

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



PREPARACION DE FERRITOS Y SU REDUCCION A  
FERRITOS POR IRRADIACION GAMMA Y SU  
CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

**TESIS PROFESIONAL**

INGENIERO QUIMICO

YAZMI A. ZEPEDA LEE  
JORGE LUNA HERNANDEZ

México, D. F.

1978



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

TESIS 1978  
N.º. ~~269~~ 262  
FECHA \_\_\_\_\_  
PRGC \_\_\_\_\_



JURADO:

Presidente: Prof. Luis Gálvez Cruz  
Vocal: Prof. Juan Lartigue Gordillo  
Secretario: Prof. Humberto Arriola Santamaría  
1er. Suplente: Prof. Luis Cabrera Mosqueda  
2º Suplente: Prof. Rubén Ortega Carmona

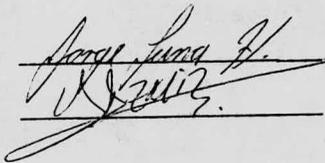
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Centro de Estudios Nucleares

SUSTENTANTES:

Jorge Luna Hernández

Yazmi Alma Zepeda Lee



ASESOR DEL TEMA:

Prof. Humberto Arriola Santamaría



Al Prof. Humberto Arriola S.

Bajo cuya acertada dirección se  
realizó el presente trabajo

Al Ing. Pedro Ramos R.

Por sus valiosos consejos y  
ayuda desinteresada.

Al Centro de Estudios Nucleares  
y al personal que en él labora  
por todas las facilidades brin-  
dadas.

Al H. Jurado:

Porf. Luis Galvez Cruz

Prof. Juan Lartigue Gordillo

Prof. Humberto Arriola Santamaria

Prof. Luis Cabrera Mosqueida

Prof. Rubén Ortega Carmona

A LA U.N.A.M.

## I N D I C E

|  | PAG. |
|--|------|
| INTRODUCCION   | 1    |
| CAPITULO I      GENERALIDADES DE LA ESPECTROSCOPIA -<br>MOSSBAUER.               | 3    |
| CAPITULO II     PREPARACION Y PURIFICACION DEL FERRA-<br>TO DE POTASIO.          | 33   |
| CAPITULO III    PREPARACION DE OTROS FERRATOS A PARTIR<br>DEL FERRATO DE POTASIO | 71   |
| CAPITULO IV     IRRADIACION.   | 83   |
| CAPITULO V      CONCLUSIONES.  | 100  |

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

Existen varios tipos de espectroscopías que desde su -- origen se han aplicado a la Física Nuclear, y poco a poco se -- han encontrado aplicaciones a diferentes campos científicos, -- por ejemplo: análisis de rayos X de fluorescencia, análisis -- por activación con neutrones, efecto Mössbauer, etc. Esta últi -- ma es el mejor ejemplo de lo que afirmamos anteriormente, ya -- que solamente en Química Analítica el número de publicaciones -- desde su origen (1958) se ha incrementado en forma exponencial, -- pudiéndose afirmar que todavía no llega al límite de aplica--- -- ciones.

Una aplicación conveniente es la caracterización de es -- tados reducidos en diferentes compuestos de algún elemento sus -- ceptible de sufrir efecto Mössbauer, tal es el caso del hierro -- y en particular de diferentes ferratos que sufren cambios quí -- micos (debido a diferentes agentes) y que se convierten en fe -- rritos; todo este proceso se puede seguir con espectroscopía -- Mössbauer con bastante exactitud.

En este trabajo se desarrolló la técnica de preparación -- de algunos ferratos que se irradiaron con rayos gamma del  $\text{Co}^{60}$  -- y se redujeron a ferritos pudiéndose obtener cierta relación -- entre dosis y cantidad de reducción. Sin embargo los resulta-- -- dos no fueron totalmente satisfactorios, ya que en algunos ---

casos no se obtuvieron los ferratos y en otros casos no fué --  
posible obtener la relación entre dosis y radiación.

## C A P I T U L O I

### GENERALIDADES DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

- a) Introducción histórica.
- b) Qué es el efecto Mössbauer teóricamente.
- c) Cómo se produce experimentalmente.
- d) Ejemplos de aplicación con distintos parámetros.

- a) Introducción histórica.

