier 1958, pag. 311.
- (9) F. Feigl, Ibid, pag. 313.
- (10) N. Beraud, "Comm. Energie At. France" 1966, Rapp. 3895.

- (11) F. Gonzalez-Vilchez, W.P. Griffith, "J.C.S. Dalton" 1972, 1416.
- (12) P. Tarté, G. Nizet, "Spectrochim. Acta" 1964, 20, 503.
- (13) P.W. Griffith, "Coord. Chem. Rev." 1970, 5, 458.
- (14) R.J. Adette, J.W. Quail, "Inorg. Chem." - 1972, 11, 1904.
- (15) J.T. Last, "Phys. Rev." 1957, 105(6), 1740.
- (16) M. Couzi, P.V. Huong, "A n. Chim." 1974, 9 (1), 19.
- (17) Ficha R-X ASTM n° 5-0448.
- (18) Ficha R-X ASTM n° 13-534.
- (19) Ficha R-X ASTM n° 7-233.
- (20) Ficha R-X ASTM n° 20-131.
- (21) Ficha R-X ASTM n° 20-129
- (22) Ficha R-X ASTM n° 20-130.
- (23) Ficha R-X ASTM n° 23 1022.

- (24) S. Mori, "J. Am. Ceram. Soc." 1965, 48, 165.
- (25) H.J. Van Hook, "J. Phys. Chem." 1964, 68(12), 3786.
- (26) S. Mori, "J. Am. Ceram. Soc." 1966, 49(11), 600.
- (27) A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" Clarendon Press 1975, pag. 483.
- (28) Ibid, pag. 946.
- (29) I.G. Kokarovtseva, I.N. Balyaev, L.V. Semen yakova, "Russ. Chem. Rev." 1972, 41(11), 929.
- (30) I.I. Vol'nov, "Peroxides, Superoxides and -Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals" Plenum Press, 1966.
- (31) "Comprehensive Inorganic Chemistry" Pergamon Press, 1973, vol. 2.
- (32) M.C. Ball, A.H. Norbury, "Physical Data for Inorganic Chemist" Longman 1974.
- (33) "Handbook of Chemistry and Physics" CRC - Pres, 60 Edición.
- (34) W.E. Dasent, "Inorganic Energetics" Penguin Books 1970.
- (35) D.A. Johnson, "Aspectos termodinamicos de - la Quimica Inorganica" Ed. Alhambra 1971, pag. 49.

- (36) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic - and Coordination Compounds" 3<sup>a</sup> Edición, John Wiley & Sons, N.Y. 1977.
- (37) J.R. Ferraro "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and - Coordination Compounds" Plenum Press, N.Y., 1971.
- (38) Ficha R-X ASTM n° 19-1130.
- (39) Ficha R-X ASTM n° 5-631.
- (40) Ficha R-X ASTM n° 24-1132.
- (41) Ficha R-X ASTM n° 30-1196.
- (42) Ficha R-X ASTM n° 20-1115.
- (43) Ficha R-X ASTM n° 13-521.
- (44) Ficha R-X ASTM n° 11-614.
- (45) J.M.Schreyer, G.W.Thompson, L.T.Ockerman. "J. Am. Chem. Soc." 1951, 73, 1379.
- (46) M. Arjomand, D.J. Machin., "J. Less-Common Metals" 1978, - 61, 133.
- (47) J.B. MacChesney y Cols. "J. Chem. Phys." 1965, 43, 3317.
- (48) J. Smit, U.P.J. Wijn "Les Ferrites", Biblioteque Technique Phillips, 1961.



CAPITULO III

### III.1. INTRODUCCION

El Análisis Cinético de una reacción química tiene por objeto dar respuesta a los siguientes puntos:

- a) Identificación del Mecanismo de Reacción y del Modelo Cinético seguido.
- b) Determinación de la Constante de Velocidad.
- c) Calculo de los Parámetros Cinéticos:
  - Energía de Activación
  - Factor de Frecuencia

En el Análisis Cinético de reacciones en Estado Sólido la forma de las expresiones matemáticas que describen la Ley de Velocidad presentan diferencias substanciales con las que se obtienen para reacciones en fase homogénea. Esto es debido a la diferencia que, a nivel microscópico, existe entre el estado físico de los reactivos en las reacciones en fase homogénea, y las reacciones en estado sólido. En las primeras existe contacto entre los reactivos a nivel molecular, mientras que en las segundas el tamaño finito de las partículas de los reactivos origina la existencia de superficies interfaciales, donde se produce la reacción química.

Así pues en las reacciones en estado sólido existen dos procesos perfectamente diferenciados:

- a) La reacción química propiamente dicha, es decir la ruptura y posterior formación de enlaces.
- b) El transporte de materia hasta la zona de reacción a través de las interfases.

### III.2 . MECANISMOS DE REACCION. MODELOS CINETICOS

#### III.2 .1 . Introducción

A una temperatura la cinética de una reacción química puede ser descrita por la expresión:

$$\frac{d}{dt} = K.f(\alpha) \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es el grado de avance de la reacción, K es la Constante de Velocidad y t el tiempo. A la ecuación (1) se la llama Ley de Velocidad.

La integración de la ecuación (1) conduce a:

$$Kt = F(\alpha) \quad (2)$$

que es la Ley de Velocidad en forma integrada. Es la empleada en el análisis de los datos experimentales de una cinética.

#### III.2 .2 . Mecanismos de Reacción

En las reacciones en fase homogénea  $F(\alpha)$  es una función de las concentraciones de las diferentes especies que intervienen en la reacción química. Sin embargo en las reacciones en estado sólido  $F(\alpha)$  es una función del grado de avance, cuya forma concreta depende de los siguientes procesos:

a) Difusión de los reactivos hasta la zona de reacción.

b) Velocidad de aparición de puntos activos en la masa de reacción, y de crecimiento del tamaño de los núcleos de producto.

c) Velocidad con que se alcanza el equilibrio en la interfase.

En una reacción química en estado sólido tienen lugar todos estos procesos, si bien la cinética de la reacción estará gobernada por el más lento de los procesos anteriormente indicados, lo que dá origen a los diferentes Mecanismos de Reacción establecidos para las reacciones en estado sólido<sup>(2,3)</sup>:

- Mecanismos de Difusión
- Mecanismos de Crecimiento de Grano
- Mecanismos de Límite de las Fases

### III.2.3. Modelos Cineticos

Se han desarrollado modelos matemáticos<sup>(3,4)</sup> para describir la cinética de las reacciones en estado sólido. En este desarrollo se hace uso de premisas que simplifican las condiciones de contorno del problema en lo concerniente a:

- a) Mecanismos de Reacción.
- b) Comportamiento de los coeficientes térmicos de los reactivos y productos en el tiempo.
- c) Geometría del sistema.

Estos Modelos Cinéticos son agrupados por Hulbert<sup>(1)</sup> según el siguiente esquema; que agrupa a los modelos según el Mecanismo de Reacción:

- Modelos de Difusión
- Modelos de Crecimiento de Grano
- Modelos de Límite de las Fases

### III .2 . 3 . 1. Modelos de Difusión

Jander<sup>(3)</sup> en 1927 desarrolló el primero de los modelos de difusión, en el que hacía una supersimplificación tanto de la geometría como del comportamiento en el tiempo de los coeficientes térmicos del mismo, y le condujo a la conocida expresión:

$$Kt = 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad 2$$

Con posterioridad fueron desarrollándose otros modelos a partir de modificaciones de las premisas utilizadas por Sander en el desarrollo de su modelo. Así encontramos los modelos de Kroger y Ziegler<sup>(4)</sup>, Zhuravlev, Lesokhin y Tempel'man<sup>(5)</sup>, Ginstling y Brounstein<sup>(6)</sup>, Carter<sup>(7)</sup>, Dunwald<sup>(8)</sup>, Kometzu y Uemura<sup>(9)</sup>, etc.

### III.2 . 3 . 2. Modelos de Crecimiento de Grano

Todos los modelos desarrollados para describir la cinética de procesos de descomposición, y transformaciones de fase, que transcurren mediante el mecanismo de crecimiento de grano, Avrami<sup>(10)</sup>, Erofe'ef<sup>(11)</sup>, Jacobs-Thompkins<sup>(12)</sup> Christian<sup>(13)</sup>, etc., presenta la forma general:

$$Kt^{\underline{m}} = \ln(1-\alpha)^{-1} \quad (3)$$

donde  $\underline{m}$  es un parámetro que depende de : 1° - premisas simplificativas asumidas, 2° - velocidad de nucleación y 3° - de la geometría de los nudos, Hulbert<sup>(1)</sup> hace una recopilación de valores de  $\underline{m}$ , que, como él mismo reconoce no es exhaustiva.

### III.2.3.3. Modelos de Límite de las Fases

En una reacción en la que la difusión de los reactivos a través de la capa de producto es mayor que la velocidad con que se combinan se alcanza el equilibrio en la interfase de reacción. En estas circunstancias la velocidad de reacción está determinada por el área de interfase disponible. Este tipo de procesos se conocen como Reacciones Topoquímicas.

Estos modelos presentan una ecuación general de la forma:

$$Kt = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) \quad (4)$$

donde  $n$  es el llamado Orden de Reacción.

Sólo para determinados valores de  $n$  (0, 1/2, 2/3) el orden de reacción tiene significado físico aparente, que al descubrir modelos de Límite de las Fases de simetría, mono-, di- y tridimensional respectivamente<sup>(6)</sup>.

### III.2.4. Modelos Cinéticos propuestos

En el análisis cinético Isotermo que vamos a desarrollar emplearemos los modelos propuestos por Hulbert<sup>(1)</sup>, por ser los más empleados en la bibliografía.

TABLA III.1

Modelo	Ecuación	
1	$K_1 t = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$	Jander
2	$K_2 t = ((1 - \alpha)^{1/3} - 1)^2$	Zhuravlev-Lesokhin- Tempel'man
3	$K_3 t = (1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$	Ginstling-Brounshtein
4	$K_4 t = \ln(6/\pi^2 (1 - \alpha))$	Dunwald-Wagner
5	$K_5 t = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	Límite de las Fases Bidimensional
6	$K_6 t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Límite de las Fases Tridimensional
7	$K_7 t^m = \ln(1 - \alpha)^{-1}$	Crecimiento de Grano Nucleación

### III.3. CINÉTICA ISOTERMA

#### III.3.1. Cinética Isoterma. Introducción

El análisis cinético mediante el procedimiento isoterma es muy simple, pudiéndose extraer los parámetros cinéticos de una reacción haciendo uso de la Ley de Arrhenius.

El procedimiento es sencillo. Se determina el modelo cinético seguido por la reacción mediante el análisis de los datos experimentales. A continuación se calculan las constantes de velocidad para el modelo elegido a diferentes temperaturas. A partir de los datos de constantes de velocidad y temperatura se extraen los parámetros cinéticos de la reacción.

#### III.3.2. Tratamiento de los datos experimentales

Todos los modelos cinéticos presentan ecuaciones de la forma:

$$F_i(\alpha) = K_i \cdot t \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (6)$$

para cada experiencia realizada a temperatura constante tendremos un conjunto de pares de valores experimentales  $(\alpha_j, t_j)$  pudiéndose representar el conjunto de valores  $F_i(\alpha)$  para todos los modelos y para todos los pares de valores experimentales  $(\alpha_j, t_j)$  por la expresión:

$$F_i(\alpha_j) = K_{ij} \cdot t_j \quad (7)$$

Los valores de  $F_i(\alpha_j)$  se obtienen sin más que sustituir los valores de  $\alpha_j$  en las expresiones  $F_i(\alpha)$  obteniéndose un conjunto de valores para cada modelo estudiado.

A partir de los pares de valores  $(F_i(\alpha_j), b_j)$  se obtienen los valores de  $K_{ij}$  de forma inmediata:

$$K_{ij} = \frac{F_i(\alpha_j)}{t_j} \quad (8)$$

Los datos de  $t_j$ ,  $\alpha_j$ ,  $K_{ij}$ , se agrupan en tablas, una por modelo.

### III.3.3. Técnica Experimental

En cualquier estudio cinético, la técnica experimental empleada debe medir una magnitud, que, al estar directamente relacionada con el grado de avance de la reacción, nos permite seguir la evolución de la misma con el tiempo.

En la bibliografía se describen técnicas para seguir el desarrollo de una reacción en estado sólido con el tiempo: Rayos X, Microcopía, Conductividades Eléctrica y Magnética, Análisis de Gas emitido, Dilatometría, Análisis Termogravimétrico, etc. Siendo esta última la técnica más ampliamente empleada la determinación de Cinéticas de Reacciones en Estado Sólido, siempre que tenga lugar una variación de peso durante el transcurso de las mismas. Así pues, hemos elegido la Termogravimetría como técnica experimental para seguir el desarrollo de nuestras reacciones.

Esta técnica mide la variación de peso que experimenta la muestra durante el proceso de calentamiento a velocidad constante, o con el tiempo a temperatura constante, en sus dos variantes, TG no Isoterma e Isoterma respectivamente.

El grado de avance  $\alpha$  se define mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (5)$$

donde  $m_0$  es la masa inicial de la muestra,  $m_f$  la masa final y  $m$  la masa en el tiempo  $t$ .

### III.3.4. Identificación del Modelo Cinético

La identificación del modelo cinético que describe el comportamiento de una reacción, puede hacerse mediante dos procedimientos:

1°. Análisis individual del ajuste de cada modelo a los datos experimentales<sup>(1)</sup>.

2°. Análisis de los datos experimentales mediante el método de Handcock y Sharp<sup>(14)</sup>.

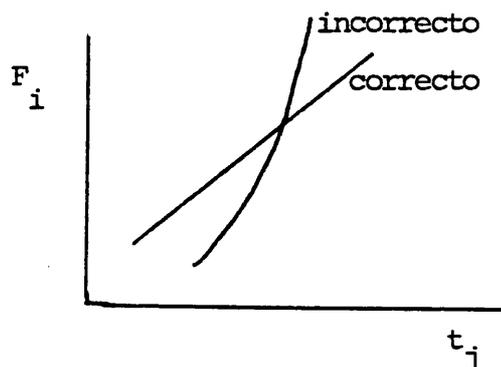
### III.3.5. Análisis Individual de cada Modelo Cinético

El conjunto de los valores de  $F_i(\alpha_j)$  para cada uno de los modelos cinéticos puede representarse por:

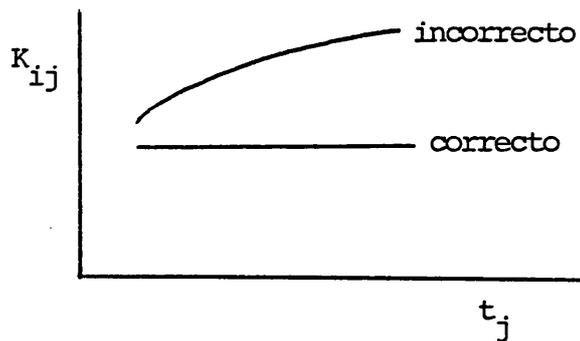
$$F_i(\alpha_j) = K_{ij} \cdot t_j$$

de esta expresión se deducen dos posibles métodos de análisis de cada modelo cinético.

1° La representación de  $F_i(\alpha_j)$  vs  $t_j$  debe ser una línea recta de pendiente  $K_i$ , para el modelo correcto



2° La representación de  $K_{ij}$  vs  $t_j$  debe ser una recta horizontal de ordenada  $K_i$ , para el modelo correcto.



### III.3.5.1. Método de Handcock y Sharp

La utilidad del empleo de una escala de tiempo reducido  $t^*$  en el análisis de los datos experimentales de una cinética isoterma fué puesto de manifiesto por Sharp y col. <sup>(15)</sup>. Estos autores comprueban que la representación de los datos de  $F(\alpha)$  vs  $t^*$ , donde  $F(\alpha)$  se calcula para cada modelo cinético, y  $t^*$  es un tiempo reducido definido mediante la expresión  $t^* = t/t_{0,5}$ , siendo  $t_{0,5}$  el tiempo para el cual  $\alpha = 0,5$ , conduce a un conjunto de curvas claramente divididas en 3 grupos, formados respectivamente por los modelos de Difusión, los de Límite de las Fases, y los de Crecimiento de Grano.

Con estos resultados y haciendo uso de una ecuación cinética desarrollada simultáneamente por Jhonson y Mehl <sup>(16)</sup> y por Auravni <sup>(10)</sup>, Handcock y Sharp han desarrollado un método para identificar el mecanismo de reacción seguido por el sistema. La ecuación citada tiene la forma:

$$\alpha = 1 - \exp(-Bt^m) \quad (9)$$

ó en la forma logarítmica:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln B + m \ln t \quad (10)$$

donde  $B$  es una constante que depende en parte de la frecuencia de nucleación y de la velocidad de crecimiento de grano

y  $\underline{m}$  es una constante que puede variar con la geometría del sistema, y cuyo valor viene determinado por el modelo cinético al que obedece la reacción.

Una representación de  $\ln\{-\ln(1-\alpha)\}$  vs  $\ln t$  es una recta cuya pendiente es  $\underline{m}$ , y que puede ser calculada mediante un ajuste de los datos experimentales a una recta. Los valores de  $\underline{m}$  para los distintos modelos cinéticos han sido tabulados por Handcock y Sharp.

El método que permite identificar el Mecanismo de Reacción con toda exactitud, también permite identificar el Modelo Cinético si el conjunto de valores experimentales de  $\alpha$  tiene la suficiente precisión.

#### III.3.6. Determinación de los Parámetros Cinéticos

La constante de velocidad  $K$  se calculó como media aritmética de los valores de  $K_j$  encontrados para el modelo que mejor se ajustaba a los datos experimentales.

La Energía de Activación y el Factor de Frecuencia se calcularon mediante la ley de Arrhenius. La representación de  $-\ln K$  vs  $t^{-1}$  conduce a una recta cuya pendiente es  $E/R$  y cuya ordenada en el origen es  $-\ln z$ .

### III.4. Estudio cinético de la Reacción entre el $\text{FeSO}_4 \cdot \text{BaO}_2$ .

#### III.4.1. Introducción

Hemos escogido la muestra de composición molar  $1\text{FeSO}_4:2\text{BaO}_2$ , dado que esta estequiometría queda perfectamente determinada en la sección de esta memoria. Esta se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la sección de la memoria. Los cambios de peso se siguieron en la Termobalanza Setaram, empleando crisoles de Alúmina Sintetizada y realizándose la experiencia en atmósfera dinámica de  $\text{N}_2$ .

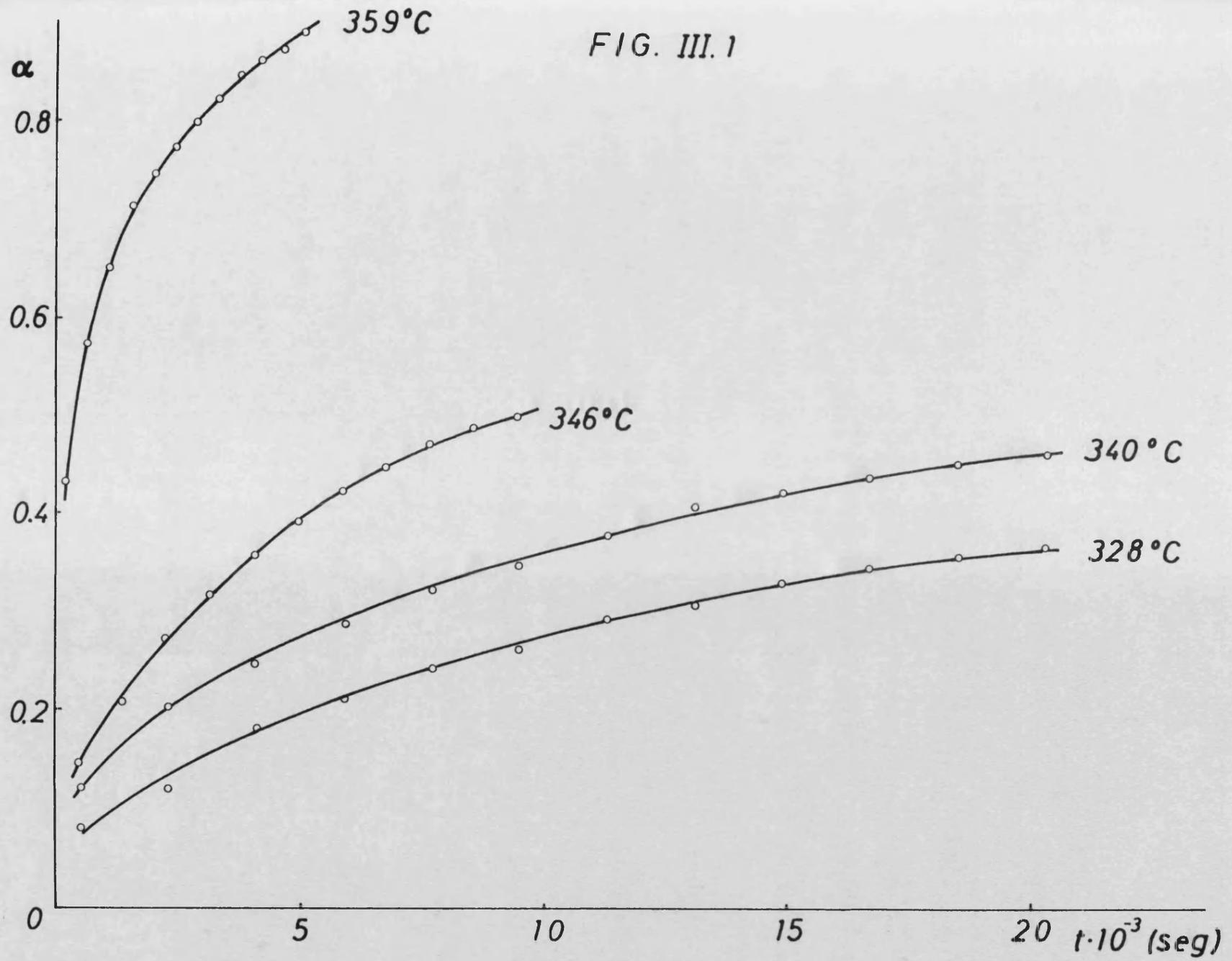
Las variaciones de peso que experimentó la muestra a temperatura constante nos permitirán establecer el grado de avance de la reacción con el tiempo,  $\alpha$ . Los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas a las que se ha estudiado la reacción se muestran en la tabla III.2. Se han representado estos datos en forma de gráfica  $\alpha$  (grado de avance) vs.  $t$  (tiempo). Gráfica III.1



TABLA III.2

328°C		340°C		346°C		359°C	
t (seg)	$\alpha$						
530	0,080	510	0,123	450	0,147	195	0,433
2830	0,140	2310	0,203	1350	0,207	645	0,573
4130	0,180	4110	0,245	2250	0,272	1095	0,693
5930	0,210	5910	0,268	3150	0,313	1545	0,716
7730	0,240	7710	0,317	4050	0,356	1995	0,745
9530	0,260	9510	0,346	4950	0,391	2445	0,774
11330	0,290	11310	0,375	5850	0,420	2895	0,802
13130	0,306	13110	0,397	6750	0,445	3345	0,821
14930	0,327	14910	0,418	7650	0,471	3795	3,845
16730	0,343	16710	0,434	8950	0,488	4215	0,859
18580	0,355	18510	0,449	9450	0,501	4695	0,873
20330	0,365	20310	0,460				

FIG. III.1



### III.4.2. Análisis de los Modelos Cinéticos propuestos

Los Modelos Cinéticos propuestos, que han sido resumidos en la Tabla III.1, se han analizado, empleando para ello los pares de valores experimentales  $\alpha_j t$  obtenidos a 345°C, con objeto de establecer el mecanismo de reacción que se ajusta a estos valores experimentales.