En el año de 1957 el físico alemán R.L. Mössbauer realizando estudios de absorción resonante observó, que cuando un núcleo pasa de un estado de energía interna relativamente pequeña al estado más bajo posible o sea cuando emite un fotón o rayo Gamma, retrocede para conservar el impulso lineal; esto significa que toma energía y desplaza la línea de radiación Gamma en una cantidad que es comparable ordinariamente al ensanchamiento Doppler. (1)

Basandose en lo anterior Mössbauer encontró que los rayos Gamma pueden ser emitidos sin que el núcleo retroceda y así toda la energía de la transición Gamma queda en el fotón, esto puede lograrse fijando los átomos radioactivos en una matriz sólida (por ejemplo, un compuesto químico cristalino, una solución congelada); en estas condiciones los átomos radioactivos emisores solo pueden ceder a la estructura sólida energía de retroceso en cuantos enteros.

Si la energía de retroceso es menor que una unidad de energía de vibración de la estructura, habrá una probabilidad finita de que se emitan los rayos Gamma sin retroceso. De este modo se obtienen cuantos de energía monocromáticos, cuyo único ensanchamiento es consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg, que expresa que la incertidumbre Gamma ( $\Gamma$ ) en la energía es proporcional a la constante de Planck ( $h$ ), dividida por la vida media del estado excitado ( $t_{1/2}$ ):

$$\Gamma = \frac{0.693 h}{2\pi t_{1/2}} = \frac{4.56 \times 10^{-16}}{t_{1/2}}$$

donde  $\Gamma$  está dada en electrón-volts (ev) y la vida media en segundos (seg). (2)

b) Qué es el efecto Mössbauer teóricamente.

En los núcleos típicos que presentan el efecto Mössbauer la dispersión de energía Gamma es solamente de  $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  de su energía total. Esta asombrosa precisión es el verdadero mérito del efecto Mössbauer ya que proporciona cuantos de energía con finura inigualada, permitiendo por lo tanto detectar minúsculas variaciones de energía que antes quedaban enmascaradas, así como resolver interacciones hiperfinas que antes estaban totalmente excluidas de la observación experimental. (2)

Como recompensa a sus importantes investigaciones en 1961 se le otorgó el premio Nobel en Física. (3)

Figura 1

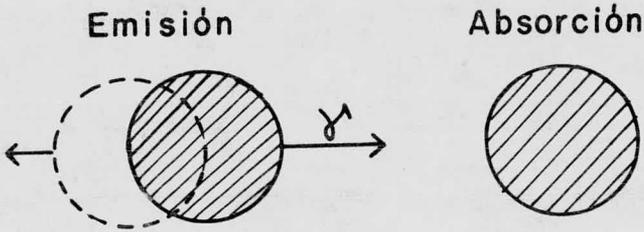
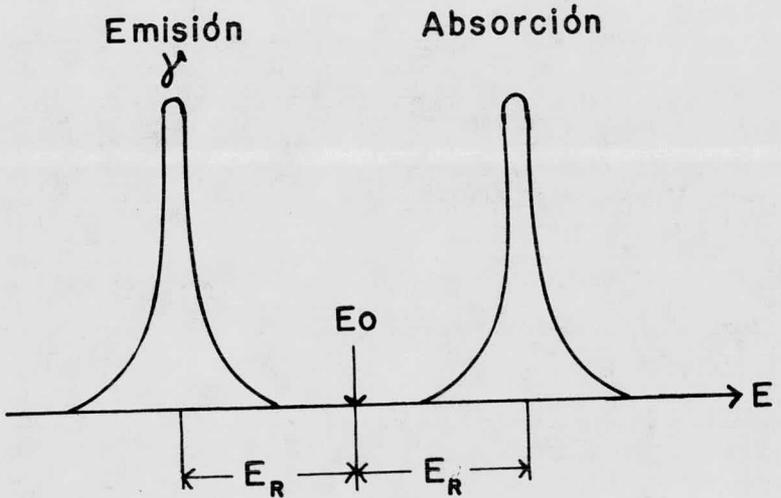


Figura 2



La absorción resonante no es posible si la energía de retroceso perdida excede el ancho de línea  $\Gamma$

Mössbauer señaló que los núcleos de las fuentes deben de estar dentro de un sólido cristalino frío, así se emite una parte de los rayos Gamma sin ensanchamiento Doppler, ni el desplazamiento por retroceso.

El impulso por retroceso cedido al cristal es el mismo - que el que se cedería a un átomo libre, pero si los átomos están enlazados rígidamente en él este retrocede como un todo y - la energía de retroceso que pasa al cristal entero es despreciable, como lo indica la siguiente ecuación:

$$E_r = \frac{E_0^2}{2 M_{ef} c^2}$$

donde:

$E_r$  = Energía de retroceso

$E_0$  = Energía inicial

$M_{ef}$  = Masa efectiva del cristal

$c$  = Velocidad de la luz

Es importante señalar que el enlace de los átomos en los cristales es más bien elástico que rígido y existe la posibilidad de que se transfiera parte de la energía de vibración de los átomos en la red cristalina por lo tanto para evitar esta energía de vibración es necesario mantener el cristal a baja temperatura.

Consideremos ahora el experimento de absorción por reso-

nancia nuclear, si el rayo Gamma procedente de un núcleo excitado choca con un núcleo idéntico en su estado fundamental, se rá reabsorbido y disminuirá la intensidad del haz de rayos Gamma y si el núcleo absorbente no tiene la misma estructura física y química que el emisor no habrá resonancia.

Para usar el efecto Mössbauer como técnica espectroscópica ha de hallarse algún medio de alterar artificialmente la energía de los rayos Gamma procedentes de la fuente, de modo que pueda cruzar la energía de resonancia y se observe un cambio en la razón de conteo en el detector. Esto puede efectuarse colocando la fuente en un oscilador que se desplace en relación al absorbedor. El efecto Doppler resultante altera la energía de los rayos Gamma en una cantidad proporcional a la velocidad relativa entre la fuente y el absorbedor. La velocidad  $v$  requerida para desplazar la energía del fotón Gamma ( $\gamma$ ), en una semianchura de línea se calcula fácilmente así:

$$v/c = \frac{\Gamma}{E_{\gamma}}$$

donde:

$v$  = velocidad

$c$  = velocidad de la luz

$\Gamma$  = Ancho natural de línea

$E_{\gamma}$  = Energía del fotón

Como la semianchura de la línea suele ser de casi  $10^{-12}$  de la energía de los rayos Gamma, la velocidad necesaria es -- del orden de  $10^{-12}$  de la velocidad de la luz "c", o sea de --- unos 0.3 mm/seg.

Esta velocidad puede obtenerse por medios mecánicos, -- con tornos, levas o discos giratorios y más frecuentemente ahora con transductores electromagnéticos mediante accionamientos eléctricos y alta voces de alta fidelidad y vibradores.

Lo expresado anteriormente permite definir las cuatro - condiciones que han de cumplirse para poder observar la emi--- sión de rayos Gamma sin retroceso y su reabsorción resonan-- te:

1) Los átomos emisores y los absorbedores deben perte-- necer a un medio sólido para evitar los efectos del retroceso- y el ensanchamiento térmico.

2) La energía de los rayos Gamma debe ser bastante dé-- bil ( $10^4$  a  $10^5$  ev.) para obtener un número apreciable de casos sin retroceso.

3) La vida media nuclear excitada debe estar en el in-- tervalo de  $10^{-6}$  a  $10^{-11}$  segundos, pues los casos con duración- mayor producen líneas que son demasiado estrechas para la de-- tección y los casos con duración más breve dan líneas muy an-- chas y por lo tanto, se pierden en el ruido de fondo o sea en-

las variaciones estadísticas.

4) El coeficiente de conversión interna debe ser lo más-pequeño posible (de 0 a 20) para asegurar que un número apreciable de transiciones se manifiesten como fotones Gamma y como -- electrones de conversión.

Elementos susceptibles de mostrar el efecto Mossbauer. - Se ha encontrado que cerca de 92 isótopos de 45 elementos di---versos experimentan transiciones Gamma sin retroceso en las --- condiciones adecuadas, sin embargo no todos ellos se han utili-zado en experimentos químicos ya que aparte de las cuatro condiciones ya citadas deben cumplir con la más importante que es - contar con un precursor de vida larga conveniente que origine - el estado de vida corta de Mossbauer. Los métodos más comunes - para lograr los niveles deseados utilizan procesos radioactivos precursores como son: emisión de partículas beta, captura elec-trónica, transiciones isoméricas Gamma y emisión de partículas-alfa.