TABLA III.3

Tiempo (seg)	$\alpha$	$K_1 \cdot 10^6$	$F_1(\alpha) \cdot 10^3$
450	0,147	6,92	2,66
1350	0,207	4,70	5,50
2250	0,272	4,80	10,80
3150	0,313	4,39	13,82
4050	0,356	4,59	18,59
4950	0,391	4,69	23,21
5850	0,420	4,71	27,55
6750	0,445	4,70	31,72
7650	0,471	4,78	36,57
8550	0,488	4,68	40,01
9450	0,501	4,52	42,71



FIG. III.2

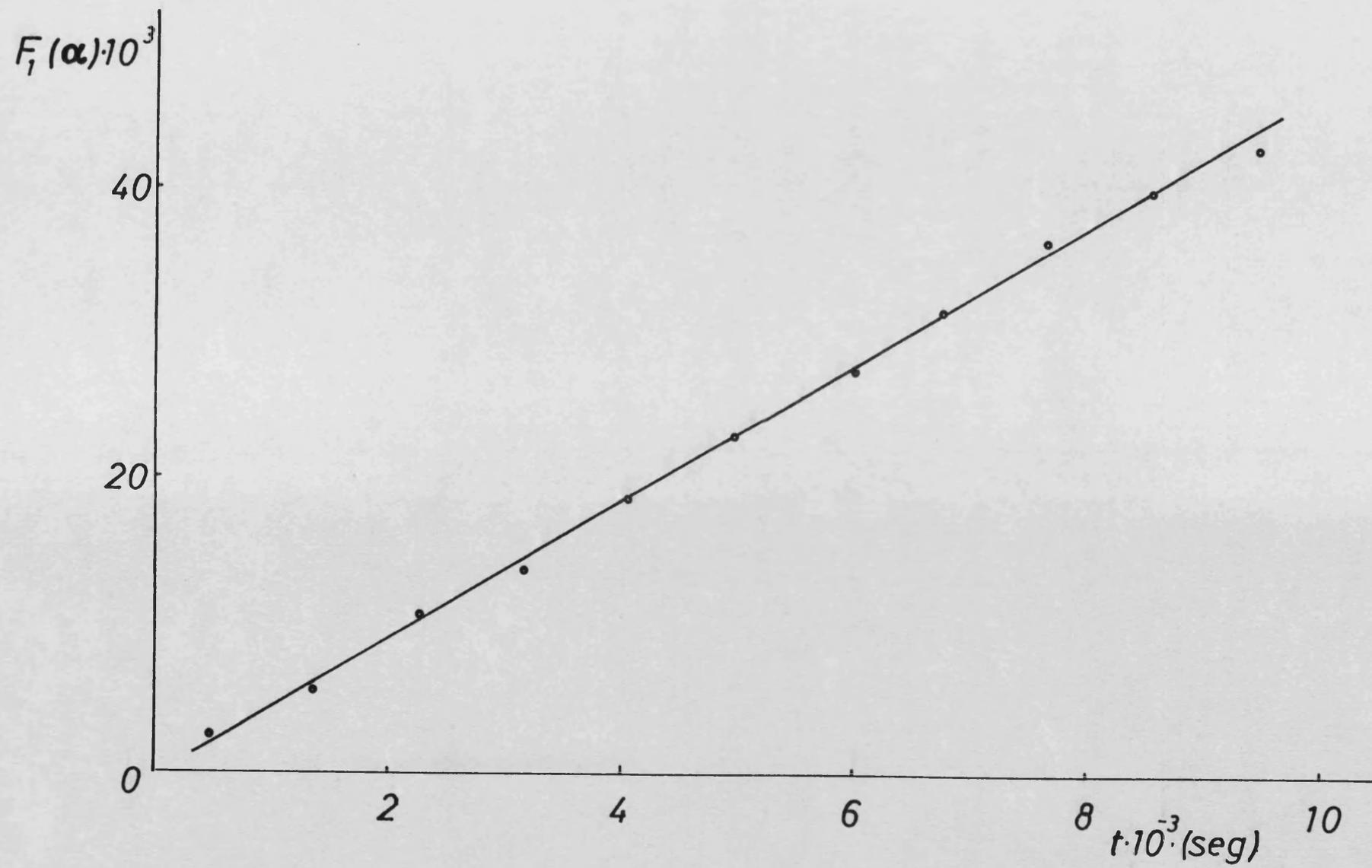


TABLA III.4

Tiempo (seg)	$\alpha$	$K_2 \cdot 10^6$	$F_2(\alpha) \cdot 10^6$
450	0,147	6,58	2,96
1350	0,207	4,78	6,45
2250	0,272	5,53	12,44
3150	0,313	5,64	17,76
4050	0,356	6,16	24,95
4950	0,391	6,52	32,27
5850	0,420	6,77	39,60
6750	0,445	6,96	46,98
7650	0,471	7,31	55,92
8550	0,488	7,31	62,50
9450	0,501	7,19	67,94

FIG. III.3

FIG. III.3

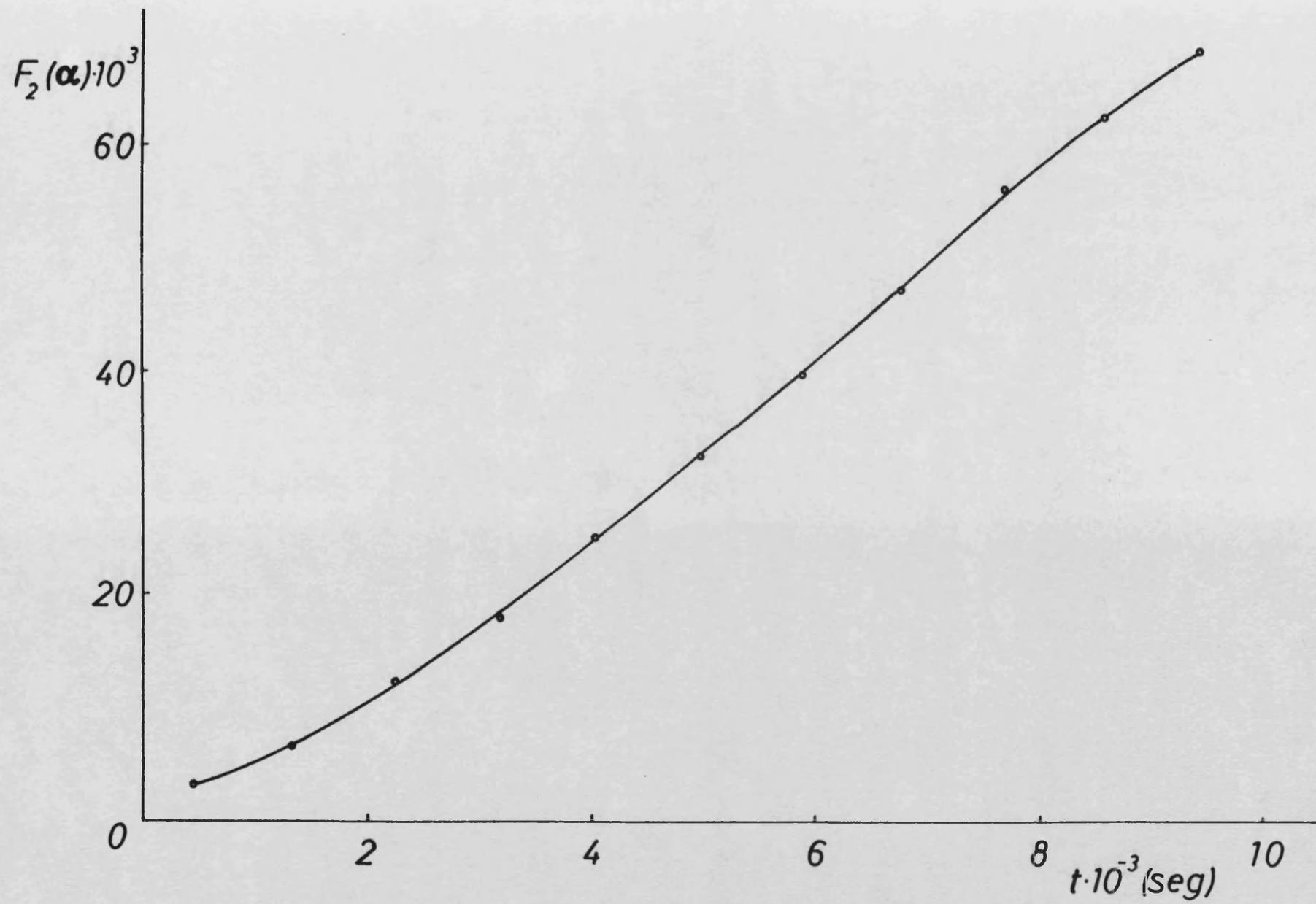


TABLA III.5

Tiempo (seg)	$\alpha$	$K_3 \cdot 10^6$	$F_3(\alpha) \cdot 10^3$
450	0,147	5,71	2,57
1350	0,207	3,89	5,25
2250	0,272	4,18	9,49
3150	0,313	4,04	12,73
4050	0,356	4,17	16,89
4950	0,391	4,21	20,84
5850	0,420	4,19	24,51
6750	0,445	4,14	27,34
7650	0,471	4,17	31,90
8550	0,488	4,05	34,69
9450	0,501	3,90	36,85

FIG. III.4



FIG. III.4

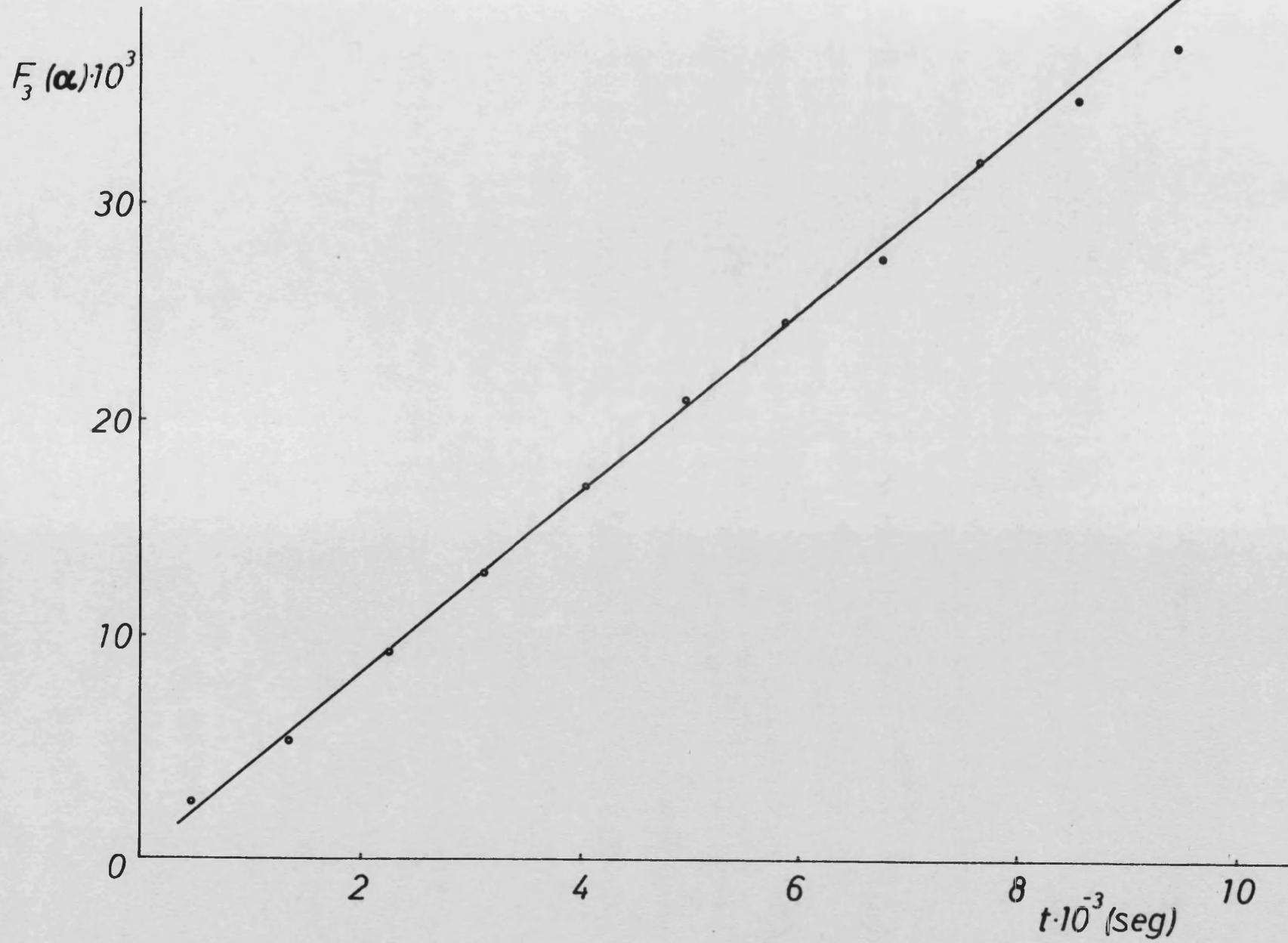


TABLA III.6

Tiempo (seg)	$\alpha$	$K_4 \cdot 10^4$	$F_4(\alpha) \cdot 10^1$
450	0,147	10,84	4,28
1350	0,207	3,07	4,14
2250	0,272	1,46	3,28
3150	0,313	0,86	2,71
4050	0,356	0,51	2,06
4950	0,391	0,30	1,48
5850	0,420	0,17	0,99
6750	0,445	0,08	0,54
7650	0,471	0,00	0,01
8550	0,488	0,00	-0,02
9450	0,501	0,00	-0,05

FIG. III.5

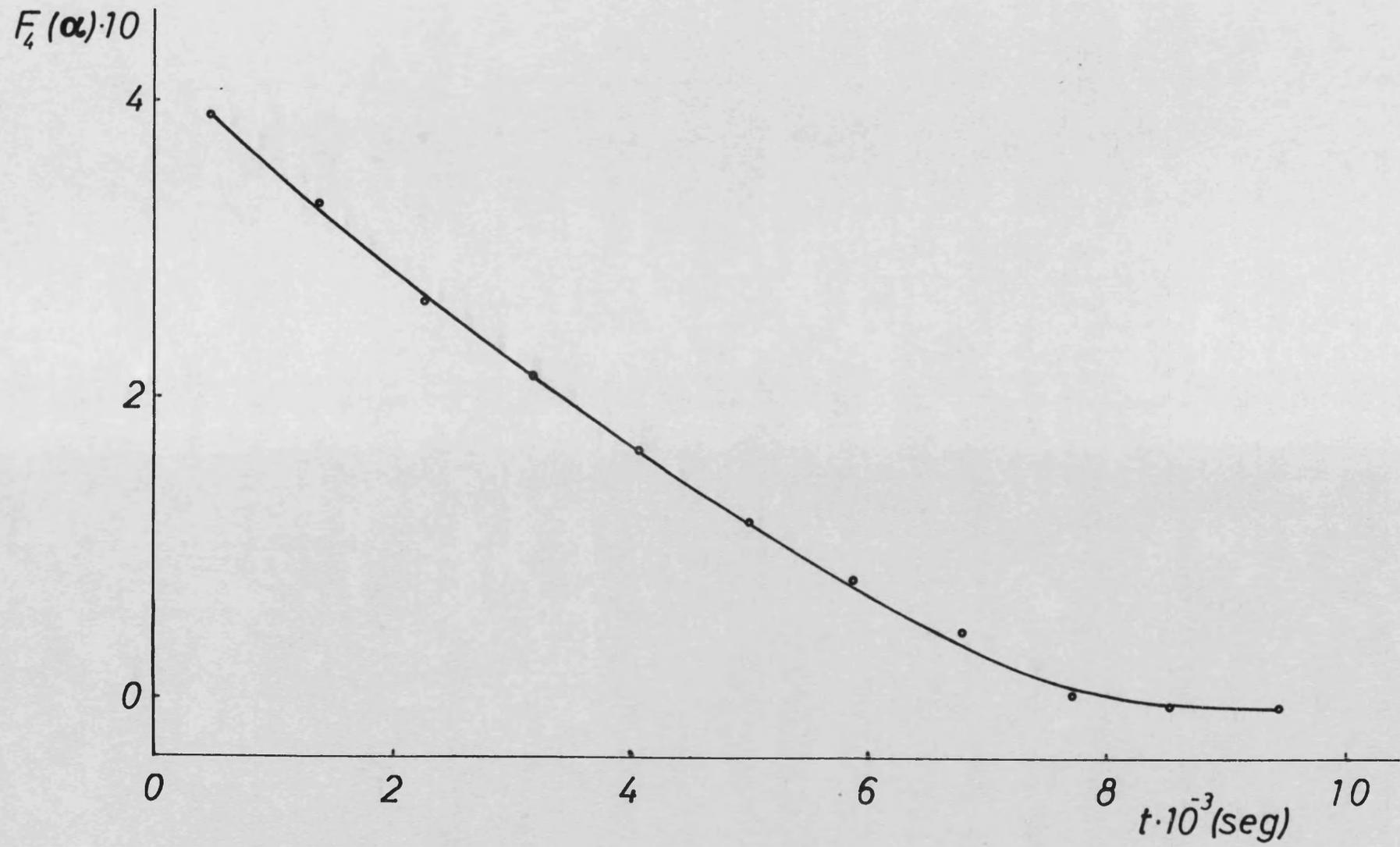


TABLA III.7

Tiempo (seg)	$\alpha$	$K_5 \cdot 10^5$	$F_5(\alpha) \cdot 10^2$
450	0,147	16,88	7,50
1350	0,207	8,07	10,89
2250	0,272	6,49	14,60
3150	0,313	5,43	17,10
4050	0,356	4,86	19,68
4950	0,391	4,42	21,88
5850	0,420	4,07	23,81
6750	0,445	3,78	25,51
7650	0,471	3,55	27,16
8550	0,488	3,32	28,39
9450	0,501	3,11	29,39



FIG. III.6

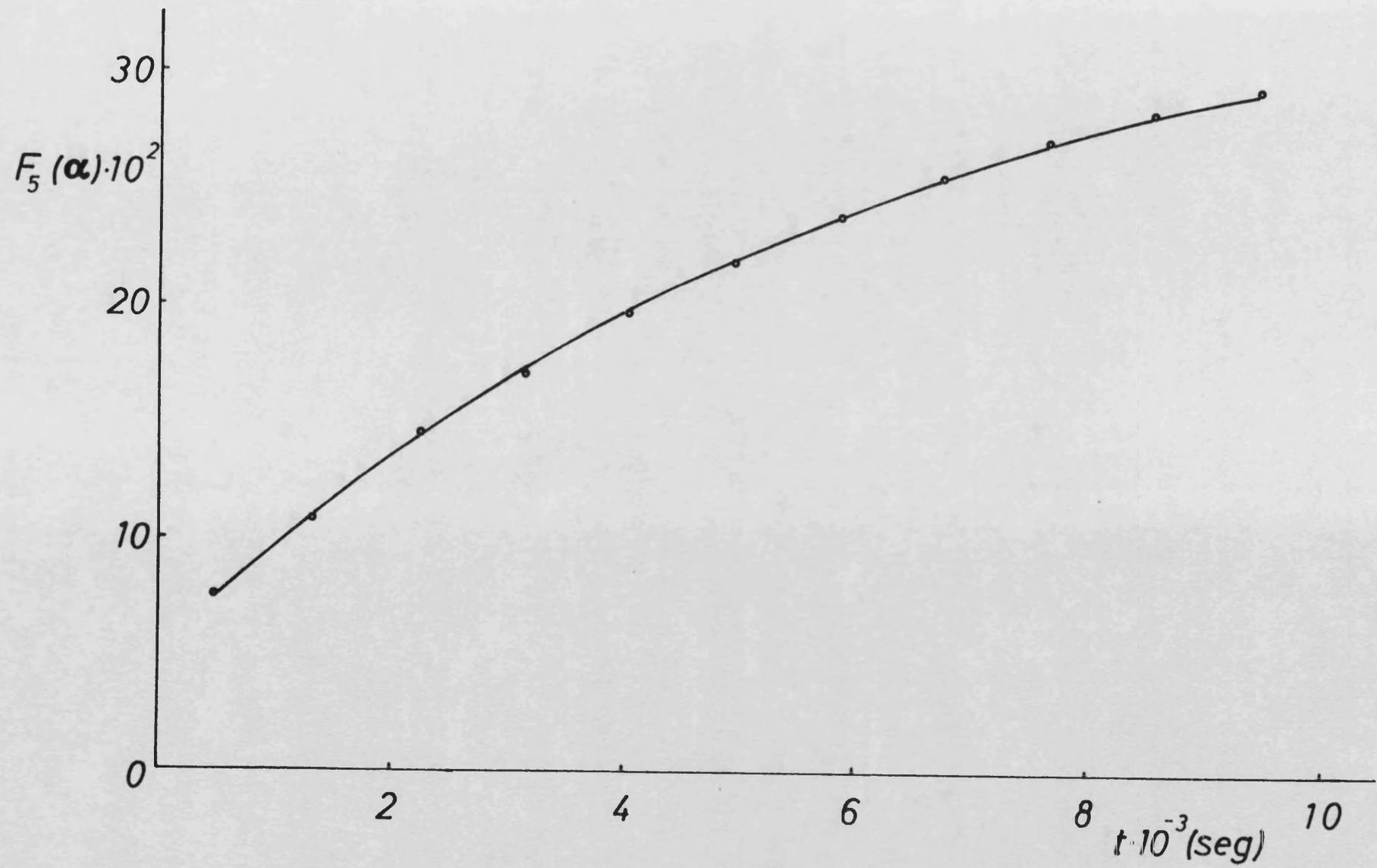


TABLA III.8

Tiempo (seg)	$\alpha$	$K_6, 10^5$	$F_6(\alpha) \cdot 10^1$
450	0,147	11,33	5,10
1350	0,207	5,48	7,40
2250	0,272	4,44	9,89
3150	0,313	3,71	11,69
4050	0,356	3,36	13,61
4950	0,391	3,07	15,20
5850	0,420	2,84	16,61
6750	0,445	2,64	17,82
7650	0,471	2,50	19,12
8550	0,488	2,34	20,00
9450	0,501	2,19	20,69