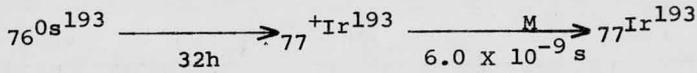
# TABLA PERIODICA

TABLA - I

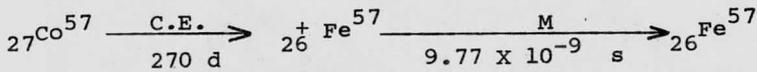
| IA        | IIA       | TABLA - I |   |           |              |                   |                   |               |               |             |           | IIIA      | IVA       | VVA       | VI A      | VIIA        | Gases Nobles |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|---|-----------|--------------|-------------------|-------------------|---------------|---------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H         | Li        | Be        |   |           |              |                   |                   |               |               |             |           |           | B         | C         | N         | O           | F            | He        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Na        | Mg        | IIIB      | IVB   | VB        | VI B         | VII B             | VIII B            | IB            | IIB           |             |           |           |           |           |           |             | Al           | Si        | P         | S         | Cl        | Ar        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| K<br>1 1  | Ca        | Sc        | Ti  | V         | Cr           | Mn                | Fe<br>1 2         | Co<br>1 1     | Ni<br>1 1     | Cu<br>1 1   | Zn<br>1 1 | Ga<br>1 2 | Ge<br>1 2 | As<br>1 1 | Se<br>1 1 | Br<br>1 1   | Kr<br>1 1    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Rb        | Sr        | Y         | Zr  | Nb        | Mo           | Tc<br>1 1         | Ru<br>1 2 2       | Rh<br>1 1     | Pd<br>1 1     | Ag<br>1 1   | Cd<br>1 1 | In<br>1 1 | Sn<br>1 1 | Sb<br>1 1 | Te<br>1 2 | I<br>2 2    | Xe<br>2 2 2  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Cs<br>1 1 | Ba<br>1 1 | La<br>1 1 | Hf<br>1 4   | Ta<br>4 1 | W<br>2 4 7 1 | Re<br>1 4 6 2 4 1 | Os<br>1 4 6 2 4 1 | Ir<br>1 2 1 1 | Pt<br>1 2 1 1 | Au<br>1 1 1 | Hg<br>1 1 | Tl<br>1 1 | Pb<br>1 1 | Bi<br>1 1 | Po<br>1 2 | At<br>2 2 2 | Rn<br>2 2 2  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Fr        | Ra        | Ac        | <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>Ce<br/>1 1</td> <td>Pr<br/>1 1</td> <td>Nd<br/>2 1</td> <td>Pm<br/>1 6</td> <td>Sm<br/>6 2</td> <td>Eu<br/>4 6</td> <td>Gd<br/>9 1</td> <td>Tb<br/>1 4</td> <td>Dy<br/>6 1</td> <td>Ho<br/>1 5</td> <td>Er<br/>5 1</td> <td>Tm<br/>1 5</td> <td>Yb<br/>6 1</td> <td>Lu<br/>1 1</td> </tr> <tr> <td>Th<br/>1 1</td> <td>Pa<br/>1 1</td> <td>U<br/>1 3</td> <td>Np<br/>3 1</td> <td>Pu<br/>1 1</td> <td>Am<br/>1 1</td> <td>Cm<br/>1 1</td> <td>Bk<br/>1 1</td> <td>Cf<br/>1 1</td> <td>Es<br/>1 1</td> <td>Fm<br/>1 1</td> <td>Md<br/>1 1</td> <td>No<br/>1 1</td> <td>Lr<br/>1 1</td> </tr> </table> |           |              |                   |                   |               |               |             |           |           |           |           |           |             |              | Ce<br>1 1 | Pr<br>1 1 | Nd<br>2 1 | Pm<br>1 6 | Sm<br>6 2 | Eu<br>4 6 | Gd<br>9 1 | Tb<br>1 4 | Dy<br>6 1 | Ho<br>1 5 | Er<br>5 1 | Tm<br>1 5 | Yb<br>6 1 | Lu<br>1 1 | Th<br>1 1 | Pa<br>1 1 | U<br>1 3 | Np<br>3 1 | Pu<br>1 1 | Am<br>1 1 | Cm<br>1 1 | Bk<br>1 1 | Cf<br>1 1 | Es<br>1 1 | Fm<br>1 1 | Md<br>1 1 | No<br>1 1 | Lr<br>1 1 |
| Ce<br>1 1 | Pr<br>1 1 | Nd<br>2 1 | Pm<br>1 6   | Sm<br>6 2 | Eu<br>4 6    | Gd<br>9 1         | Tb<br>1 4         | Dy<br>6 1     | Ho<br>1 5     | Er<br>5 1   | Tm<br>1 5 | Yb<br>6 1 | Lu<br>1 1 |           |           |             |              |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Th<br>1 1 | Pa<br>1 1 | U<br>1 3  | Np<br>3 1   | Pu<br>1 1 | Am<br>1 1    | Cm<br>1 1         | Bk<br>1 1         | Cf<br>1 1     | Es<br>1 1     | Fm<br>1 1   | Md<br>1 1 | No<br>1 1 | Lr<br>1 1 |           |           |             |              |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |

Elementos Mössbauer. El número de la izquierda indica el número de isótopos en los que se ha observado el efecto Mössbauer y el de la derecha, el número de transiciones energéticas.

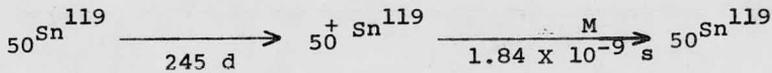
Emisión de partículas beta:



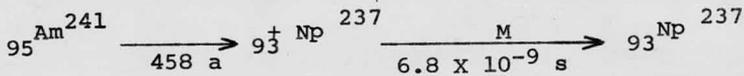
Captura electrónica:



Transición isomérica:



Emisión de partícula alfa:



Para facilidad de la experimentación son deseables aunque no imprescindibles otras condiciones adicionales como son: abundancia natural razonable del isótopo utilizado, una apreciable fracción de procesos sin retroceso en el intervalo de temperaturas desde el nitrógeno líquido hasta la del laboratorio y una anchura de línea natural bastante pequeña que permita resolver las interacciones hiperfinas.

Este conjunto de requisitos se cumplen del modo más conveniente en el  $\text{Fe}^{57}$  y en el  $\text{Sn}^{119}$  estos dos elementos son los más fáciles de estudiar. Otros elementos cuyo comportamiento químico se ha estudiado mediante la espectroscopía Mössbauer son: antimonio, telurio, yodo, xenón, oro, erupio. (2)

Los elementos que pueden estudiarse mediante ésta técnica están muy repartidos en el sistema periódico y para cada investigación se dispone de elementos representativos con electrones de valencia en cada uno de los cuatro tipos de orbitales s, p, d y f. La limitación principal es la falta de núcleos Mössbauer entre los elementos más livianos como son: hidrógeno, boro, carbono y fluor, afortunadamente es fácil estudiar muchos de estos elementos mediante la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), hasta cierto punto ambas técnicas son complementarias.

En la tabla 1 se muestran los elementos que son susceptibles de sufrir el efecto Mössbauer así como el número de isótopos de cada uno de los elementos en los que se ha observado dicho efecto.

Las fuentes Mössbauer más comunes son:  $\text{Co}^{57}$  que decae a  $^{57}\text{Fe}^+$  el  $^{119}\text{Sn}^+$  que decae a  $^{119}\text{Sn}$  y el  $^{129}\text{Te}^+$  que decae a  $^{129}\text{I}^-$ . Una de las características que deben presentar las fuentes Mössbauer son:

1) La sección eficaz de absorción debe ser grande y la energía de recule pequeña.

2) Las fuentes deben poder encapsularse para usarse por tiempos grandes con un mínimo de precaución, o sea, se busca que los precursores tengan una vida larga y sean muy activos.

3) Las fuentes deben producir rayos Gamma sin ensancha-

mientos apreciables de línea, el ideal es aquel que se acerque al ancho natural de línea.

4) Que no haya desdoblamientos de la línea debidos a - efectos hiperfinos, o sea, que la línea sea única.

5) Que la cantidad de isótopo resonante en estado base sea pequeña para disminuir ensanchamientos de la línea emitida por la fuente.

6) Es deseable que el isótopo tenga una abundancia natural considerable, ya que a veces es necesario enriquecer -- los compuestos en el absorbedor a causa de los porcentajes -- tan pequeños de los elementos a estudiar.

La fuente utilizada en este trabajo es una de  $\text{Co}^{57}$  difundida en cobre. Este núclido es producido por la reacción -  $\text{Fe}^{56} (d,n) \text{Co}^{57}$  con energías máximas del deuterón de 9.5 Mev. El núclido se deposita en matrices metálicas para reducir los efectos químicos de las transiciones nucleares del precursor- (como captura electrónica, desexcitaciones sucesivas) y se -- deposita por electrodeposición o evaporación en atmósfera --- inerte y con temperaturas entre 700 y 1000 grados centigra--- dos.