FIG. III.7

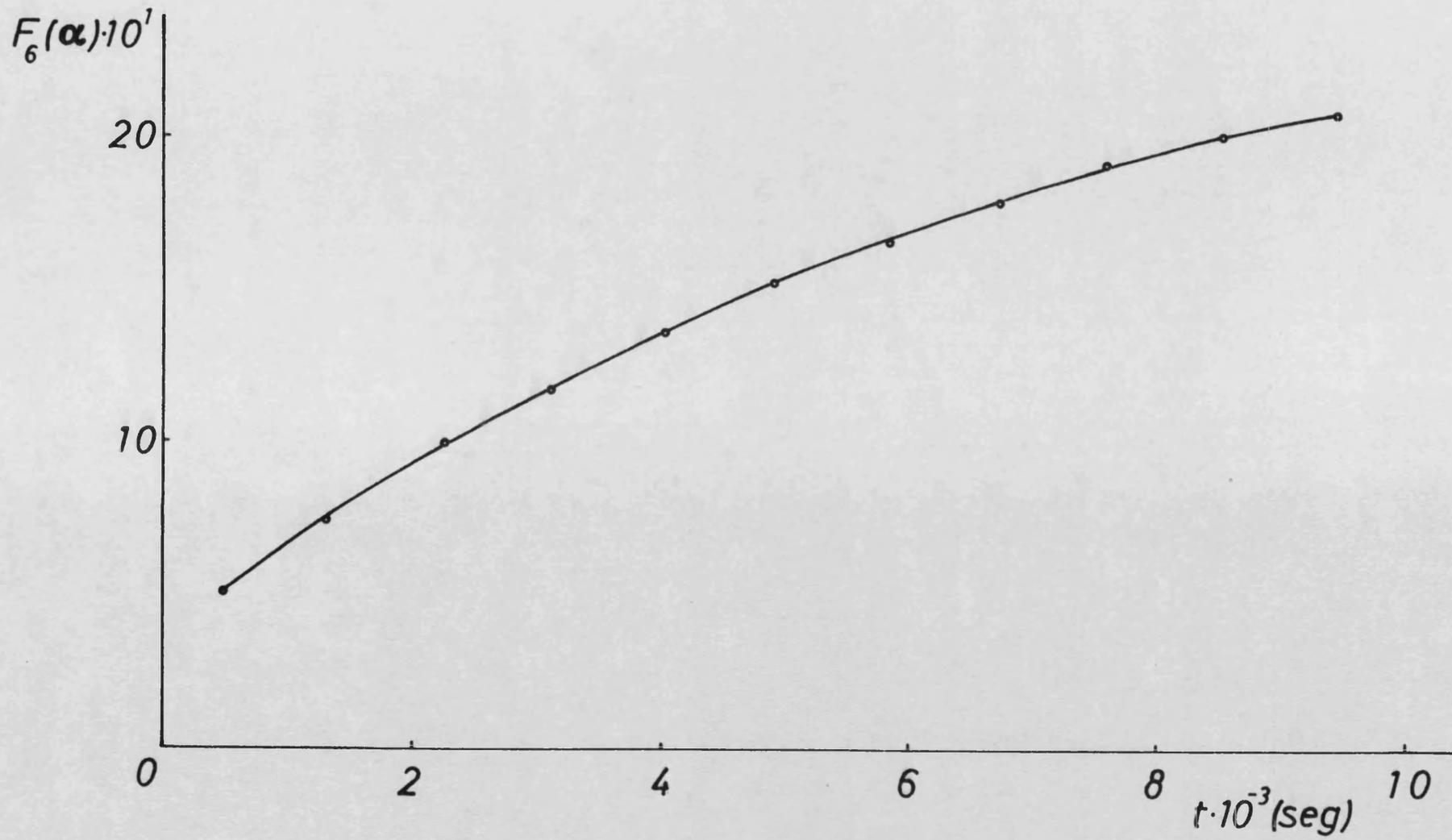
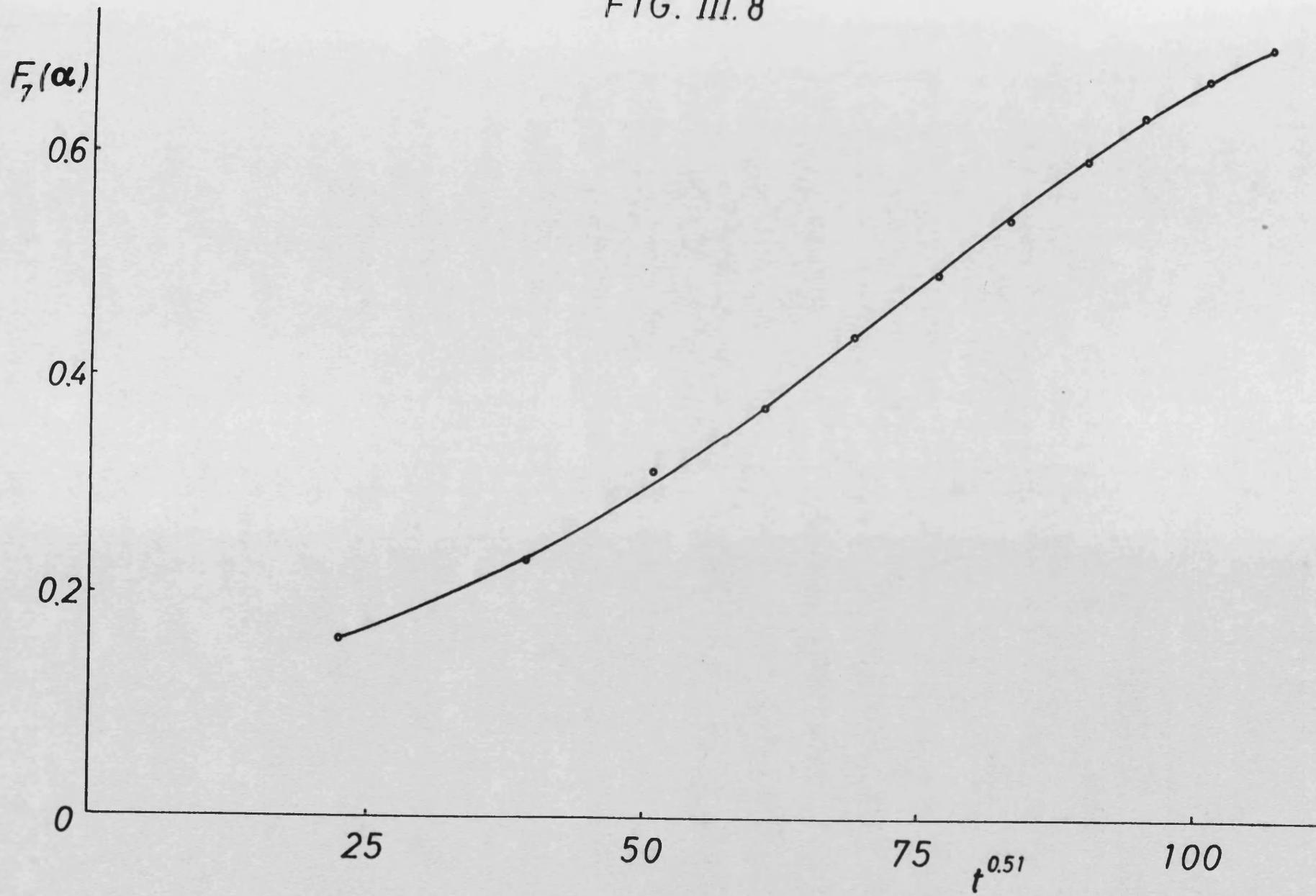


TABLA III.9

Tiempo (seg)	$\ln t$	$\alpha$	$F_7(\alpha)$	$\ln F_7(\alpha)$	$t^{0,510}$	$K_7 \cdot 10^3$
450	6,109	0,147	0,159	-1,839	22,55	7,65
1350	7,207	0,207	0,232	-1,461	39,49	5,87
2250	7,718	0,272	0,317	-1,149	51,24	6,18
3150	8,055	0,313	0,375	-0,980	60,83	6,16
4050	8,306	0,356	0,440	-0,821	69,15	6,36
4950	8,507	0,391	0,496	-0,701	76,60	6,47
5850	8,674	0,420	0,545	-0,607	83,41	6,53
6750	8,817	0,445	0,589	-0,529	85,73	6,56
7650	8,942	0,471	0,637	-0,451	95,64	6,66
8550	9,053	0,488	0,669	-0,402	101,23	6,61
9450	9,154	0,501	0,695	-0,364	106,62	6,52

FIG. III.8



### III.4.3.- Elección del modelo correcto

Hemos representado los valores de  $F_i(\alpha_j)$  vs.  $t_j$  para cada uno de los modelos propuestos, en la Figura III.9, con objeto de identificar el que presenta mejor linealidad.

La observación de esta representación, Figura nos pone de manifiesto que los datos experimentales se ajustan bien al modelo n° 3, Ginstling-Brownsthein y el modelo n° 1, Jander. Hemos aplicado el método de Handcock y Sharp para tratar de confirmar el modelo correcto.

La aplicación de el método de Handcock y Sharp, descrito en secciones precedentes de la memoria, a los datos obtenidos de las isotermas que hemos realizado, conduce a los resultados que se resumen en la Tabla III.10, y se han representado en la Figura III.10

El ajuste por mínimos cuadrados de las rectas de regresión conduce a los siguientes resultados:

Temperatura °C	328	340	346	359
Coef. correlación	0,9991	0,9950	0,995	0,9986
Pendiente	0,53	0,50	0,57	0,44

La aplicación de este método no conduce a resultados satisfactorios, por lo que hemos representado  $K_i$  vs  $t$  para los modelos 1 y 3, encontrando que el modelo 3 presenta una mejor constancia, por lo que es el modelo aceptado. Fig III.11



FIG. III.9

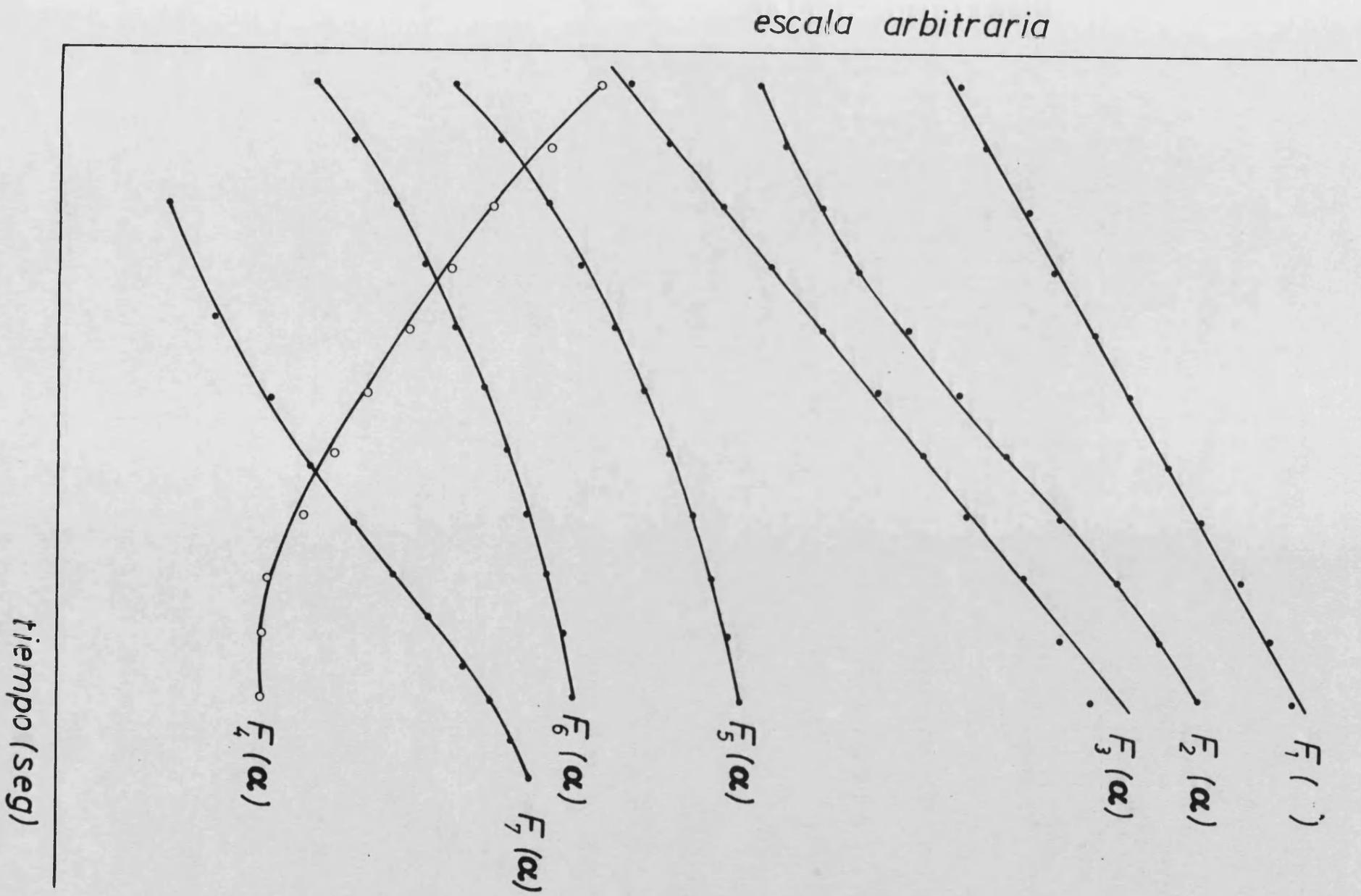


TABLA III.10

328°C		346°C		340°C		359°C	
Int	$\ln(-\ln(1-\alpha))$	Int	$\ln(-\ln(1-\alpha))$	Int	$\ln(-\ln(1-\alpha))$	Int	$\ln(-\ln(1-\alpha))$
7,754	-1,892	7,208	-1,461	7,745	-1,483	6,469	-0,161
8,326	-1,617	7,718	-1,147	8,321	-1,269	6,998	0,057
8,688	-1,445	8,055	-0,980	8,684	-1,165	7,343	0,230
8,953	-1,293	8,306	-0,821	8,950	-0,964	7,598	0,312
9,162	-1,200	8,507	-0,701	9,160	-0,856	7,802	0,399
9,335	-1,071	8,674	-0,607	9,333	-0,755	7,971	0,482
9,483	-1,007	8,817	-0,530	9,481	-0,681	8,115	0,542
9,611	-0,926	8,942	-0,451	9,609	-0,614	8,241	0,623
9,725	-0,867	9,053	-0,401	9,274	-0,563	8,346	0,672
9,827	-0,824	9,154	-0,364	9,826	-0,517	8,454	0,924
9,920	-0,789			9,919	-0,484		

FIG. III.10

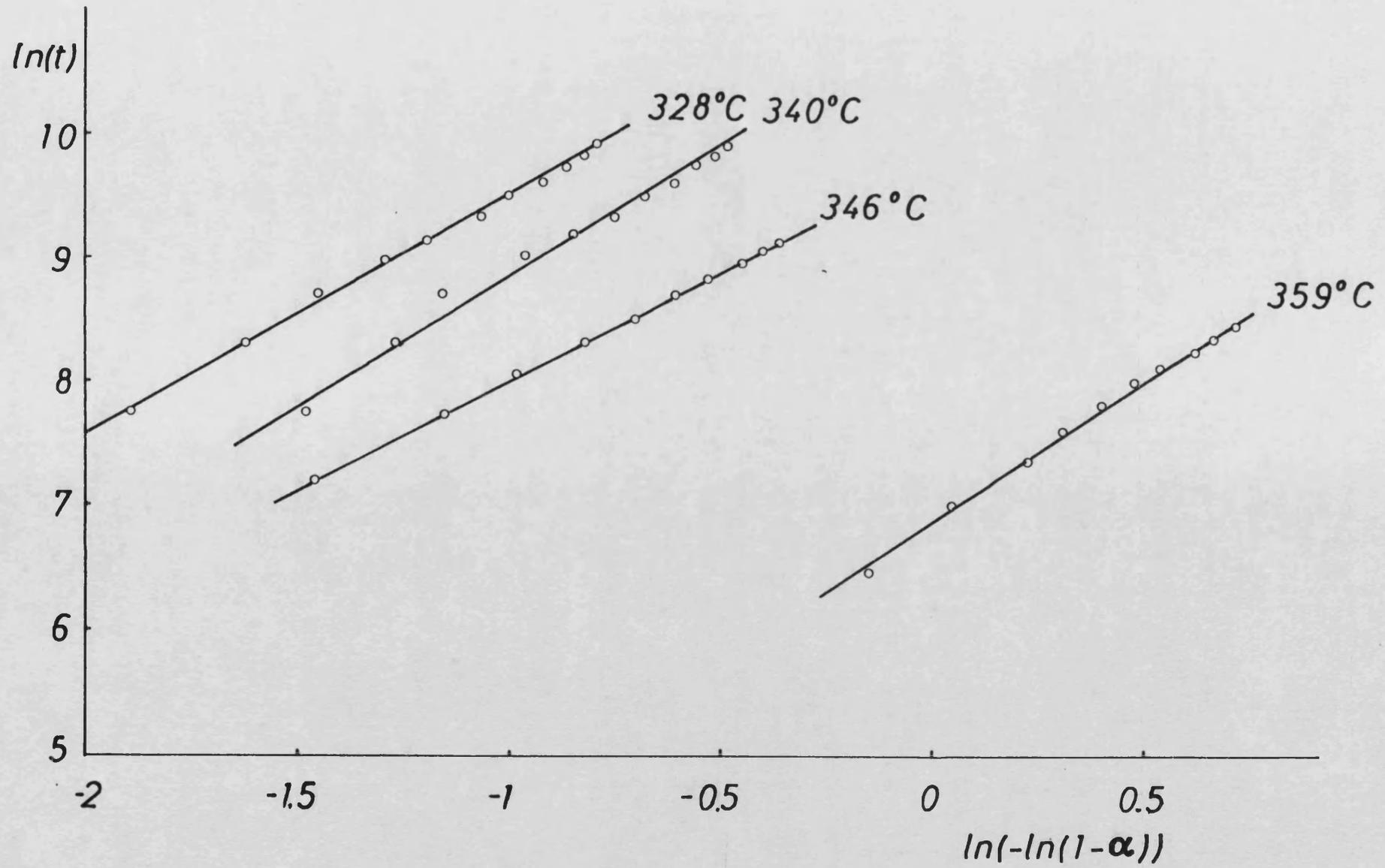
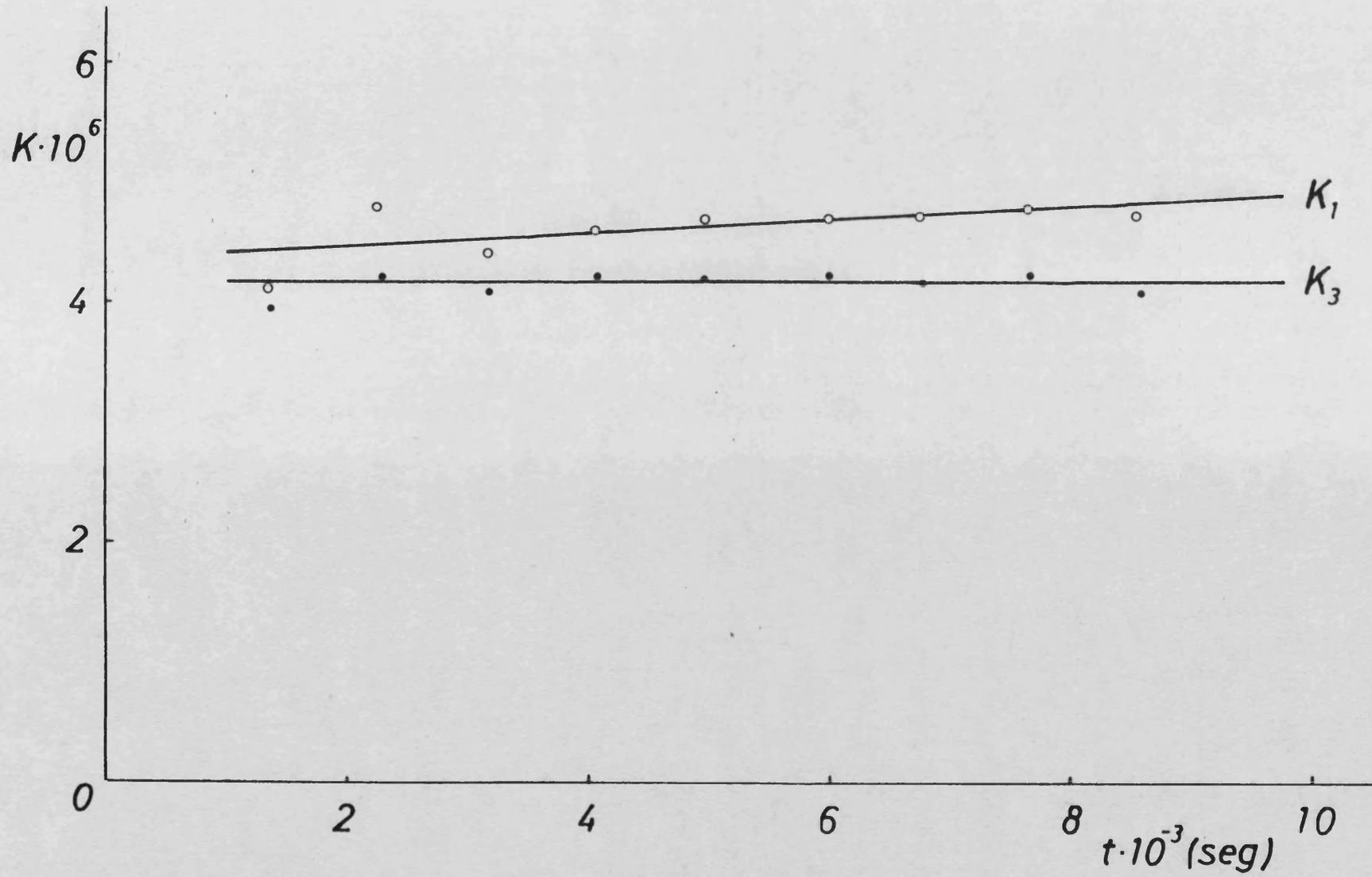


FIG. III.11



#### III.4.4. Comprobación del modelo propuesto y cálculo de la constante de velocidad a diferentes temperaturas.

Hemos representado los valores de  $F_3(\alpha_j)$  vs.  $t_j$  para cada temperatura a la que se ha trabajado para comprobar la validez del modelo en todo el intervalo de temperatura.

Los resultados obtenidos se resumen en forma de tablas y gráficas a continuación. Tabla III.12. Figuras III.12,13, 14 y 15.

Hemos tomado como valor de la constante de velocidad  $K_3$ , la media aritmética de los valores de constantes de velocidad  $K_{3j}$  a diferentes tiempos, obtenidos al analizar el modelo n° 3 para los pares de valores  $\alpha_j t_j$  experimentales. Tabla III.11

<u>Temperatura</u>	<u>Pendiente = <math>K_3 \cdot 10^6</math></u>
388	0,742
340	1,438
346	3,997
359	24,85

TABLA III.12

T=328			T=340		
Tiempo (seg)	$K_3 \cdot 10^6$	$F(\alpha) \cdot 10^3$	Tiempo (seg)	$K_3 \cdot 10^6$	$F(\alpha) \cdot 10^3$
413	0,949	3,92	411	1,83	7,52
593	0,914	5,42	591	1,77	10,46
773	0,931	7,20	771	1,60	13,10
953	0,918	8,75	951	1,67	15,88
1133	0,953	10,80	1131	1,68	19,00
1313	0,924	12,31	1311	1,65	21,63
1493	0,939	14,02	1491	1,63	24,30
1673	0,931	15,58	1671	1,58	26,40
1853	0,907	16,81	1851	1,54	28,50
2083	0,979	19,90	2031	1,50	30,47

TABLA III.12(bis)

T=346.			T=359.		
Tiempo (seg)	$K_3 \cdot 10^6$	$F(\alpha) \cdot 10^3$	Tiempo (seg)	$K_3 \cdot 10^6$	$F(\alpha) \cdot 10^3$
435	3,89	5,25	109	6,48	7,06
225	4,18	9,40	154	5,86	9,02
315	4,05	12,76	199	5,07	10,09
405	4,19	16,97	244	4,62	11,27
495	4,21	20,84	289	4,34	12,54
585	4,19	24,50	334	4,03	13,46
675	4,14	27,94	379	3,90	14,78
765	4,17	31,86	421	3,71	15,64
855	4,05	34,65	469	3,53	16,57
945	3,90	36,85	514	3,55	18,23