En la figura 3 se muestra el esquema de desintegración para el sistema  $\text{Fe}^{57}$ .

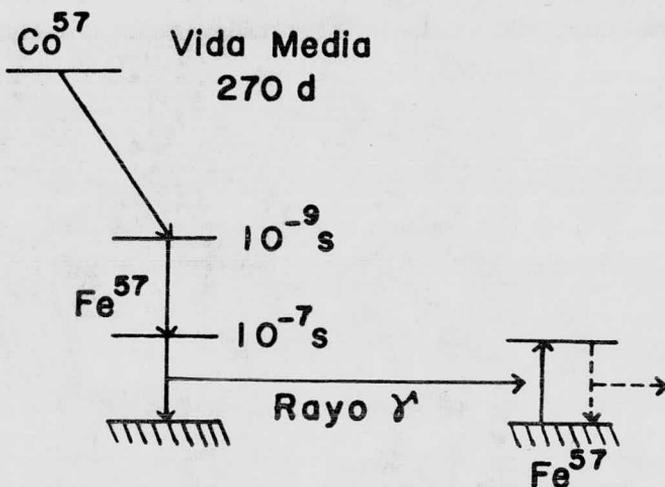


Figura - 3

c) Cómo se produce experimentalmente el efecto Mössbauer. Existen distintos métodos experimentales para lograr el efecto Mössbauer, desde usar equipo instrumental básico como -- puede ser un torno y un osciloscopio, hasta sistemas altamente sofisticados en los cuales se usan todas las ventajas de la --- electrónica moderna. En la figura 4 mostramos un diagrama de -- bloques de un espectrómetro Mössbauer convencional.

A continuación vamos a describir brevemente cada una de-

# Espectrómetro Mössbauer

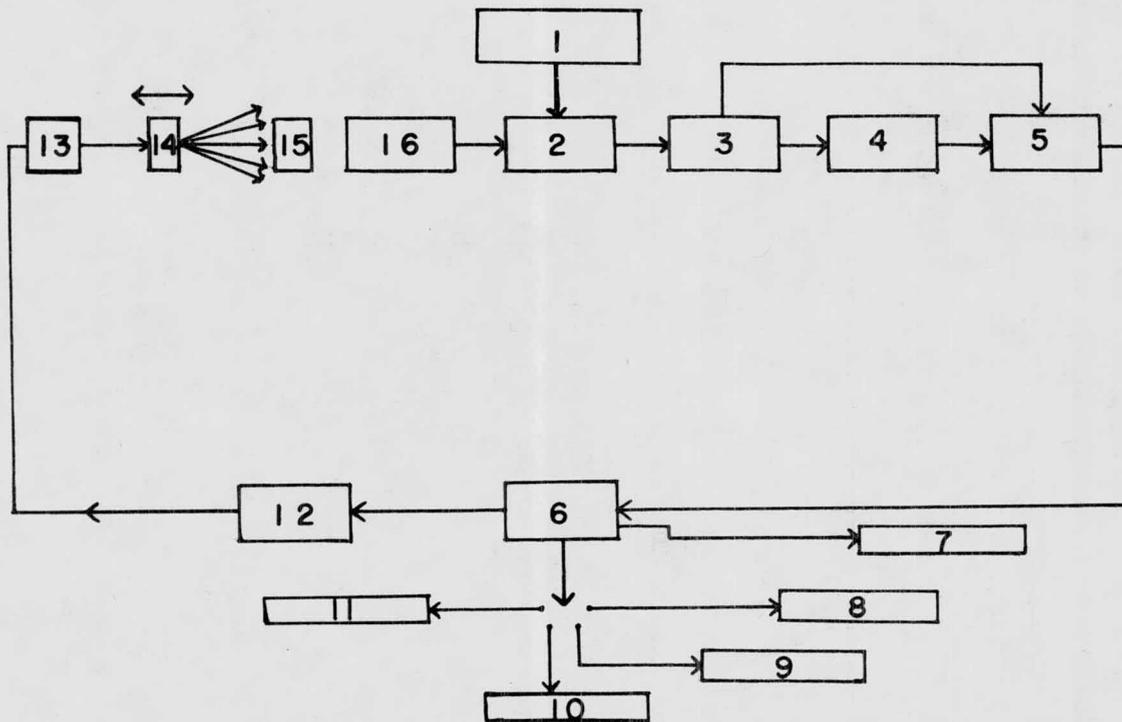


Figura - 4

- 1.- Fuente de Alto Voltaje
- 2.- Preamplificador
- 3.- Amplificador
- 4.- Single Channel Analyser
- 5.- Linear Gate
- 6.- Analizador Multicanal
- 7.- Graficador
- 8.- Teletipo
- 9.- Osciloscopio
- 10.- Cinta
- 11.- Computadora
- 12.- Driver
- 13.- Transductor
- 14.- Fuente
- 15.- Absorbedor
- 16.- Detector