FIG. III.13

FIG. III.12

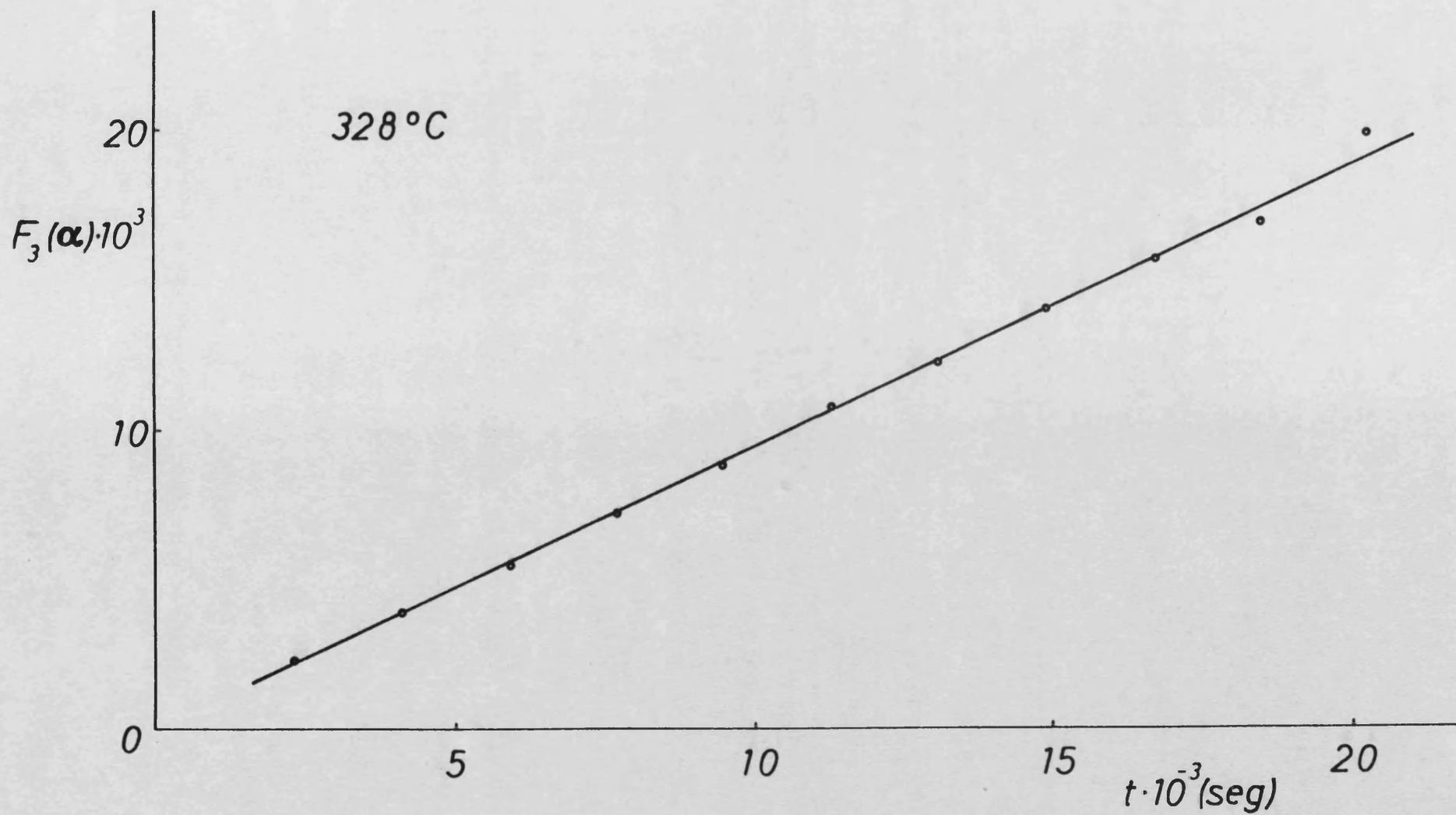


FIG. III.13

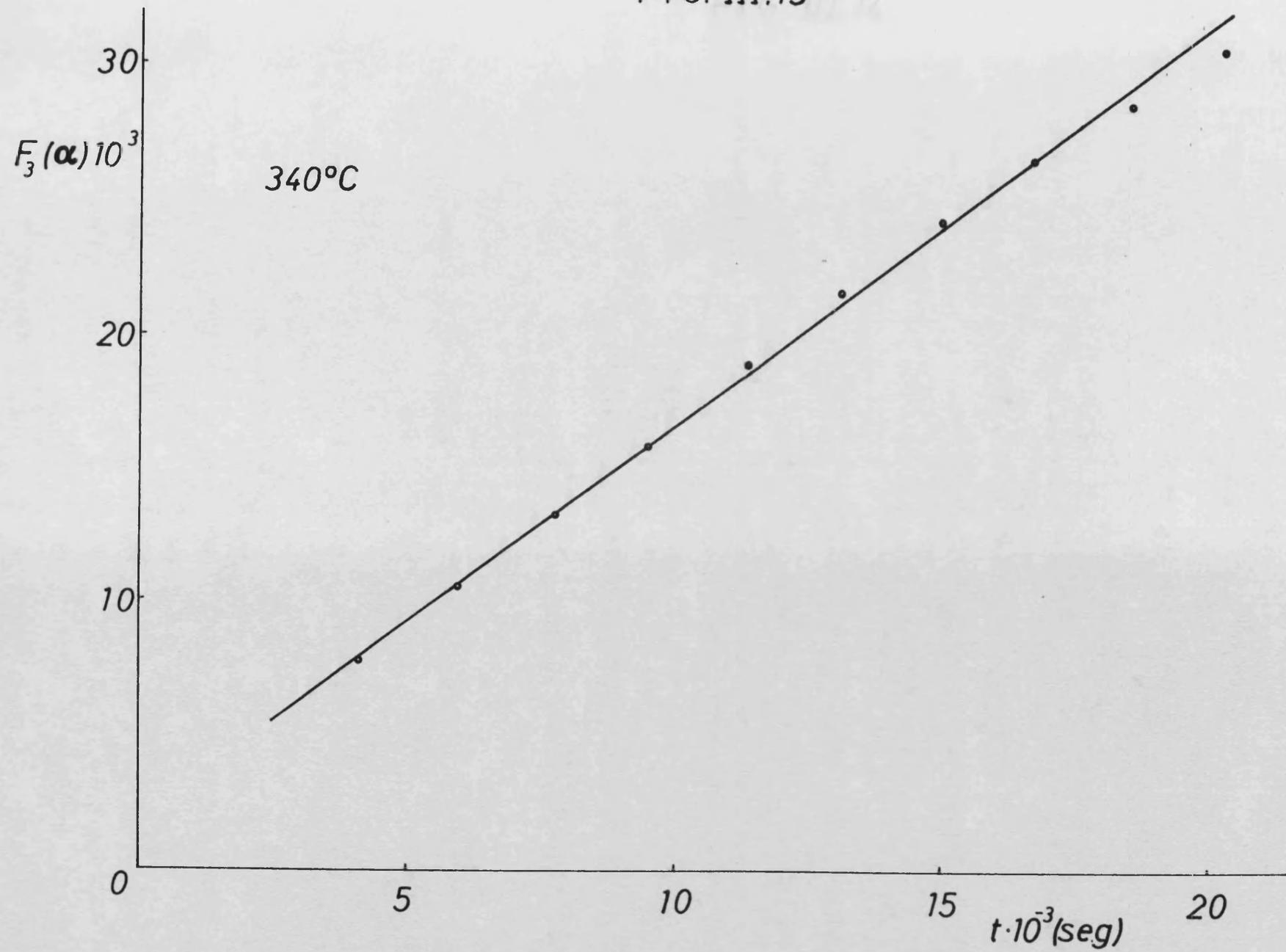


FIG. III.14

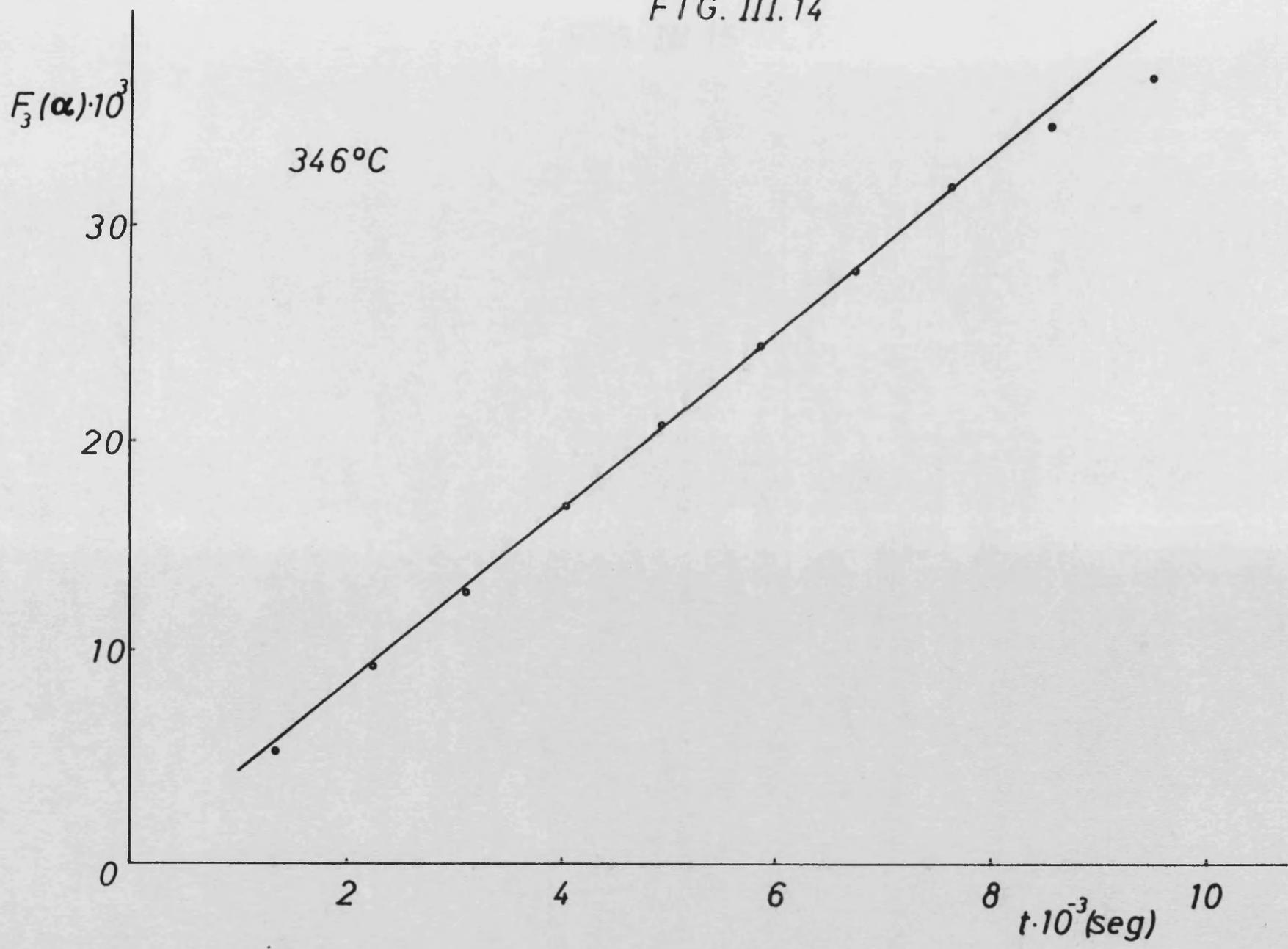
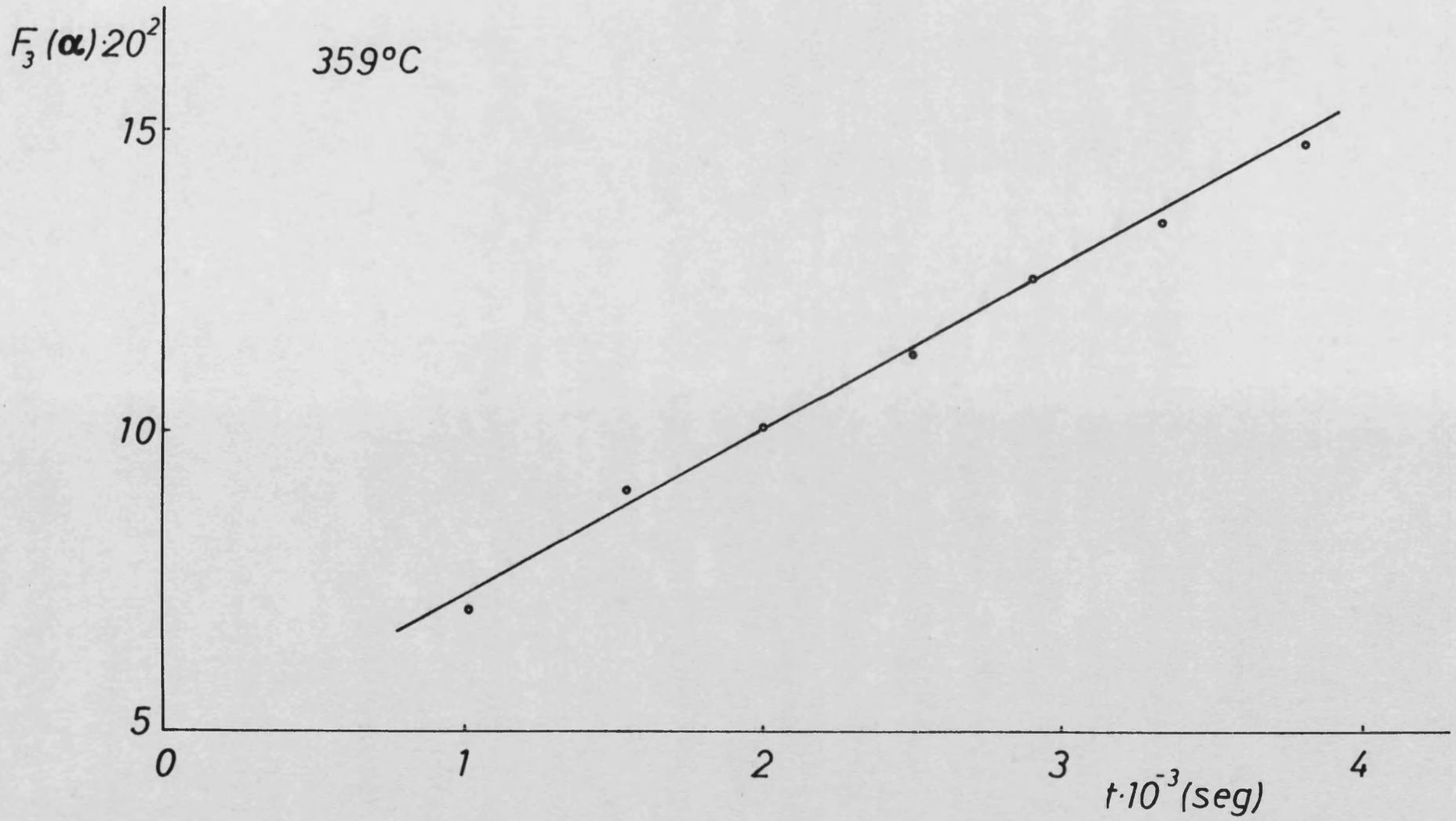


FIG. III.15



### III.4.5 Determinación de de las constantes cinéticas

El cálculo de las constantes cinéticas, Energía de Activación y Factor de Frecuencia, se realizó haciendo uso de la Ley de Arrhenius.

A partir de los datos de constantes de velocidad isoterma construímos la tabla de  $-\ln k$  y  $T^{-1} (^{\circ}\text{K})$ , cuyos datos representamos en la figura III.16. Estos datos se ajustan por mínimos cuadrados obteniéndose los siguientes valores:

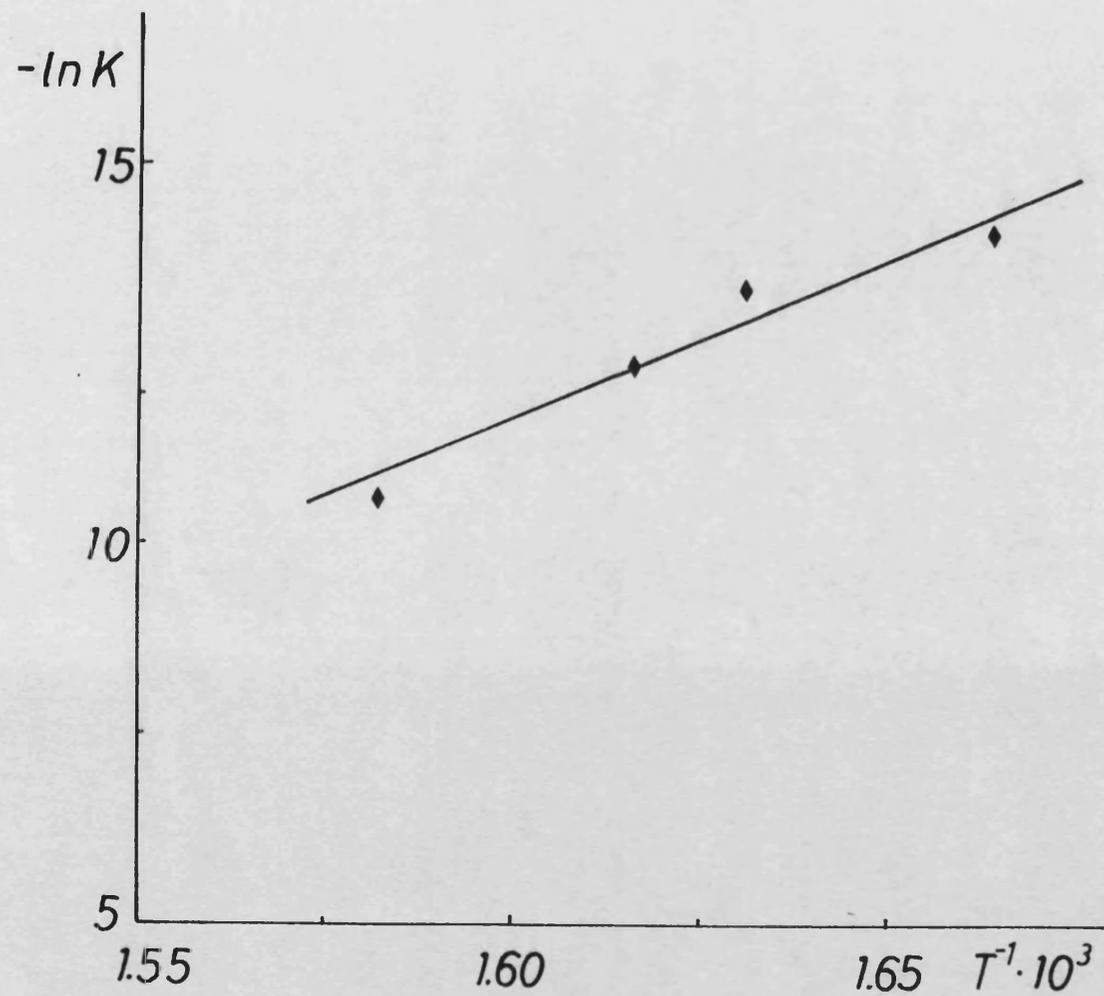
Energía de Activación:  $E = 86,5 \text{ Kcal/mol}$

Factor de Frecuencia:  $Z = 2,06 \cdot 10^{25}$

TABLA

$T^{-1} \cdot 10^3$	$-\ln K$
1.664	+14.11
1.631	+13.45
1.616	+12.43
1.582	+10.60

FIG. III.16



### III.5. Estudio cinético de la reacción entre el $\text{FeSi}_4$ y el $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Hemos escogido la muestra de composición 1:2.5 en moles. En la preparación de la muestra se ha seguido el procedimiento descrito en la sección II.1 de esta memoria. Los cambios de peso se siguieron en la Termobalanza Setaram empleando crisoles de Alúmina sinterizada y realizándose la experiencia en atmósfera dinámica de  $\text{N}_2$ .

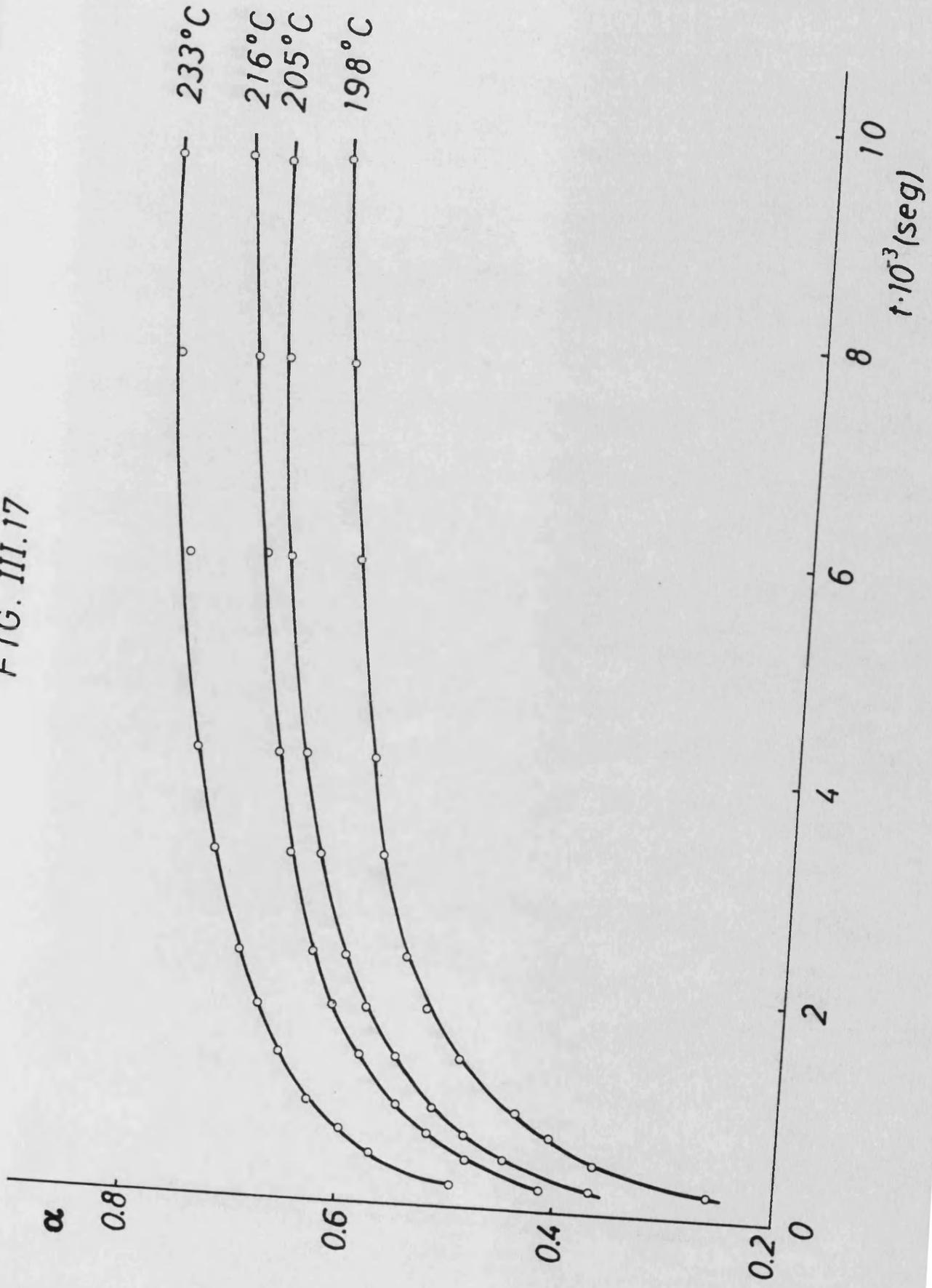
Las variaciones de peso que experimenta la muestra a temperatura constante ( $2^\circ\text{C}$ ) nos permitieron establecer el grado de avance de la reacción  $\alpha$  con el tiempo. Los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas a que se estudió la reacción se muestran en la tabla III.13. Se han representado estos datos en forma de gráfica  $\alpha$  (grado de avance) vs.  $t$  (tiempo. Figura III.17

TABLA III.13

225	0,259	0,365	0,412	0,491
450	0,365	0,445	0,478	0,573
675	0,405	0,480	0,515	0,602
900	0,437	0,512	0,544	0,630
1350	0,492	0,551	0,583	0,611
1800	0,523	0,582	0,610	0,680
2250	0,543	0,602	0,631	0,705
3150	0,569	0,629	0,657	0,732
4050	0,585	0,649	0,675	0,751
5850	0,611	0,675	0,697	0,770
7650	0,628	0,687	0,717	0,793
9450	0,643	0,700	0,733	0,801



FIG. III.17



### III.5.1.- Análisis de los Modelos Cinéticos propuestos

Los Modelos Cinéticos propuestos, que han sido resumidos en la Tabla III.1, se han analizado empleando para ello los pares de valores experimentales ( $\alpha_5, t$ ) obtenidos a 205°C, con objeto de establecer el mecanismo de reacción que mejor se ajuste a los datos experimentales.