las partes del espectrómetro Mössbauer.

Detector. El detector debe ser "sensible" a rayos X en el rango de 10--80 Kev. y desde luego debe tener su mayor eficiencia en este rango de energías. Los detectores más usados son en orden de importancia como siguen: detector de estado sólido de Si-Li que tiene alta resolución pero baja eficiencia; detector proporcional que tiene resolución y eficiencia intermedia y el detector de Ioduro de sodio cuya eficiencia es la más alta pero tiene la peor resolución.

Fuente de Alto Voltaje. De los detectores anteriores, el que tiene mayores exigencias para la fuente de alto voltaje es el detector proporcional, pero actualmente las fuentes comerciales son relativamente baratas y llenan todos los requisitos, -- por lo que no representan ningún problema.

En cuanto a las demás partes del espectrómetro podemos decir que es necesario que cubran ciertos requisitos de estabilidad y rapidez; la estabilidad se requiere ya que muy a menudo se necesitan tiempos largos para obtener un espectro y la rapidez es necesaria para poder utilizar fuentes intensas y lograr altas razones de conteo.

En el caso particular del equipo usado en éste trabajo se escogió electrónica ORTEC, para tener un sistema homogéneo, incluyendo el multicanal cuya inestabilidad y error es bastante menor de lo requerido.

Driver. El driver lo describe Pedro Castro (5) y tiene un error menor del 2% en cuanto a linealidad y estabilidad, la señal de sincronía viene del MCA.

Transductor. El transductor usado es un motor de doble-bobina marca "Nuclear Science & Engineering Corporation".

Fuente Radioactiva. Aunque es posible producir fuentes-radioactivas de  $\text{Co}^{57}$  se usa una comercial marca Marshaw de 10-mCi. pero que actualmente tiene varias vidas medias transcurridas lo que la hace de 0.5 mCi.

Una vez que se procesa la información en el MCA es necesario obtener esta en forma de datos, ya sea en lista, cinta - perforada o magnética, en gráfica o directamente pasarla a la-computadora.

d) Ejemplos de aplicación con distintos parámetros.

Los principales parámetros que pueden observarse en la-espectroscopía Mössbauer son: los corrimientos isoméricos o -- desplazamientos químicos, el desdoblamiento cuadrupolar, las - interacciones magnéticas hiperfinas o efecto Zeeman nuclear, - el ancho de línea Gamma y el porcentaje de absorción o fracción Mössbauer.

Estos parámetros y su dependencia con la temperatura -- aportan una gran cantidad de información de importancia química.

Corrimiento isomérico. Este efecto se produce porque --

el núcleo tiene un volúmen finito que se altera al pasar del -- estado excitado al estado fundamental, la densidad de carga del núcleo varia como resultado de la transición Gamma y con ella -- la interacción coulombiana entre la carga positiva y la densi-- dad de electrones "s" en el núcleo.

Resulta que la diferencia entre los niveles de energía -- nucleares (y por lo tanto la energía del rayo Gamma) depende -- estrechamente de la variación de la densidad de electrones "s"-- en el núcleo y cualquier cambio en esta densidad se manifestará a su vez como un corrimiento en la posición de la línea de resonancia.

Por lo tanto la espectroscopía Mössbauer proporciona un medio sensible de observar variaciones de la densidad de elec-- trones "s" en el núcleo y como tal densidad varía a su vez se-- gún sean los enlaces, también estos pueden ser estudiados.