TABLA III.14

Tiempo (seg)	$\alpha$	$F_1(\alpha) \cdot 10^2$	$K_1 \cdot 10^5$
225	0,325	1,37	8,770
450	0,445	3,17	7,057
675	0,480	3,24	5,684
900	0,512	4,52	5,037
1350	0,541	5,49	4,065
1800	0,582	6,36	3,536
2250	0,602	6,99	3,107
3150	0,629	7,92	2,514
4050	0,649	8,68	2,143
5850	0,675	9,76	1,669
7650	0,687	10,30	1,347
9450	0,700	10,92	1,156

FIG. III. 18

FIG. III. 18

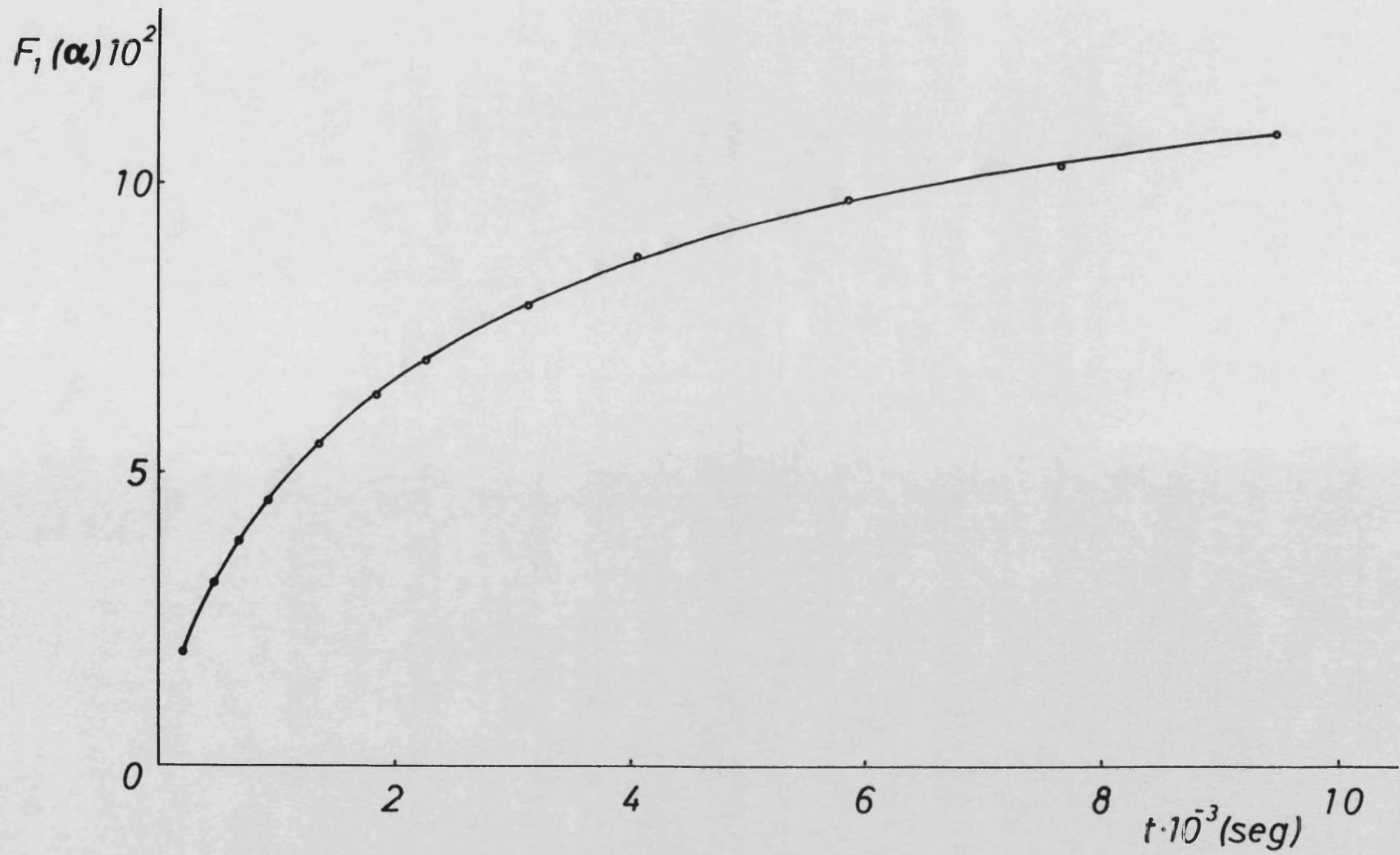


TABLA III.15

Tiempo (seg)	$\alpha$	$F_2(\alpha) \cdot 10^2$	$K_2 \cdot 10^5$
225	0,365	2,67	11,871
450	0,445	4,70	10,449
675	0,480	5,93	8,788
900	0,512	7,30	8,110
1350	0,551	9,36	6,932
1800	0,582	11,39	6,326
2250	0,602	12,92	5,743
3150	0,629	15,34	4,870
4050	0,649	17,44	4,306
5850	0,675	20,66	3,531
7650	0,687	22,35	2,922
9450	0,700	24,38	2,580

FIG. III.19

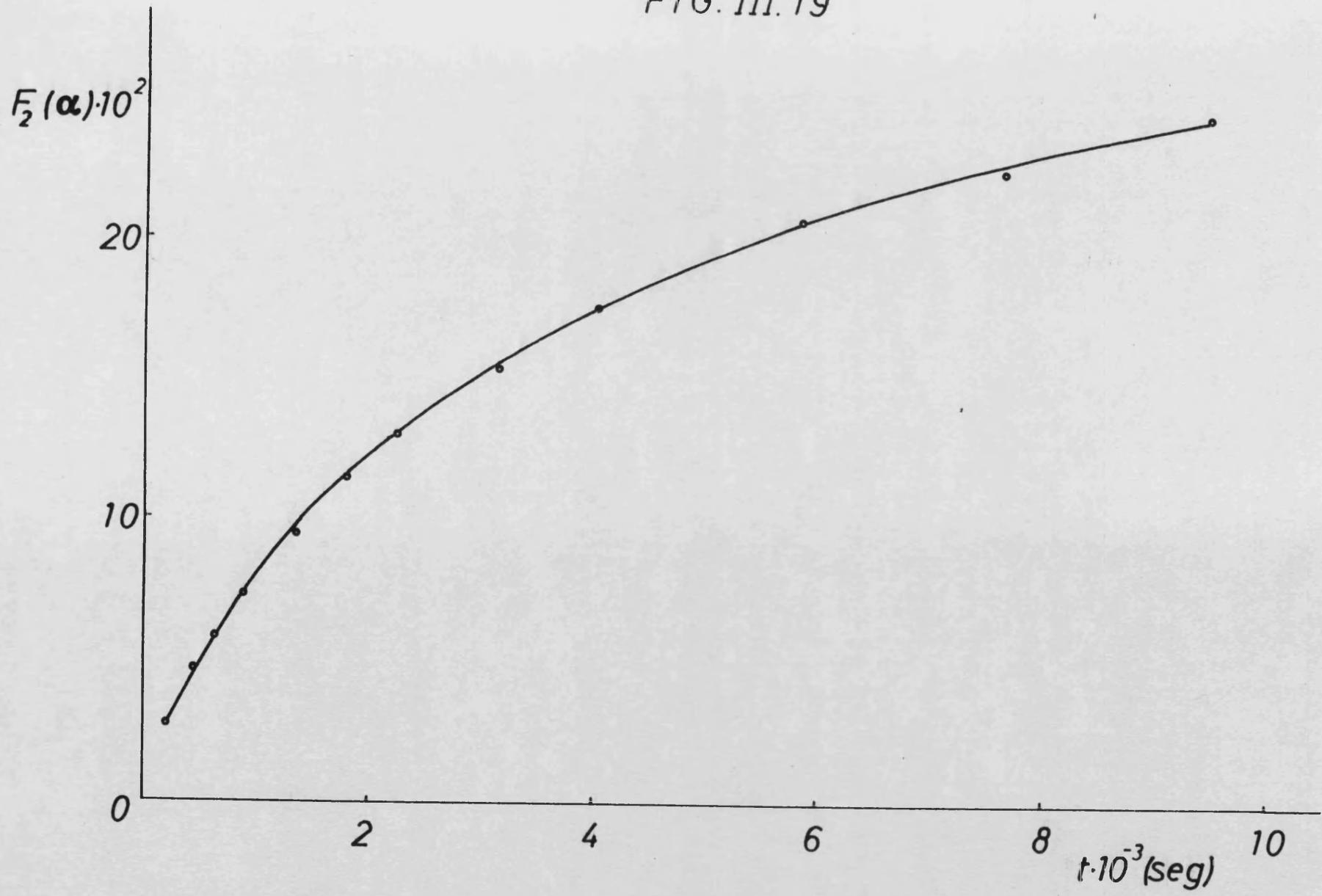


TABLA III.16

Tiempo (seg)	$\alpha$	$F_3(\alpha) \cdot 10^2$	$K_3 \cdot 10^5$
225	0,365	1,79	7,949
450	0,445	2,80	6,218
675	0,480	3,33	4,941
900	0,512	3,88	4,314
1350	0,551	4,63	3,430
1800	0,582	5,29	2,942
2250	0,602	5,76	2,560
3150	0,629	6,44	2,043
4050	0,649	6,97	1,722
5850	0,675	7,73	1,321
7650	0,687	8,10	1,059
9450	0,700	8,51	0,901

FIG. III.20

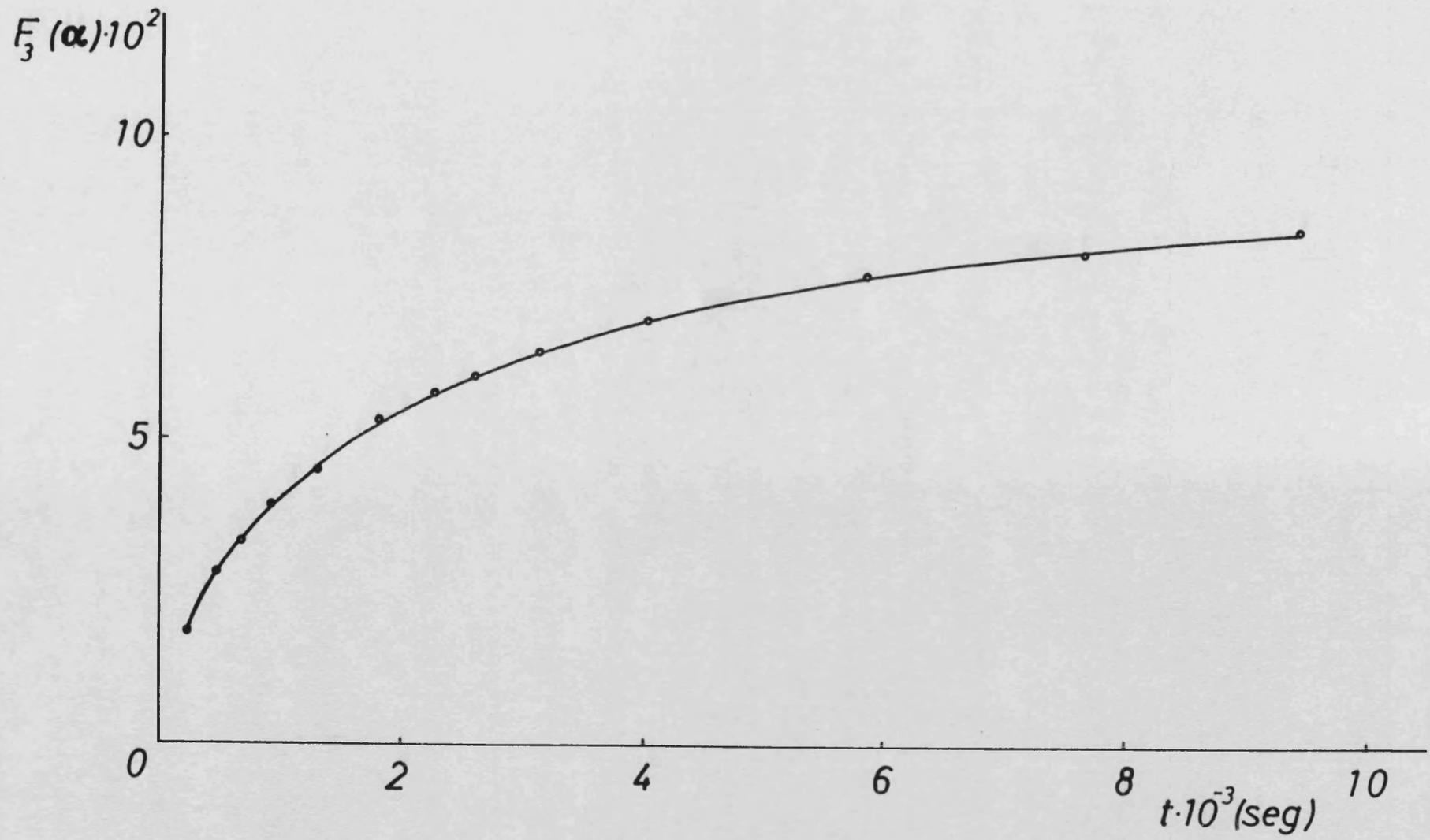


TABLA III.17

Tiempo (seg)	$\alpha$	$F_4(\alpha)$	$K_4 \cdot 10^3$
225	0,365	-0,951	-4,230
450	0,445	-1,09	-2,414
675	0,480	-1,15	-1,706
900	0,512	-1,21	-1,350
1350	0,551	-1,30	-0,962
1800	0,582	-1,37	-0,761
2250	0,602	-1,42	-0,630
3150	0,629	-1,49	-0,473
4050	0,649	-1,54	-0,381
5850	0,675	-1,62	-0,277
7650	0,687	-1,66	-0,217
9450	0,700	-1,70	-0,180

FIG. III.21

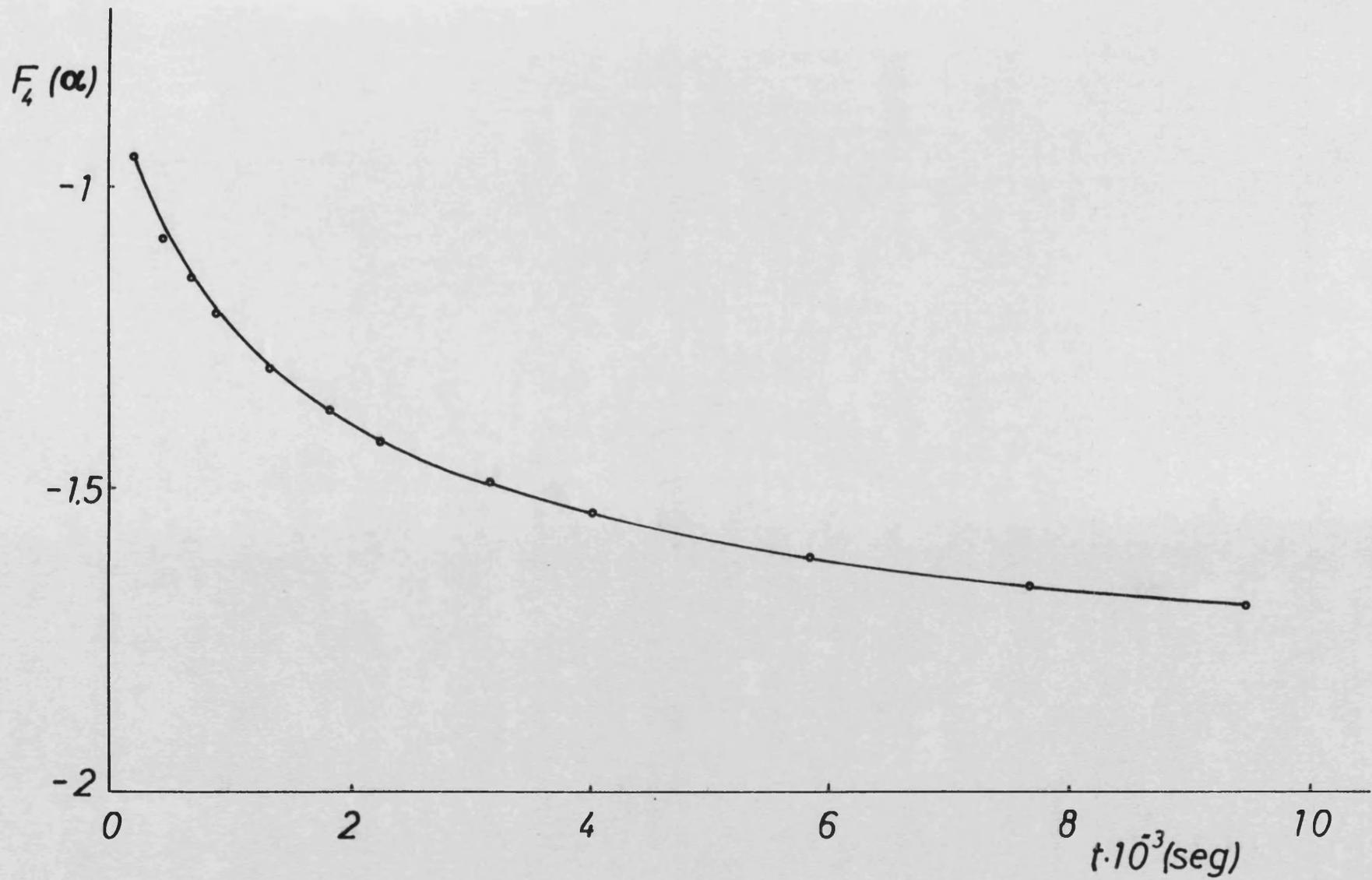


TABLA III.18

Tiempo (seg)	$\alpha$	$F_5(\alpha) \cdot 10^{-1}$	$K_5 \cdot 10^4$
225	0,365	2,03	9,028
450	0,445	2,55	5,667
675	0,480	2,79	4,131
900	0,512	3,01	3,349
1350	0,551	3,30	2,444
1800	0,582	3,53	1,963
2250	0,602	3,69	1,640
3150	0,629	3,91	1,241
4050	0,649	4,07	1,006
5850	0,675	4,30	0,735
7650	0,687	4,41	0,576
9450	0,700	4,52	0,479

FIG. III.22

FIG. III.22

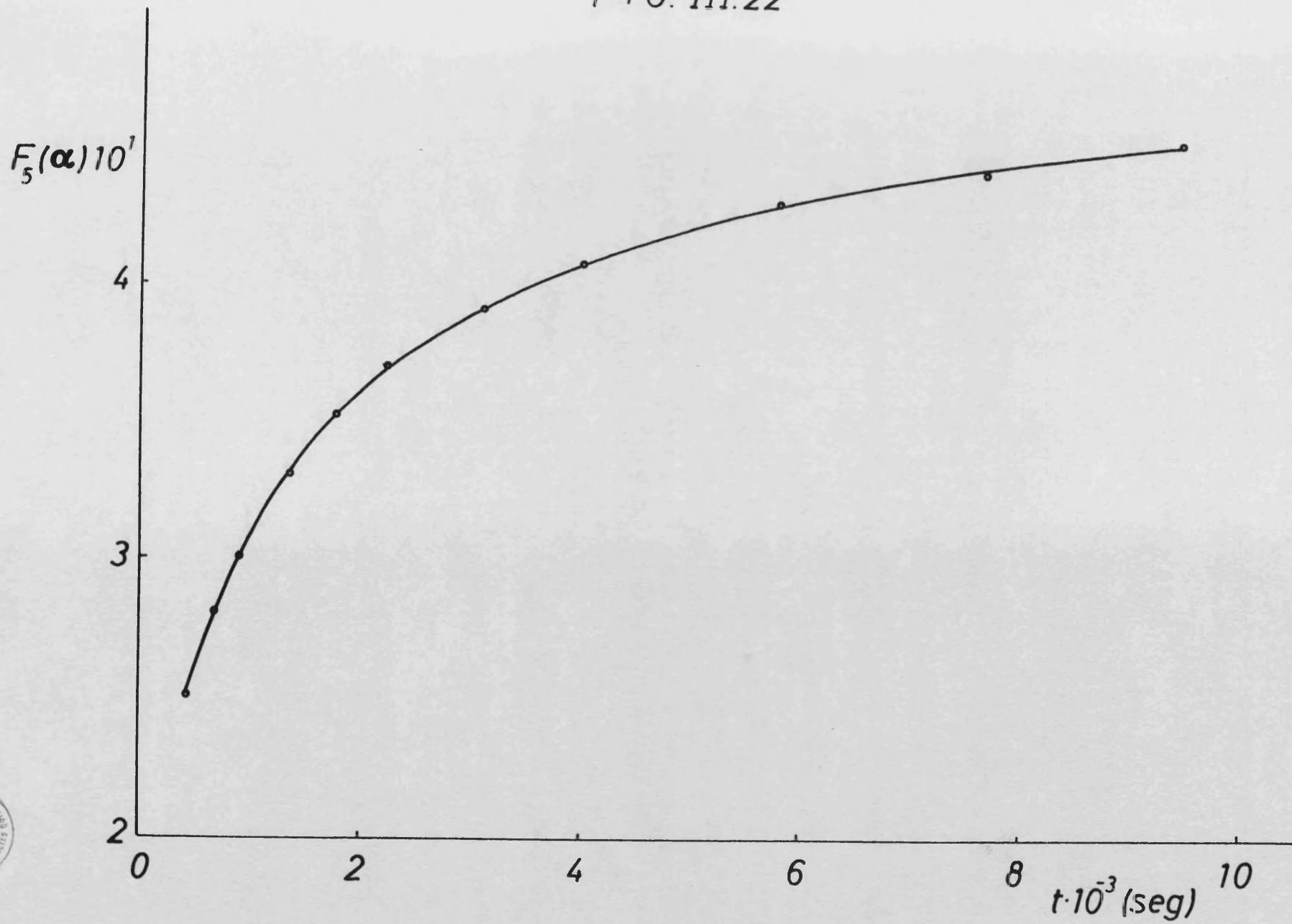


TABLA III.19

Tiempo (seg)	$\alpha$	$F_6(\alpha) \cdot 10^{-1}$	$K_6 \cdot 10^4$
225	0,365	1,40	6,243
450	0,445	1,78	3,960
675	0,480	1,96	2,901
900	0,512	2,13	2,863
1350	0,551	2,34	1,735
1800	0,582	2,52	1,401
2250	0,602	2,64	1,175
3150	0,629	2,21	1,813
4050	0,649	2,94	0,737
5850	0,675	3,12	0,534
7650	0,687	3,20	0,419
9450	0,700	3,31	0,350

FIG. III.23

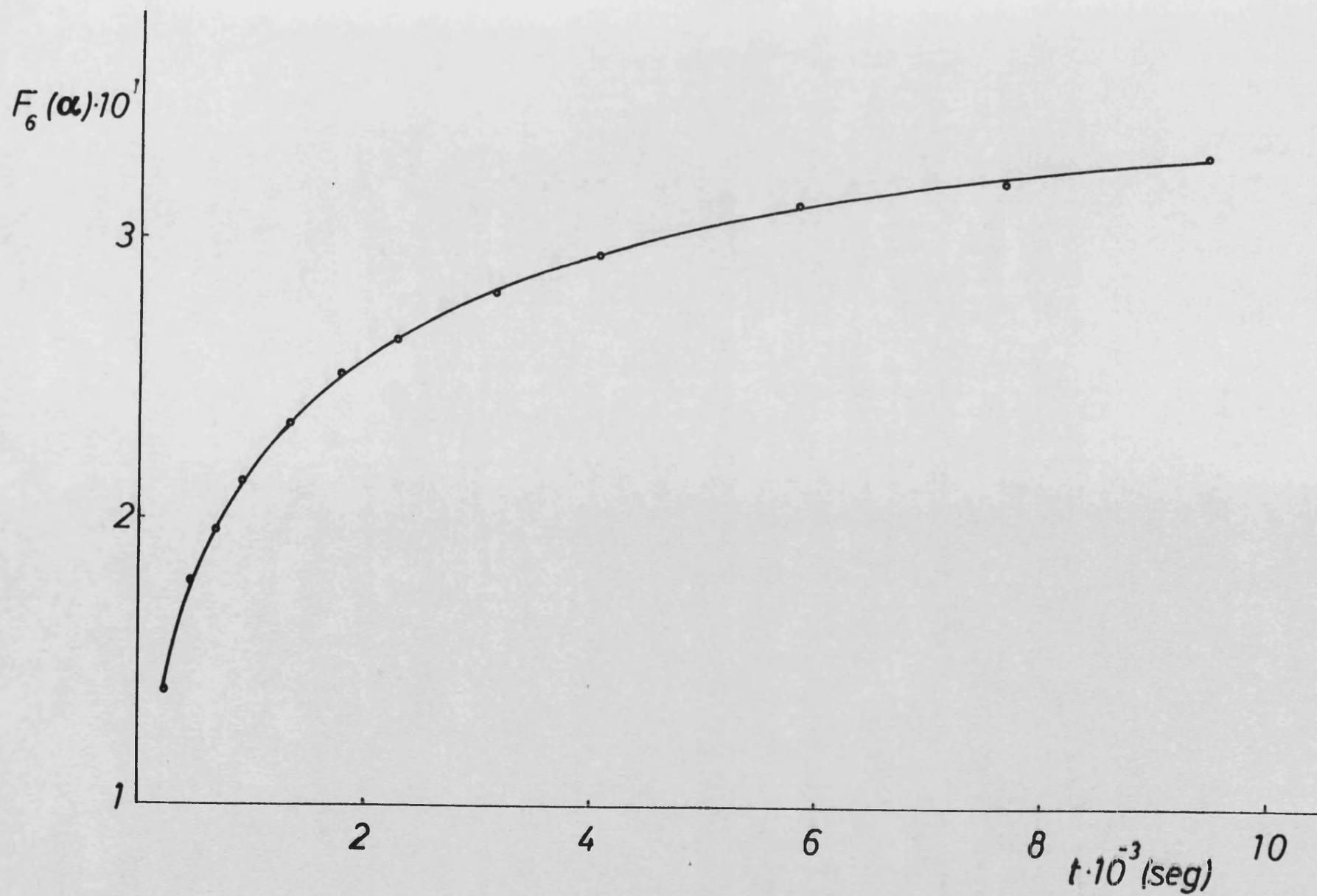
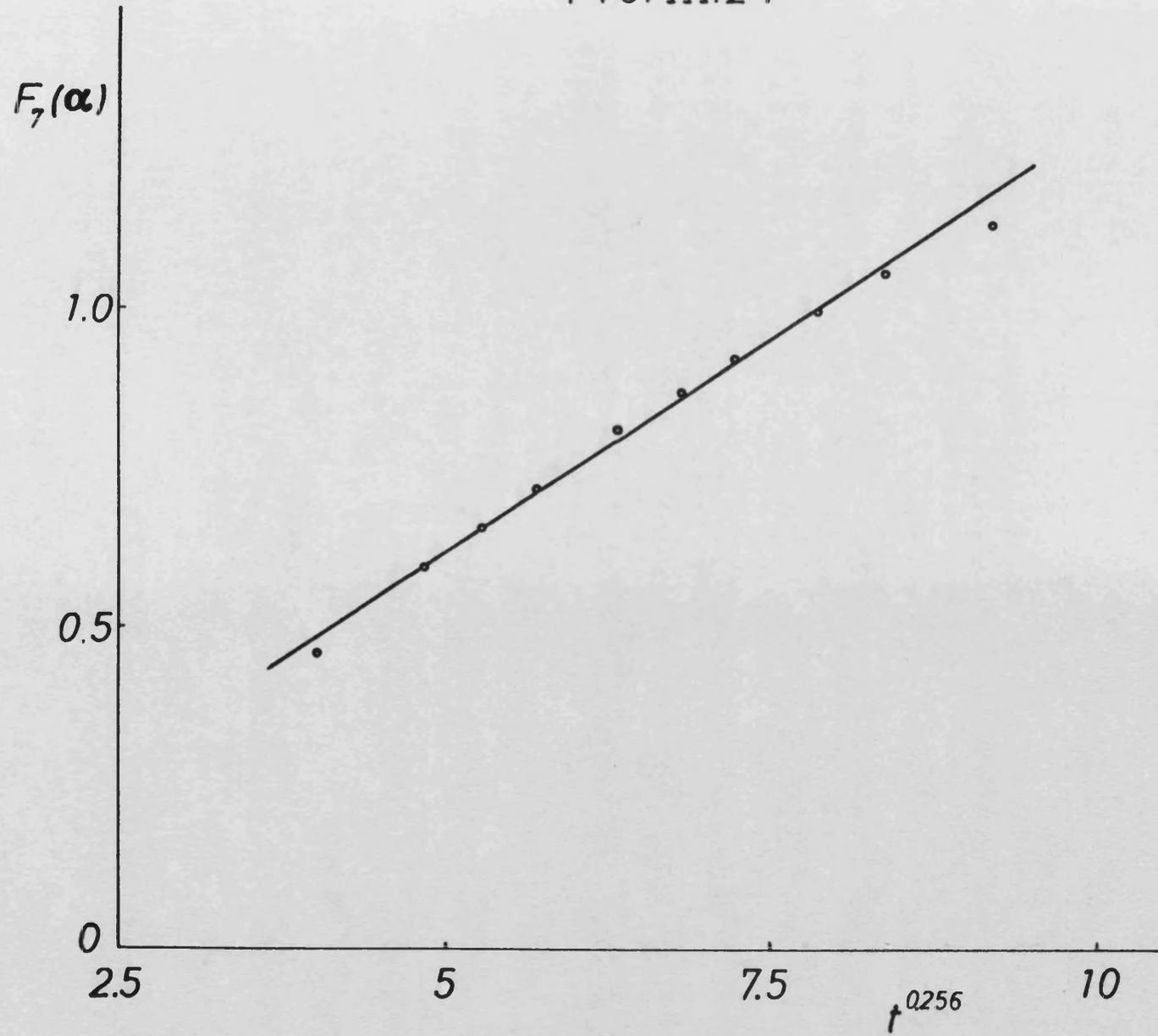


TABLA III.20

Tiempo (seg)	ln t	$\alpha$	$F_7(\alpha)$	$\ln F_7(\alpha)$	$t^m$	$K_7$
225	5,41	0,365	0,454	-0,789	4,00	0,113
450	6,11	0,445	0,589	-0,529	4,78	0,123
675	6,51	0,480	0,653	-0,426	5,30	0,123
900	6,80	0,512	0,717	-0,333	5,70	0,125
1350	7,21	0,551	0,801	-0,222	6,33	0,126
1800	7,49	0,582	0,872	-0,137	6,81	0,128
2250	7,72	0,602	0,921	-0,082	7,21	0,127
3150	8,05	0,629	0,991	-0,009	7,86	0,126
4050	8,31	0,649	1,047	0,046	8,38	0,125
5850	8,67	0,675	1,124	0,117	9,21	0,122
7650	8,49	0,687	1,161	0,149	9,87	0,118
9450	9,15	0,700	1,204	0,186	10,41	0,116

FIG. III.24

FIG. III.24

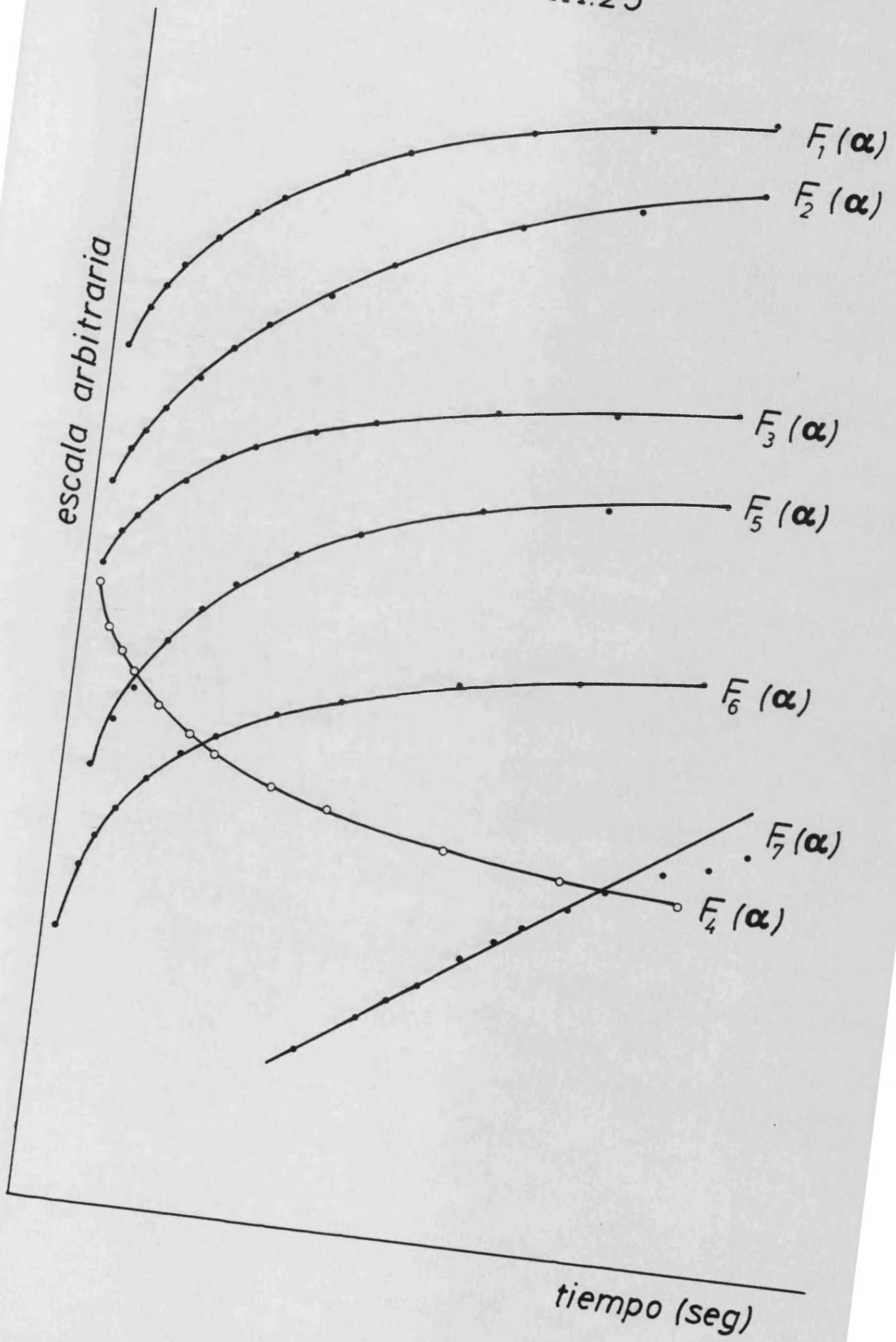


### III.5.2 Elección del modelo correcto

Como ya hemos indicado en secciones precedentes debe considerarse correcto el modelo que presenta un me jo r a ju st e de los valores de  $F_i(\alpha_j)$  vs.  $t_j$ .

Hemos representado  $F_i(\alpha_j)$  vs.  $t_j$  para todos los modelos propuestos en la Figura III.25, encontrándose que es el modelo n° 7 el que mejor ajuste presenta a una rec ta.

FIG. III.25



III.5.3. Comprobación del modelo propuesto y cálculo de la constante de velocidad a diferentes temperaturas.

Para comprobar la validez del modelo n° 7 hemos representado  $F_7(\alpha_j)$  vs.  $t_j$  para cada una de las temperaturas a las que se ha estudiado el proceso.

T (°C)	$K_7$
198	0,098
205	0,130
216	0,163
233	0,210

Los valores del parámetro  $m$  se determinaron mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos de  $\ln K_{7j}(\alpha)$  vs.  $\ln t_j$ .

Los valores de  $K_7$  se calcularon como media aritmética de los valores de  $K_{7j}$  encontrados para cada temperatura de trabajo.

Los resultados obtenidos se resumen a continuación en forma de tablas y figuras.

TABLA III.21

Tiempo (seg)	ln t	$\alpha$	$F_7( )$	$\ln F_7( )$	$t^{0,268}$	$K_7$
154	5,037	0,272	0,317	-1,149	3,86	0,082
379	5,937	0,371	0,464	-0,768	4,91	0,094
604	6,403	0,414	0,534	-0,627	5,56	0,096
829	6,720	0,444	0,587	-0,533	6,35	0,097
1279	7,154	0,484	0,662	-0,412	6,80	0,097
1729	7,455	0,514	0,721	-0,327	7,37	0,098
2179	7,687	0,537	0,770	-0,261	7,85	0,098
3079	8,032	0,562	0,825	-0,192	8,61	0,096
3979	8,289	0,577	0,8	-0,151	9,22	0,093
5779	8,662	0,603	0,924	-0,079	10,19	0,090
7579	8,933	0,620	0,968	-0,033	10,96	0,088
9379	9,146	0,636	1,011	0,011	11,60	0,087

FIG III 25

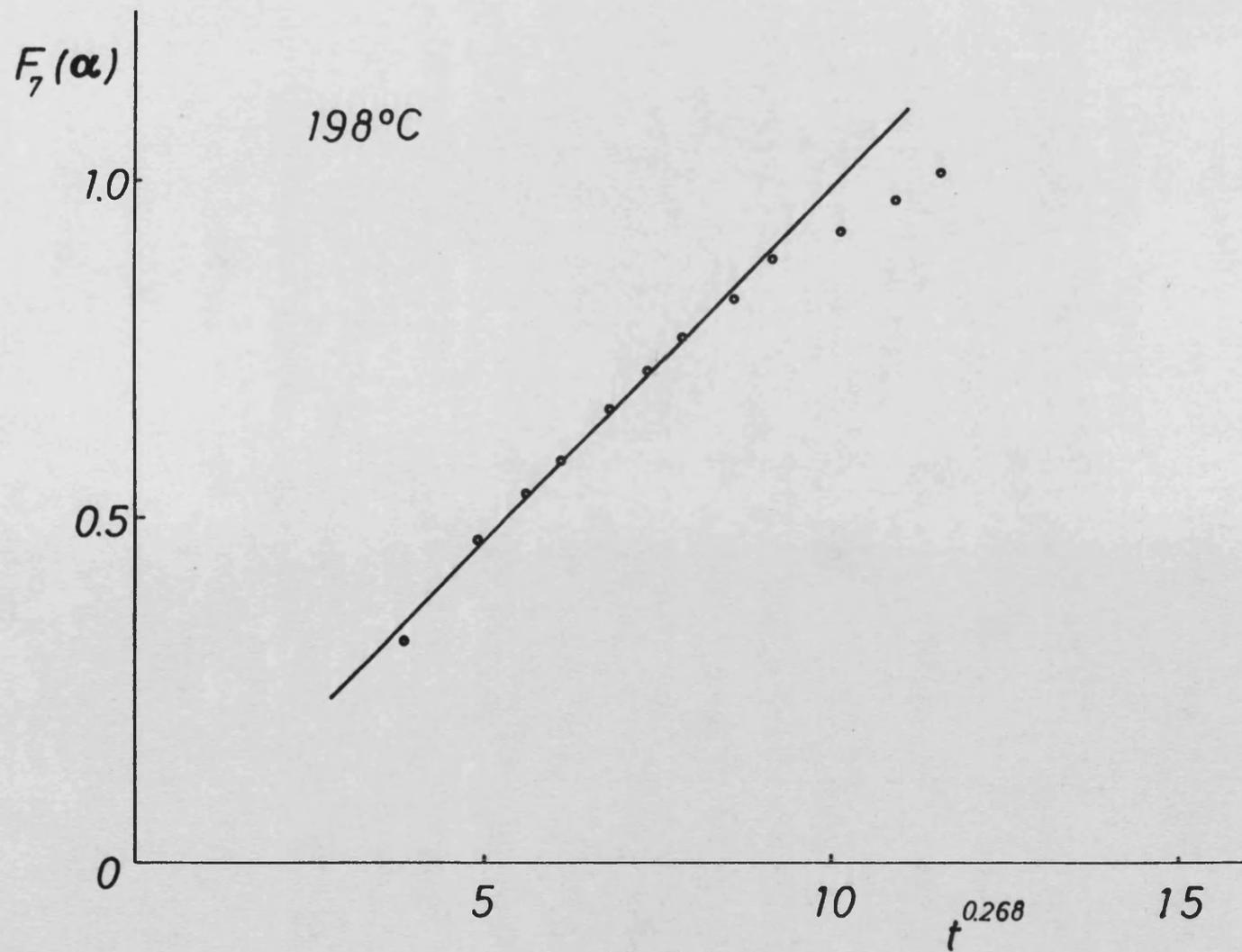


TABLA III.22

Tiempo (seg)	$\ln t$	$\alpha$	$F_7(\alpha)$	$\ln F_7(\alpha)$	$t^{0,256}$	$K_7$
225	5,41	0,365	0,454	-0,789	4,00	0,113
450	6,11	0,445	0,589	-0,529	4,78	0,123
675	6,51	0,480	0,653	-0,426	5,30	0,123
900	6,80	0,512	0,717	-0,333	6,70	0,125
1350	7,21	0,551	0,801	-0,222	6,33	0,126
1800	7,49	0,582	0,872	-0,137	6,81	0,128
2250	7,72	0,602	0,921	-0,082	7,21	0,127
3150	8,05	0,629	0,991	-0,009	7,86	0,126
4050	8,31	0,649	1,047	0,046	8,38	0,125
5850	8,67	0,675	1,124	0,117	9,21	0,122
7650	8,94	0,687	1,161	0,149	9,87	0,118
9450	9,15	0,700	1,204	0,186	10,41	0,116

FIG. III.26

$F_7(\alpha)$



FIG. III.26

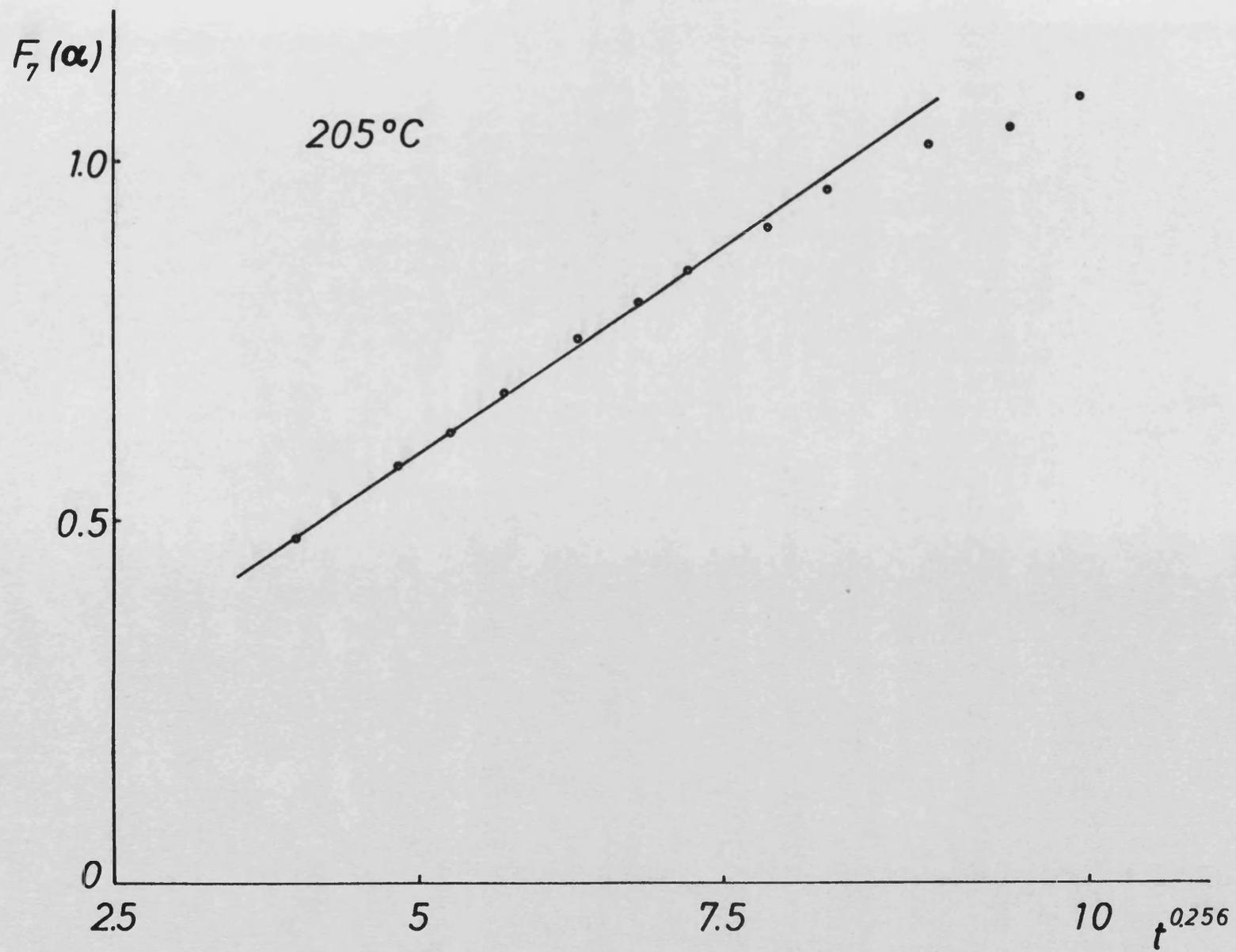


TABLA III.23

Tiempo (seg)	$\ln t$	$\alpha$	$F_7(\alpha)$	$\ln F_7(\alpha)$	$t^{0,240}$	$K_7$
225	5,412	0,412	0,531	-0,633	3,67	0,145
450	6,113	0,478	0,650	-0,430	4,33	0,150
675	6,514	0,515	0,724	-0,322	4,77	0,151
900	6,802	0,544	0,785	-0,242	5,12	0,153
1350	7,211	0,583	0,875	-0,133	5,64	0,165
1800	7,500	0,610	0,942	-0,060	6,04	0,156
2250	7,719	0,631	0,997	-0,003	6,37	0,156
3150	8,051	0,657	1,070	0,067	6,71	0,155
4050	8,309	0,676	1,124	0,117	7,34	0,153
5850	8,671	0,697	1,194	0,177	8,02	0,149
7650	8,942	0,717	1,262	0,233	8,55	0,147
9450	9,149	0,733	1,320	0,277	9,00	0,147