En el corrimiento isomérico influyen cuatro factores -- principales que son: (2)

a) El estado de oxidación, o valencia del elemento, an-- tes esto era a menudo muy difícil de determinar en los sistemas cristalinos, sobre todo cuando era necesario distinguir entre -- dos valencias distintas por un lado, o una valencia promedio -- o intermedia por el otro. Con la espectroscopía Mössbauer se ha demostrado que el azul de Prusia (formado a partir de una sal-

férrica y un ferrocianuro); es idéntico al azul de Turnbull -- (formado con sal ferrosa y ferrocianuro); ambos son ferrocianuro férrico donde pueden identificarse el  $\text{Fe}^{3+}$  de espín alto y el  $\text{Fe}^{2+}$  con espín bajo, como se puede ver en las figuras 5 y 6 (4)

b) Los efectos de covalencia y los efectos de blindaje de un conjunto de electrones sobre otro. En un átomo cada electrón está distribuido sobre una región definida del volumen -- atómico y su interacción coulombiana con el núcleo resulta influida por su participación en el enlace químico así como por la distribución electrónica y los efectos de protección de todos los demás electrones en el átomo.

La densidad de electrones "s" en el núcleo de un átomo de europio se altera cuando se añade un electrón 4f al pasar -- del estado európico ( $4f^6$ ) al europoso ( $4f^7$ ). Análogamente la -- sucesiva pérdida de electrones "d" al pasar de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y -- luego a  $\text{Fe}^{4+}$  influye en la densidad de electrones "s" del núcleo de hierro y por lo tanto en el desplazamiento químico.

c) El poder sustractor de electrones que tienen los grupos sustituyentes electronegativos altera claramente la densidad de electrones en el átomo central y el corrimiento isométrico Mössbauer dá una medida numérica de este efecto.

d) El problema de átomos de metales en complejos de coordinación que ceden algo de su densidad de electrones por retro-

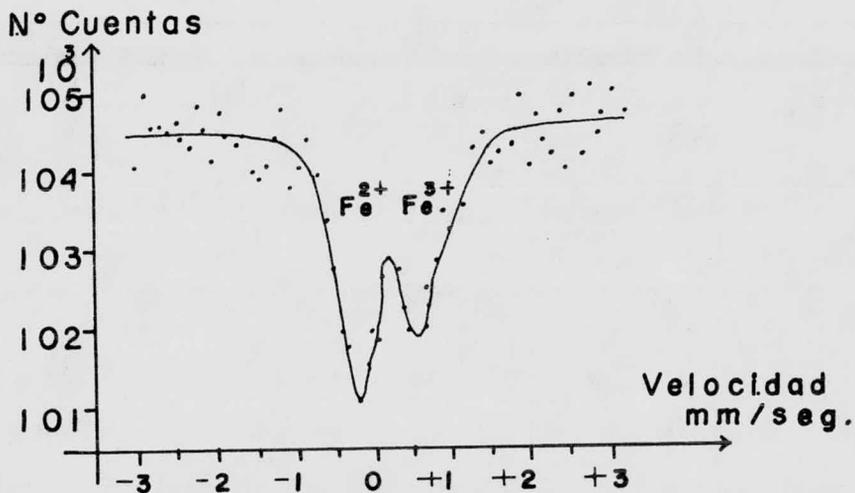


Figura-5 Espectro Mössbauer de Azul de Prusia

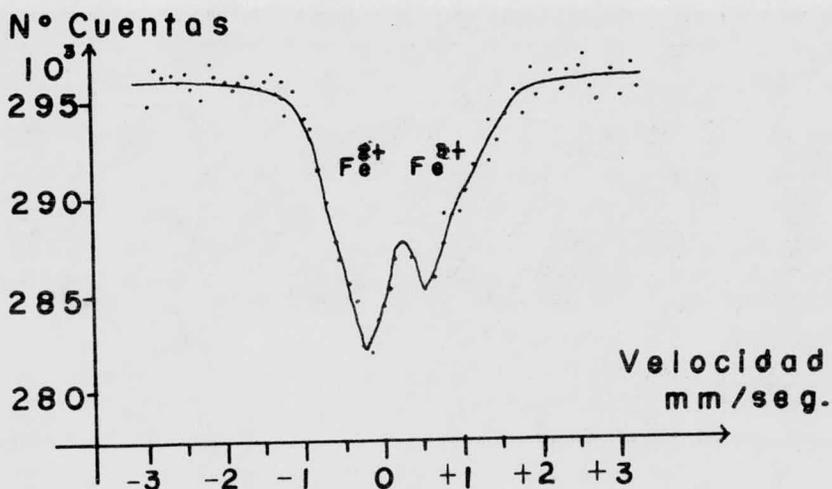