FIG. III.27

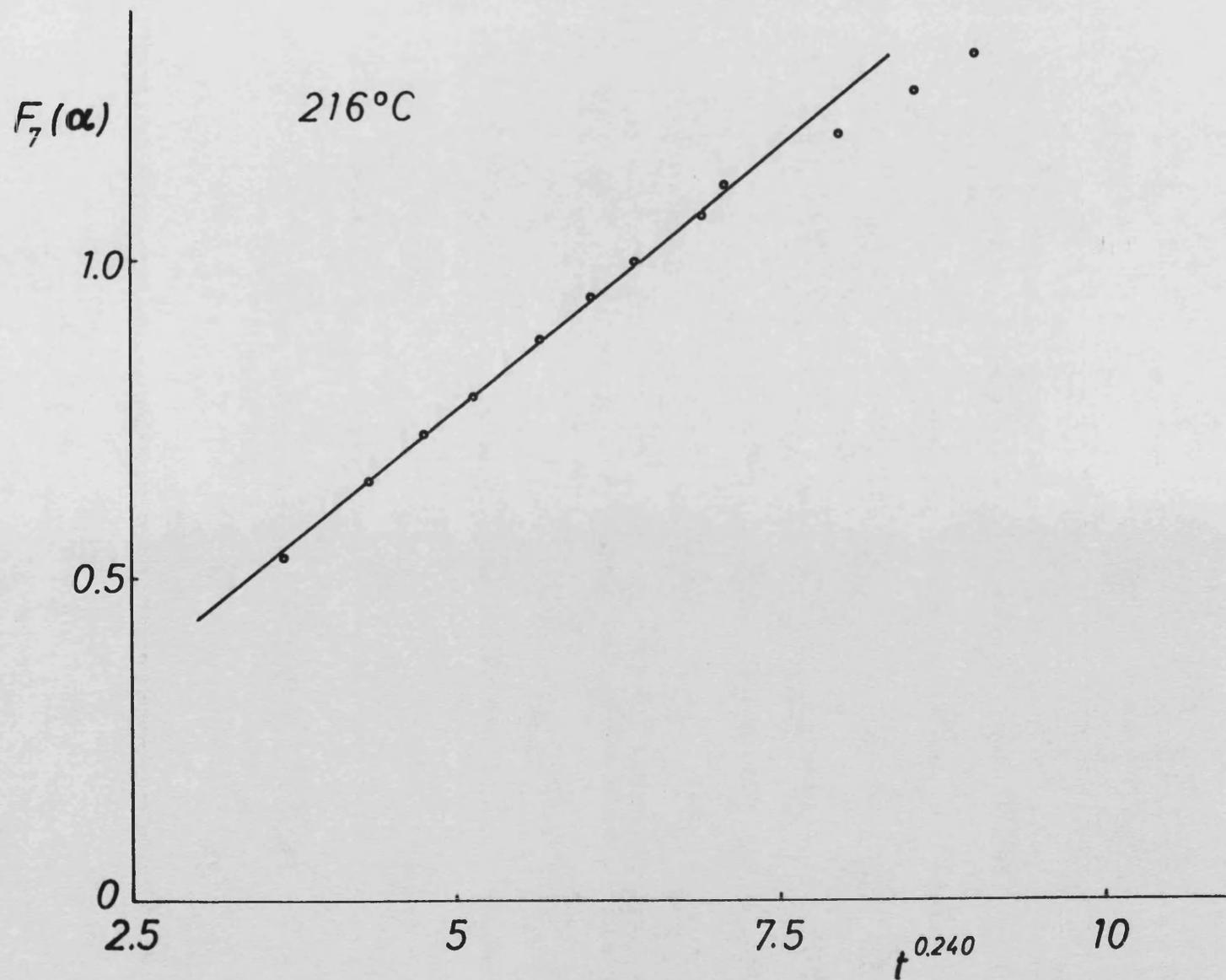
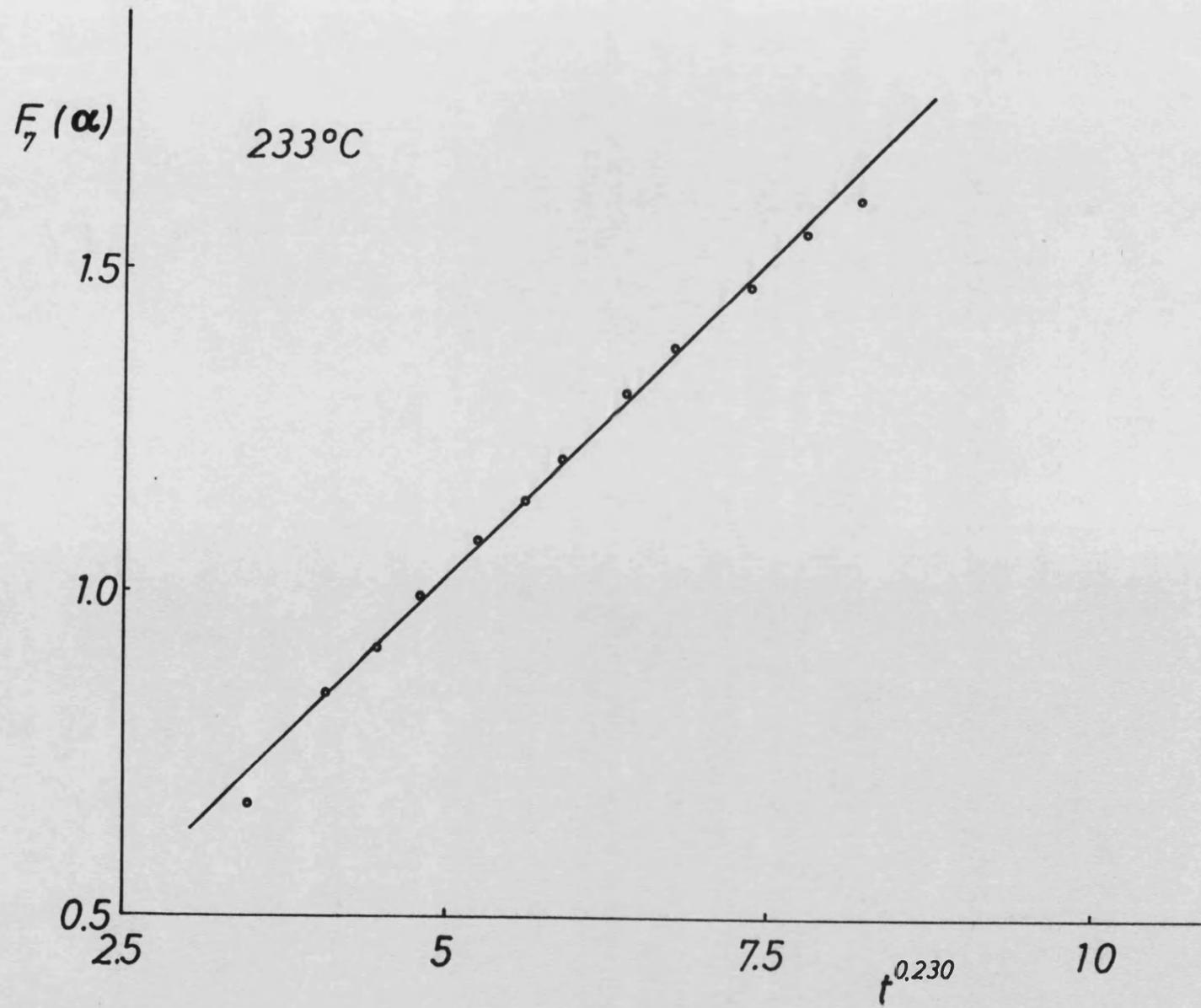


TABLA III.24

Tiempo (seg)	$\ln t$	$\alpha$	$F_7(\alpha)$	$\ln F_7(\alpha)$	$t^{0,230}$	$K_7$
225	5,412	0,491	0,675	-0,396	3,47	0,193
450	6,113	0,569	0,844	-0,170	4,08	0,207
675	6,514	0,601	0,916	-0,088	4,47	0,205
900	6,802	0,331	0,994	-0,006	4,78	0,208
1350	7,211	0,660	1,079	0,076	5,25	0,206
1800	7,500	0,679	1,139	0,130	5,61	0,203
2950	7,719	0,700	1,204	0,186	4,90	0,204
3150	8,051	0,728	1,309	0,269	6,38	0,205
4050	8,309	0,750	1,386	0,326	6,76	0,205
5850	8,671	0,772	1,470	0,385	7,35	0,200
7650	8,942	0,791	1,561	0,445	7,82	0,200
9450	9,149	0,800	1,609	0,476	8,21	0,196



FIG. III.28



### III.5.4. Determinación del Valor de las constantes cinéticas

El cálculo de los parámetros cinéticos, Energía de Activación y Factor de Frecuencia, se realizó haciendo uso de la bien conocida ley de Arrhenius:

$$k = z \cdot \exp(-E/RT)$$

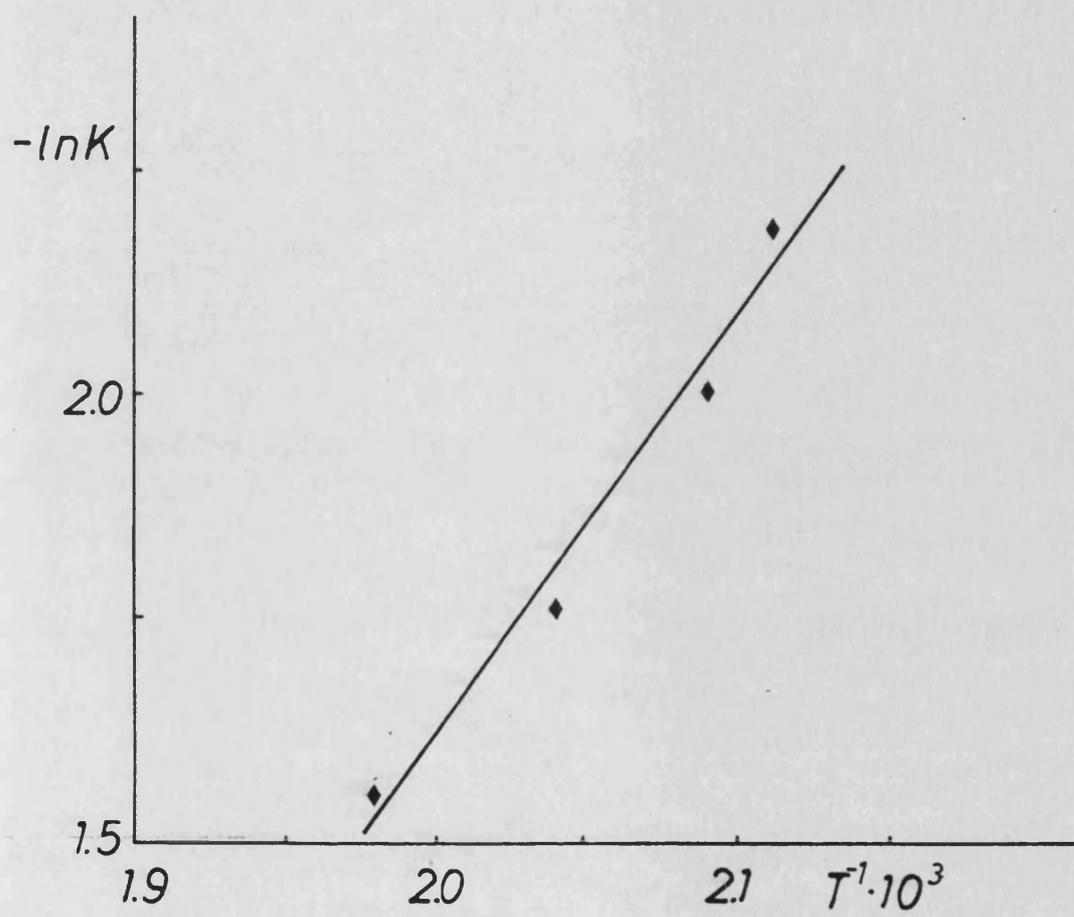
ó en forma logarítmica:  $\ln k = \ln z - E/RT$ , donde E es la Energía de Activación, z el factor de frecuencia y T la temperatura en °K. La representación de  $-\ln k$  vs.  $T^{-1}$  es una línea recta cuya pendiente es E/R y su ordenada en el origen es  $-\ln z$ .

Con los datos de constantes de velocidad isotermas calculadas en la sección anterior construimos la tabla III.25 y la gráfica III.29. De la recta resultante hemos calculado un valor de la Energía de Activación de  $E = 9,80$  Kcal/mol y un Factor de Frecuencia de  $z = 3,33 \cdot 10^3$  seg.

TABLA III.25

$T^{-1} \cdot 10^3$	$-\ln K$
2.12	2.22
2.09	2.00
2.04	1.81
1.98	1.56

FIG. III.29



### III.6 . CINETICA NO ISOTERMA

#### III.6.1. Introducción

Los métodos no isotermos de análisis cinético se han desarrollado mucho durante los últimos 20 años como alternativa a los métodos isotermos, cuya desventaja fundamental es el requerimiento de un conjunto de experiencias a distintas temperaturas. Por el contrario los métodos no isotermos requieren una experiencia única, pero presentan a su vez el siguiente handicap:

a) El análisis de los modelos cinéticos para determinar el que mejor se ajuste a los datos experimentales, conduce a resultados no exentos de ambigüedad<sup>(17)</sup>. Esto es soslayado por muchos autores<sup>(18,19,20)</sup> haciendo uso de la expresión  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n \cdot \alpha^n$  para describir cualquier curva de ATG experimental.

b) Los valores encontrados de Energía de Activación y Factor de Frecuencia para una determinada reacción pueden variar enormemente, con sólo variar las condiciones experimentales dentro de límites normales. De hecho en la bibliografía<sup>(21,22)</sup> se ha generalizado el uso del término "Procedures Values" para indicar que los valores encontrados contienen variables no extraídas por el tratamiento de los datos experimentales.

#### III.6.2. Procesos No Isotermos

Ecuación General. La cinética de un proceso en condiciones no isotermas viene descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{a} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$



donde  $a = dT/dt$  es la velocidad de calentamiento lineal ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $Z$  es el factor de frecuencia ( $\text{seg}^{-1}$ ),  $E$  la Energía de Activación ( $\text{Kcal}/\text{mol}$ ),  $T$  la temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ),  $d\alpha/dT$  es la velocidad de pérdida de peso con la temperatura,  $\alpha$  es el grado de avance de la reacción, y  $f(\alpha)$  es una función cuya forma depende del modelo cinético que sigue la reacción.

### III.6.3. Determinación de los Parámetros Cinéticos

Se han desarrollado un gran número de Métodos de Análisis no Isotermo, que se recogen en algunos artículos de revisión<sup>(22,24)</sup>. Todos estos métodos se basan en dos aproximaciones diferentes a la ecuación general (1) que dan origen a los:

- Métodos Diferenciales-Diferenciales
- Métodos Diferenciales
- Métodos Integrales

#### III.6.3.1. Métodos Diferenciales-Diferenciales

Se basan en la utilización de datos de diferencia de velocidad de pérdida de peso.

El más frecuentemente empleado para extraer los parámetros cinéticos de una reacción a partir de una curva de ATG es el propuesto por Freeman y Carroll<sup>(25)</sup>. Este método fué desarrollado para reacciones del tipo:



cuyas curvas de ATG podían ser descritas mediante una función del tipo:

$$f(\alpha) = X^n \quad (2)$$

donde X es la concentración, fracción molar, ó cantidad del sólido y  $\underline{n}$  es un parámetro llamado frecuentemente orden de reacción, por analogía con la cinética en fase homogénea.

Así la velocidad de desaparición del reactivo puede escribirse:

$$-\frac{dX}{dt} = Z \cdot \exp.(-E/RT)X^n \quad (3)$$

Si reordenamos la ecuación (3), la ponemos en forma logarítmica y diferenciamos, llegamos a:

$$\frac{EdT}{RT^2} = d \ln \left( -\frac{dx}{dt} \right) - n d \ln x \quad (4)$$

integrando la ecuación (4) tenemos:

$$-\frac{E}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) = \Delta \ln \left( -\frac{dx}{dt} \right) - n \Delta \ln x \quad (5)$$

dividiendo la ecuación (5) por  $\Delta \ln x$  y reordenándola llegamos a:

$$\frac{\Delta \ln \left( -\frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \ln x} = -E/R \frac{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln x} + n \quad (6)$$

la representación de  $\Delta \ln(-dx/dt)/\Delta \ln x$  vs.  $\Delta(1/T)/\Delta \ln x$  es una recta de pendiente  $-E/R$  y ordenada en el origen  $\underline{n}$ .

### III.6.3.2. Métodos Diferenciales

Se basan en el empleo de datos de velocidad de pérdida de peso. Como ya hemos dicho la cinética de un proceso en condiciones no isotermas puede describirse mediante la ecuación (1). Si consideramos la velocidad de calentamiento cons-

tante  $dT/dt = a$  la ecuación (1) puesta en forma logarítmica queda:

$$\ln \left( \frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \frac{z}{a} - \frac{E}{RT}$$

la representación de  $\ln \left( \frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right)$  vs  $T^{-1}$  conduce a una línea recta cuya pendiente es  $(-E/R)$  y su ordenada en el origen es  $\ln z/a$ .

Este método es el más adecuado cuando el sistema de registro de la termobalanza incluye un derivatografo.

### III.6.3.3. Métodos Integrales

Con posterioridad a los métodos diferenciales se desarrollaron los métodos basados en la integración (1). Si reordenamos esta ecuación podemos escribirla.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left( \frac{z}{a} \right) \exp(-E/RT) dT \quad (7)$$

que integrada queda:

$$F(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{z}{a} \int_{T_0}^T \exp. (-E/RT) dT \quad (8)$$

La integración de la ecuación (8) presenta dos problemas. La integral de la parte derecha de esta ecuación no se reduce a una forma finita, y por otra parte no se conoce a priori la forma analítica de la función  $f(\alpha)$ .

Fundamentalmente se han seguido dos procedimientos para la integración de la ecuación (8). Integración exponencial por desarrollo en serie (26,27,28,29) e integración numérica tabulada (30,31,32).

En la integración por desarrollo en serie de la ecuación (8) realizada por Coats y Redfern<sup>(30)</sup>, emplean la función:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (9)$$

e integran la parte derecha de la ecuación (8) haciendo uso de la siguiente aproximación:

$$\int_0^a e^{-\mu} \cdot \mu^{-b} d\mu = \mu^{(1-b)} \cdot e^{-\mu} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)^n}{n+1} \quad (10)$$

haciendo uso de esta aproximación y mediante la sustitución  $\mu = E/RT$  en la ecuación (8) llegaremos a:

$$\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{ZRT^2}{aE} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \exp(-E/RT) \right) \quad (11)$$

reordenando y tomando logaritmos la ecuación (11) queda:

$$\log \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} = \log \frac{RZ}{aE} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) - E/2,3RT \quad (12)$$

La representación de  $\log \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}$  vs.  $1/T$  es una recta de pendiente  $-E/2,3R$ .

El método de integración numérica se basa en la utilización de valores de la integral que constituye la parte derecha de la ecuación (8), obtenidos por integración numérica. Estos valores se recopilan en forma de tablas o monogramas. Así Doyle<sup>(31)</sup>, asumiendo que a temperaturas inferiores a las de reacción el grado de avance es muy pequeño, sustituye  $T_0$  por 0 y haciendo  $\mu = E/RT$  obtiene:

$$F(\alpha) = \frac{z}{a} \int_0^T \exp(-E/RT) dT = - \frac{zE}{aR} \int_{\alpha}^y (e^{\mu}/\mu^2) d\mu \quad (13)$$

donde  $\mu$  es el valor de  $\mu$  a la temperatura que corresponde el valor aparente de  $\alpha$ . Introduciendo la notación:

$$P(\mu) = - \int_{\alpha}^{\mu} (e^{-\mu/\mu^2}) d\mu \quad (14)$$

la ecuación (13) queda:

$$F(\alpha) = \frac{ZE}{aR} P(\mu) \quad (15)$$

Haciendo uso de la ecuación (15) y de una tabla de valores de  $-\log P(\mu)$  Doyle<sup>(31)</sup> determina la energía de activación mediante un método de ensayo y error. En este método la forma analítica de  $f(\alpha)$  debe ser conocida o asumida. Szako<sup>( )</sup> procurando simplificar el método de Doyle emplea la ecuación (15) en forma logarítmica.

$$\log F(\alpha) - \log P(\mu) = \log \left( \frac{ZE}{aR} \right) = \text{constante} \quad (16)$$

Se calcula el valor de la constante para diferentes mecanismos de reacción, empleando una serie de energías de activación y una tabla de valores de  $\log P(\mu)$ . La energía de activación aparente escogida debe ser consistente con la energía de activación del modelo cinético escogido.

Satava y Skwera<sup>(33)</sup> simplifican el procedimiento de Szako<sup>(32)</sup> empleando homogramas para la comparación de  $F(\alpha)$  y  $P(\mu)$ . Se superponen las gráficas de  $\log F(\alpha)$  y  $\log P(\mu)$  vs.  $T$ , hechas a la misma escala, haciendo coincidir el origen. De la curva de  $\log P(\mu)$  que coincida con la de  $\log F(\alpha)$  podemos calcular la correspondiente energía de activación.



### III.6.3.4 Métodos que emplean dos curvas de ATG

Se han desarrollado Métodos que hacen uso de dos curvas de ATG para la extracción de los parámetros cinéticos de una reacción. Así Reich <sup>(34)</sup> emplea dos curvas de ATG de dos muestras idénticas a diferente velocidad de calentamiento. Chatterjee <sup>(35)</sup> hace uso de las curvas de ATG de dos muestras de masa diferente en las mismas condiciones experimentales. Recientemente Gyulac y Greenhow <sup>(36)</sup> han desarrollado un método en el que aplican el de integración numérica tabulada a los datos obtenidos de dos curvas de ATG obtenidos en idénticas condiciones experimentales salvo la velocidad de calentamiento.

### III.6.4. Valoración de los métodos no isoterms

Una revisión de las críticas efectuadas a los métodos no isoterms de análisis cinético por diferentes autores puede darnos una idea de las principales ventajas e inconvenientes de este método de análisis cinético.

Son dos métodos diferenciales los más ampliamente citados en las críticas, posiblemente debido a que fueron los primeros en desarrollarse y por tanto los más aplicados en principio. Así Markavits y Baryta <sup>(37)</sup> encontraron que no es aplicable en reacciones en las cuales la temperatura de la muestra se desvía considerablemente de la del horno. Sestak y col. <sup>(33)</sup> critican el gran peso que tiene el tratamiento de los datos experimentales, que le dá una debilidad intrínseca al requerir medidas muy precisas de velocidad de pérdida de masa y velocidad de calentamiento, así como una perfecta linearidad del programa de calentamiento. Asimismo critican la suposición de la existencia del orden de reacción  $n$  como una constante empírica. Flynn y Wall <sup>(38)</sup> hacen notar que este método conduce a valores de  $E$  y de  $n$  que dependen fuertemente de las condiciones experimentales, particularmente se aplican a reacciones con etapas superpuestas debido a que la función  $f(\alpha)$  escogida no describe satisfac-

toriamente la curva de ATG experimental. También el hecho de que la eliminación de las diferenciales a incrementos (24) no siempre es permisible debido a que la precisión en la medida de una magnitud impone el que los incrementos sean grandes.

Los resultados obtenidos mediante el método de Coats y Redfern de integración exponencial también están fuertemente afectados por las condiciones experimentales. Zsako y Arz<sup>(39)</sup> analizan quince curvas de ATG de descomposición de  $\text{CaCO}_3$  encontrados en la bibliografía, por el método de Coats y Redfern encontrando valores de energía de activación entre 26 y 337 Kcal/mol, y de factor de frecuencia entre  $10^2$  y  $10^{69}$  dependiendo de las condiciones en que se obtuviesen las curvas de ATG analizadas. Asimismo Zsako<sup>(40)</sup> critica los métodos que hacen uso de más de una curva de ATG para la extracción de los parámetros cinéticos. Describe estos métodos como "erróneos, ilusorios y trabajosos", dado que por este método tampoco se pueden extraer de los resultados las variables operacionales, por lo que se obtienen resultados afectados por las mismas variables haciendo el doble de trabajo. También extiende estas críticas al método de Doyle<sup>(31)</sup>, y a sus propios métodos de integración numérica<sup>(32)</sup>.

Además de la dispersión que se observa en los valores de E y Z para una reacción determinada, y que se debe a las condiciones de trabajo con que se obtienen las curvas de ATG de las que se extraen estos parámetros, debemos tener en cuenta que cada uno de estos valores viene afectado de un error. Este error viene originado fundamentalmente por los factores que se enumeran a continuación, tal como pone de manifiesto Sestak<sup>(41)</sup>:

a) La precisión de los valores de las magnitudes medidas directamente: peso, temperatura,  $dT/dt$ , tiempo, etc.

b) La precisión en el mantenimiento de las condiciones de trabajo definidas, durante el avance de la reacción (linearidad de la velocidad de calentamiento, mantenimiento de la composición de la atmosfera del horno y de las condiciones aerodinámicas en el caso de atmosfera dinámica), y la eliminación de la influencia de agentes perturbadores.

c) La precisión de la descripción matemática de las curvas experimentales.

Es notorio que los dos primeros puntos anotados tienen influencia en las contribuciones al error puramente experimentales, y dependen fundamentalmente de las características de los dispositivos experimentales, y de las características físico-químicas de la muestra. El tercer punto no depende de la parte experimental del proceso, sino que la adopción de la función  $f(\alpha)$  que describa la curva experimental es potestativa. Así numerosos autores, Satava y Skvara<sup>(33)</sup>, Zsako<sup>(32)</sup>, Sestak<sup>(42)</sup> y Criado col.<sup>(43,44,45,46)</sup> emplean una función del tipo:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (17)$$

para describir la curva de ATG, indicando que esta función describe razonablemente bien cualquier curva de ATG experimental para reacciones de descomposición de sólidos. Otros autores, Stava<sup>(17)</sup>, Giess<sup>(47)</sup>, Criado y Morales<sup>(48)</sup> extraen los parámetros cinéticos empleando para ello una función  $f(\alpha)$  que la que mejor se ajusta a la curva experimental, y que eligen después de analizar los diferentes modelos cinéticos desarrollados en la bibliografía<sup>(17)</sup>. Como hemos indicado en secciones precedentes el análisis de los modelos cinéticos para tratar de identificar el que sigue la reacción objeto de estudio, conduce a resultados que no permi-

ten discriminar entre modelos que siendo diferentes se ajustan con la misma bondad a los datos experimentales, pero que conducen a valores de E y de Z diferentes. Este hecho está motivado por la forma analítica de las funciones  $f(\alpha)$  que describen los diferentes modelos cinéticos, y por el método de análisis seguido, tal como ponen de manifiesto Criado y Morales<sup>(48)</sup>. Tengamos los modelos

$$D_3 = 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad 2 \quad (18)$$

$$R_3 = 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad (19)$$

empleando la notación de Sharp y col.<sup>(49)</sup>. Tomando logaritmos las ecuaciones anteriores quedan:

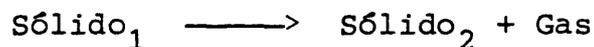
$$\log D_3 = 2 \log 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad (20)$$

$$\log R_3 = \log 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad (21)$$

una representación de  $\log f(\alpha)$  vs  $T^{-1}$  para estos dos modelos conducen a dos líneas rectas cuyas pendientes son una doble de la otra, por lo que los valores de energía de activación extraídos empleando estos modelos están en la misma relación que las pendientes. Así estos mismos autores<sup>(48)</sup> proponen un método que permite eliminar estas ambigüedades. Mediante una experiencia isoterma determinan el modelo cinético que sigue la reacción extrayéndose los parámetros cinéticos mediante métodos no isotermos a partir de una curva de ATG.

Esta revisión de la bibliografía pone de manifiesto que los métodos no isotermos de análisis cinético publicados conducen a resultados no satisfactorios. Todos los métodos no isotermos se desarrollan basándose en las siguientes premisas<sup>(49)</sup>:

a) Todos los sólidos se descomponen siguiendo el siguiente esquema:



- b) La función de cambio de masa,  $f(\alpha)$ , es  $(1-\alpha)^n$
- c) No existe gradiente térmico entre el horno y la muestra.
- d) La reacción transcurre en una sola etapa
- e) La atmosfera del horno no influye en la reacción.

Además los métodos que emplean dos curvas de ATG, suponen que ambas curvas, obtenidas en diferentes condiciones, son paralelas entre sí, estando desplazadas respecto al eje de temperaturas.

En una reacción de descomposición térmica se violan la mayor parte de las suposiciones enumeradas, si no todas, por lo que no es raro encontrar en la bibliografía enormes discrepancias en los datos cinéticos de una misma reacción.

### III.6.5. Tratamiento de los datos experimentales

A partir de los datos de pérdida de peso y temperatura obtenidos directamente de las curvas de ATG, analizaremos los modelos cinéticos más comunmente empleados en el análisis cinético mediante métodos no isoterms<sup>(1)</sup>. Para ello hacemos uso del método integral numérico.

Estos datos se procesan mediante un programa de cálculo diseñado por nosotros. Este programa realiza los siguientes pasos:



- Cálcula los valores de  $\alpha$ .
- Calcula los valores de  $F(\alpha)$  para cada función.
- Ajusta por mínimos cuadrados la recta  $\log F(\alpha)$  vs.  $T^{-1}$ .
- Calcula, para cada función, la energía de activación y el factor de frecuencia que minimiza la dispersión de la función:

$$B(\alpha) = \log F(\alpha) - \log P(\alpha) = \text{Cte.}^{(1)}$$

El mejor de los coeficientes de correlación de las rectas  $\log F(\alpha)$  vs.  $T^{-1}$  pone de manifiesto el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales, identificando el mecanismo a través del cual transcurre la reacción.

### III.6.6 .- Efecto de Compensación cinéticas

Ha sido puesto de manifiesto repetidamente el hecho de que los valores de factor de frecuencia encontrado por diferentes autores para el mismo proceso, ó por el mismo autor en condiciones experimentales ligeramente diferentes, pueden variar en algunos ordenes de magnitud. Esto sugiere que la ecuación de Arrhenius

$$K_t = z \cdot e^{-E/RT} \quad (17)$$

que en Cinética Homogénea funciona perfectamente, falla cuando se aplica a Cinética Heterogénea. Así, en cinética homogénea el significado de Z es evidente, mientras que en Cinética Heterogénea no tiene significado físico. La sugerencia hecha por Sestak de que en cinética heterogénea el valor de Z está relacionado con la frecuencia de vibración de las moléculas ó iones en el sólido, no parece tener validez general, dado que sólo en algunos casos aislados se encuentran valores de Z que están dentro del rango de las frecuencias de vibración ya citadas,  $10^{-10}$  -  $10^{-14}$ .

En los trabajos de Análisis Cinético que emplean como técnica experimental la termogravimetría, encontramos que la forma de las curvas de ATG se encuentra muy influenciada por las variables experimentales, estando los parámetros cinéticos extraídos de estas curvas igualmente afectados. Diversos investigadores han tratado de explicar este hecho introduciendo un nuevo término en la ecuación de Arrhenius, que pone de manifiesto la dependencia existente entre el valor de Z y el valor de la energía de activación, dependencia que se expresa mediante la ecuación:

$$\log Z = aE + b \quad (18)$$

este fenómeno es llamado "Efecto de Compensación Cinética" o "Efecto Isocinético". Originalmente este concepto fué desarrollado en estudios de Catálisis para explicar el hecho de que un cambio en la energía de activación aparente de un proceso no se reflejaba en un cambio en la velocidad de reacción. Así ocurría que diferencias en el tratamiento dado a un catalizador daban lugar a diferentes formas de dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, pero no influían apreciablemente en el valor de la velocidad. Esto hacía que las Energías de Activación calculadas fueran diferentes entre sí.

La ecuación (17) puede reordenarse quedando:

$$A = e^{E/RT} \cdot K_T$$

y tomando logaritmos

$$\log A = \frac{E}{2,3 RT} + \log K_T \quad (19)$$

comparando la ecuación vemos que, en pequeños rangos de temperatura, podemos calcular los parámetros a y b de la ecuación mediante las expresiones:

$$a = \frac{1}{2,3RT} \quad b = \log K_T \quad (20)$$

### III.7 RESULTADOS CINÉTICA NO ISOTERMA

#### III.7.1. EXPERIMENTAL

Para el análisis cinético de la reacción entre el  $\text{FeSO}_4$  y el  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , se ha empleado, al igual que en el caso del procedimiento isoterma, la muestra de composición --  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 2,5$ . El termograma se obtuvo en las siguientes condiciones: masa de muestra 222,23 mg., velocidad de calentamiento  $0,13^\circ\text{C}/\text{min.}$ , atmósfera dinámica de nitrógeno. Los datos de temperatura y grado de avance empleados se resumen en la Tabla III.26.

En el caso de la reacción entre el  $\text{FeSO}_4$  y el  $\text{BaO}_2$  hemos empleado la muestra de composición  $\text{BaO}_2/\text{FeSO}_4 = 2$ , tal como ya hemos justificado en secciones precedentes. El termograma se obtuvo en las siguientes condiciones: masa de la muestra 196,90 mg., velocidad de calentamiento  $0,73^\circ\text{C}/\text{min.}$ , y atmósfera dinámica de nitrógeno. Los datos de temperatura y grado de avance empleados se resumen en la Tabla III.27.

TABLA III.26

T (°C)	$\alpha$
288	0,60
288,8	0,68
287,3	0,72
289,7	0,77
290,3	0,82
291,4	0,89
292,1	0,95
294	0,99

TABLA III.27

T (°C)	$\alpha$
329      365	0,05      0,62
335      371	0,07      0,77
342      374	0,13      0,84
344      376	0,15      0,88
347      378	0,18      0,93
353      380	0,25      0,96
358      384	0,36      0,97
360      386	0,46      0,98
363	0,55

### III.7.2. RESULTADOS

Hemos resumido los resultados obtenidos en el análisis de los datos experimentales de la muestra  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  en la Tabla III.28, presentándose los valores obtenidos de Energía de Activación, Factor de Frecuencia, Entropía de Activación y coeficiente de correlación para uno de los modelos cinéticos estudiados.

Hemos construido de forma semejante la Tabla III.29 para resumir los resultados obtenidos en el análisis cinético de los datos experimentales obtenidos con la muestra  $\text{BaO}_2/\text{FeSO}_4$ .

En ambos casos hemos incluido una columna con datos de Energía de Activación estimada mediante la expresión desarrollada por Sestak<sup>(2)</sup>.

$$E(\text{Kcal/mol}) = - \frac{449 + \text{tg } \beta / 2,303}{217}$$

donde  $\text{tg } \beta$  es la pendiente de la recta de regresión de los datos de  $\log F(\alpha)$  vs.  $10^3/T^3\text{K}$



TABLA III.28

Función	Nombre	E (Kcal/mol)	z (seg <sup>-1</sup> )	Coef. Corr.	S (u.e.)	E estimada (Kcal/mol)
$D_1 = \alpha^2$	Difusión monodimensional	99	$10^{35}$	0,9543	99	43
$D_2 = (1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Difusión tridimensional	142	$10^{51}$	0,9714	175	61
$D_3 = 1-(1-\alpha)^{1/3}$	Difusión tridimensional Jander	232	$10^{82}$	0,9909	316	96
$D_4 = (1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	Difusión tridimensional Ginstling	167	$10^{61}$	0,9709	217	72
$F_1 = \ln(1/1-\alpha)$	Nucleación al azar	159	$10^{58}$	0,9981	208	69
$A_2 = \ln(1/1-\alpha)^{1/2}$	Nucleación al azar Avrami	77	$10^{22}$	0,9981	61	36
$A_3 = \ln(1/1-\alpha)^{1/3}$	Nucleación al azar Avrami	49	$10^{15}$	0,9981	10	22
$R_1 = \alpha$	Límite Fases monodimensional	44	$10^{13}$	0,9543	0,4	20
$R_2 = 1-(1-\alpha)^{1/2}$	Límite Fases bidimensional	89	$10^{31}$	0,9844	81	38
$R_3 = 1-(1-\alpha)^{1/3}$	Límite Fases tridimensional	109	$10^{38}$	0,9909	116	47

TABLA III.29

Función	Nombre	E (Kcal/mol)	$z^{-1}$ (seg <sup>-1</sup> )	Cof. corr.	S (u.e.)	E estimada (Kcal/mol)
$D_1 = \alpha^2$	Difusión monodimensional	83	$10^{25}$	0,9764	5,4	36
$D_2 = (1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Difusión tridimensional	91	$10^{27,5}$	0,9841	6,5	39
$D_3 = 1-(1-\alpha)^{1/3}$	Difusión tridimensional Jander	103	$10^{31}$	0,9932	8,2	44
$D_4 = (1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	Difusión tridimensional Ginstling	95	$10^{28}$	0,9876	6,8	40,5
$F_1 = \ln(1/1-\alpha)$	Nucleación al azar	57	$10^{16}$	0,9977	1,5	24
$A_2 = \ln(1-(1-\alpha)^{1/2})$	Nucleación al azar Avrami	27	$10^6$	0,9977	-3,3	11
$A_3 = \ln(1-(1-\alpha)^{1/3})$	Nucleación al azar Avrami	17	$10^{2,3}$	0,9977	-4,9	7
$R_1 = \alpha$	Límite Fases monodimensional	40	$10^{10}$	0,9764	-1,3	17
$R_2 = 1-(1-\alpha)^{1/2}$	Límite Fases bidimensional	47	$10^{12,5}$	0,9895	-0,3	20
$R_3 = 1-(1-\alpha)^{1/3}$	Límite Fases tridimensional	50	$10^{13}$	0,9932	0,1	21

## BIBLIOGRAFIA

- (1) S.F. Hulbert, J. Brit. Ceram. Soc., 1961, G (1), 11.
- (2) J. Sestak, Thermal Analysis ICTA 1971, vol. 2, Birkhauser Verlag Basel 1972.
- (3) W. Jander, Z. Anorg. Chem., 1927, 163 (112), 1.
- (4) C. Kroger, G. Zoegler, Glastechn. Ber., 1953, 26 (11), 346.  
Ibid 1954, 27 (6), 199.
- (5) V. S. Zhuravlev, J.G. Lesokhin, R.G. Tempel'men,  
J. Appl. Chem. USSR (eng. transl.), 1948, 21 (9), 887.
- (6) A.M. Ginstling, B.I. Bronshtein  
J. Appl. Chem. USSR (eng. Transl.), 1950, 23, 1327.
- (7) R.E. Carter, J. Chem. Phys., 1961, 34 (6), 2010.
- (8) H. Dunwald, C. Wagner, Z. Physik. Chem. (Leipzig.), 1934,  
B 24(1), 53.
- (9) W. Kometzu, T. Uemura, Z. Physik. Chem., 1970, 72, 59.
- (10) M. Avrami J. Chem. Phys. 1939, 7, 1103  
Ibid 1940, 8, 212  
Ibid 1941, 9, 177.
- (11) B.V. Erofe'ef, Comp. Rend. Acad. Sci. USSR, 1946, 52, 54.
- (12) P.W.M. Jacobs, F.C. Tompkins, Solid State Chemistry, Ed.  
por W.E. Garner., Butterwords, London, Scientific Publications,  
1953.

- (13) J.W. Christian, Phase Transformations in Physical Metallurgy, Ed. por R.W. Cahn, North Holland Publishing - Company, Amsterdam, 1965.
- (14) J.D. Hancock, J. H. Sharp, J. Am. Ceram. Soc., 1972, 55(2), 74.
- (15) J.M. Sharp, G.W. Broudley, B.N.N. Acher, J. A . Ceram. Soc., 1966, 49(7), 379.
- (16) N.A. Jhonson, R.F. Mehl , Trans. AIME, 1939, 135(8), - 416.
- (17) V. Satava, Thermochem. Acta, 1971, 2, 423.
- (18) J. Zsakó, J. Phys. Chem., 1968, 72(7), 2406.
- (19) V. Satava, F. Skvara, J. Am. Ceram. Soc. 1969, 52(11)- 591.
- (20) J.M. Criado, J. Morales, J. Therm. Anal. 1976, 10, 103.
- (21) J.H. Flynn. L.A. Wall J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A, 1966, 70, 487.
- (22) J. Sestak, V. Satava. W.W. Wendlandt, Thermochem Acta, 1973, 7, 333.
- (23) J. Sestak, Silicaty, 1967, 11, 153.
- (24) E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 1958, 82, 394.
- (25) D.W. Van Kreveland, C. Van Heerden, F.J. Huntjens., Fuel 1951, 30, 253.



- (26) C.D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.* 1962, 6, 639.
- (27) H.H. Horowitz, *G. Metzger Anal. Chem.* 1963, 35, 1464.
- (28) A.W. Coats, J.P. Redfern, *Nature (London)* 1964, 201, 68.
- (29) C.D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sec.* 1961, 5, 285'
- (30) J. Zsako, *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 2406.
- (31) V. Satava, F. Skvara, *J. Am. Ceram. Sec.*, 1969, 52, 591.
- (32) L. Reich, *J. Polym. Sci., Part A*, 1964, 2, 1261.
- (33) P.K. Chatterjee, *J. Polym. Sci.*, 1973, 5, 253.
- (34) G. Gyulai, E.J. Greenlow, *J. Therm. Anal.* 1974, 6, 279.
- (35) M.M. Horowitz, D.A. Baryta, *Anal. Chem.* 1961, 33, 949.
- (36) J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A*  
1966, 70, 487.
- (37) J. Zsako, H.F. Arz, *J. Therm. Anal.*, 1974, 6, 651.
- (38) J. Zsako, *J. Therm. Anal.* 1973, 5, 239.
- (39) J. Sestak, *Talanta* 1966, 13, 567.
- (40) J. Sestak, *Thermal Analisis ICTA* 1971, vol. 2, pag. 3.
- (41) J.M. Criado, F. Gonzalez Garcia, J. Morales, *Anal Quim.*  
1974, 70, 782.  
Ibid 1974,70,787.  
Ibid 1977,73,391.

- (42) J.M. Criado, J. Morales, J. Therm. Anal. 1976, 10,103.
- (43) E.A. Giess, J. Am. Ceram. Soc. 1963, 46(8), 374.
- (44) J.M. Criado, J. Morales, Thermochim. Acta., 1976, 18,
- (45) J.H. Sharp. G.W. Brindley, N.N. Chap, J. Am Ceram. Soc. 1966, 47, 379.
- (46) R.R.A. Abou-Shaaban, A.P. Simonelli, Thermochim. Acta. 1978, 26, 67.

## CONCLUSIONES Y DISCUSION GENERAL

I.- La mayoría de las descripciones de métodos de preparación de ferratos IV alcalinoterreos se refieren a la utilización de sales de hierro III como materiales de partida. Tales sales son precursores del óxido ferrico. Por ello podría deducirse que el óxido ferrico (formado in situ o introducido como reactivo de partida) es el componente activo en la reacción de formación de ferratos IV, y que los bajos rendimientos obtenidos habitualmente en la preparación de metafertrato IV - están originados por problemas propios de la técnica de trabajo (estos bajos rendimientos han sido parcialmente eliminados por la utilización como material de partida de  $BaFeO_{2,5}$ , pero tal procedimiento exige la utilización de condiciones extremas de trabajo  $P_{O_2} \cdot T = 70.000 \text{ atm} \cdot K$ )

Por todo ello, se ha supuesto que la oxidación incompleta del hierro III a hierro IV se debe a una estabilidad térmica insuficiente de los ferratos.

*Las estimaciones de las entalpías de formación de los diferentes ferratos, realizadas a lo largo del presente trabajo, permiten concluir que las reacciones de óxidos de hierro con óxidos de bario están desfavorecidas termodinámicamente. Por ello los rendimientos incompletos de las reacciones deben atribuirse a la insuficiencia de la modificación de las variables termodinámicas (T,P) para desplazar completamente las reacciones hacia la formación de los ferratos. El hecho de que se observe sistemáticamente en las muestras con relación Ba/Fe inferior a 2, la presencia de óxido ferrico como producto de reacción, muestra claramente la inviabilidad del ataque del peróxido de bario sobre el óxido férrico, en nuestras condiciones experimentales. El óxido férrico no aparece por oxidación del sulfato ferroso mediante el peróxido sino por medio del ataque del metafertrato.*

A lo largo de este trabajo se ha mostrado que la reacción del peróxido de bario con el sulfato ferroso da lugar, a bajas temperaturas y en atmósfera inerte, a la formación de ferratos IV de bario.

El análisis de los resultados obtenidos, y en particular la constancia de la temperatura de reacción, que es independiente de la relación Ba/Fe, nos lleva a proponer que el ataque del peróxido de bario sobre el sulfato ferroso produce siempre el metafertrato IV de bario.

Formalmente podemos considerar que el sistema siguiente  $(\text{BaO} + \text{FeSO}_4 - \text{BaSO}_4)$  equivale a un 'óxido ferroso' altamente reactivo (su 'entalpía de formación' sería  $-26$  Kcal/mol, bastante inferior a las  $-63$  Kcal/mol del óxido ferroso normal). La reacción de este 'óxido ferroso' con peróxido de bario para dar metafertrato IV de bario es exoenergética y por tanto termodinámicamente espontánea.

Desde el punto de vista cinético la etapa que controla la reacción se produce a través de un mecanismo de difusión tridimensional, con una elevada energía de activación ( $89$  Kcal/mol).

Proponemos que tal proceso debe ser la difusión de los iones  $\text{Fe}^{2+}$ , menos voluminosos en la red del peróxido con desplazamiento de los iones  $\text{Ba}^{2+}$ . Los procesos posteriores a saber, la transferencia electrónica ( $\text{O}_2^{2+} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\text{O}^{2-} + \text{Fe}^{4+}$ ) y la formación de sulfato de bario son fuertemente exoenergéticos y más rápidos que el proceso de difusión.

El peróxido de bario actúa pues como oxidante bieletrónico,-

generando el metafertrato IV. Este último es capaz de reaccionar con un exceso de peróxido de bario (y presumiblemente de óxido de bario) para dar lugar al ortoferrato IV. (Si en la reacción inicial se formasen  $\text{BaFeO}_{2,5}$  este segundo proceso sería inviable, dada la extraordinaria estabilidad termodinámica de este compuesto). Estas reacciones, suponen obviamente la inserción del  $\text{BaO}_2$  en la red de perovskita. Así pues vemos que el motor termodinámico del proceso es la formación de sulfato de bario.

II.- Las reacciones de óxidos o peróxidos alcalinos y óxidos de hierro permiten la obtención de diversos ferratos con estequiometrias y estados de oxidación variables en un rango relativamente amplio. Este hecho contrasta con lo que ocurre en el caso de los alcalinoterreos donde, debido seguramente a la existencia de fases muy estables donde el hierro se encuentra en estado de oxidación III o IV, la obtención de ferratos superiores por reacción directa no tiene lugar.

En la reacción entre el peróxido de sodio y el sulfato ferroso estudiada a lo largo del presente trabajo aparece de modo unívoco y sistemático, la ferrita  $\text{NaFeO}_2$  como primer producto del ataque del peróxido al sulfato ferroso. El proceso que tiene lugar es único e independiente de la relación de concentración entre los reactivos, y la reacción es cuantitativa.

De modo semejante a lo que sucede en la reacción análoga del peróxido de bario, el motor termodinámico del proceso, es la formación del sulfato sodico (lo que equivaldría a la utilización formal de un 'óxido ferroso' reactivo con 'entalpía de formación'  $-15$  Kcal/mol, frente al óxido ferroso normal cuyo contenido entálpico es de  $-63$  Kcal/mol). Los resultados de las medidas de entalpía indican que la fase  $\text{NaFeO}_2$  -

posee una entalpía de formación muy próxima a la del óxido férrico - (101 frente a 96 Kcal/mol de hierro).

No obstante, el estudio de los productos de reacción muestran la evolución sistemática de anhídrido sulfúrico en las reacciones de mezclas con relaciones peróxido/sulfato menor que 2,5, y por otra parte (en contraste con lo que ocurre en las reacciones análogas con peróxido de bario) el óxido férrico aparece como producto solamente en las muestras con relación entre reactivos menor que 0,5. Este hecho pone en evidencia que esta fase tiene que ser consumida por reacción con el exceso de peróxido de sodio, como lo prueba la ausencia de óxido férrico entre los productos de la reacción correspondiente a la reacción de reactivos unidad.

Estos argumentos nos llevan a proponer que el óxido férrico formado *in situ* (es decir, el ' $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ' del apéndice III) es un producto intermedio de la reacción de formación de la ferrita.

La reacción del peróxido sódico con el sulfato ferroso es pues diferente de la observada para el peróxido de bario. La formación de óxido férrico y anhídrido sulfúrico como productos principales, indica que el mecanismo puede ser semejante al de oxidación del sulfato ferroso por  $\text{O}_2$ . Esto implica un ataque inicial con formación de un oxosulfato férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , y óxido sódico. La inmediata descomposición del oxosulfato genera óxido férrico, y anhídrido sulfúrico (en exceso) que reacciona con el óxido sódico para formar sulfato sódico. En presencia de un exceso de peróxido sódico el óxido férrico formado no se estabiliza sino que reacciona para dar lugar a la ferrita, que es algo más estable termodinámicamente.

La correlación entre el mecanismo propuesto y los resultados cinéticos no parece sencilla. En cualquier caso no resulta sorprendente que, si la reacción transcurre a través de varias 'fases' intermedias, la ley cinética se ajuste a un mecanismo de crecimiento de grano o nucleación al azar.

La aparición de fases en estado de oxidación alto solo se produce cuando deja de consumirse peróxido en la neutralización del anhídrido sulfúrico formado, es decir en las reacciones con relación entre reactivos superior a 1,5.

La oxidación de la ferrita transcurre sin variación de peso en las muestras, por lo que no puede formarse ferrato IV de sodio. Por otra parte los resultados de espectroscopía infrarroja indican que el producto formado contiene hierro en estado de oxidación V o VI. Ambos ferratos son productos de oxidación posible. No obstante, si el ferrato V de sodio ( $\text{Na}_3\text{FeO}_4$ ) es amorfo como ocurre en el caso del potasio, cabe suponer que la fase cristalina observada a partir de la cual se puede cristalizar ferrato VI de potasio, es el ferrato VI de sodio ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ).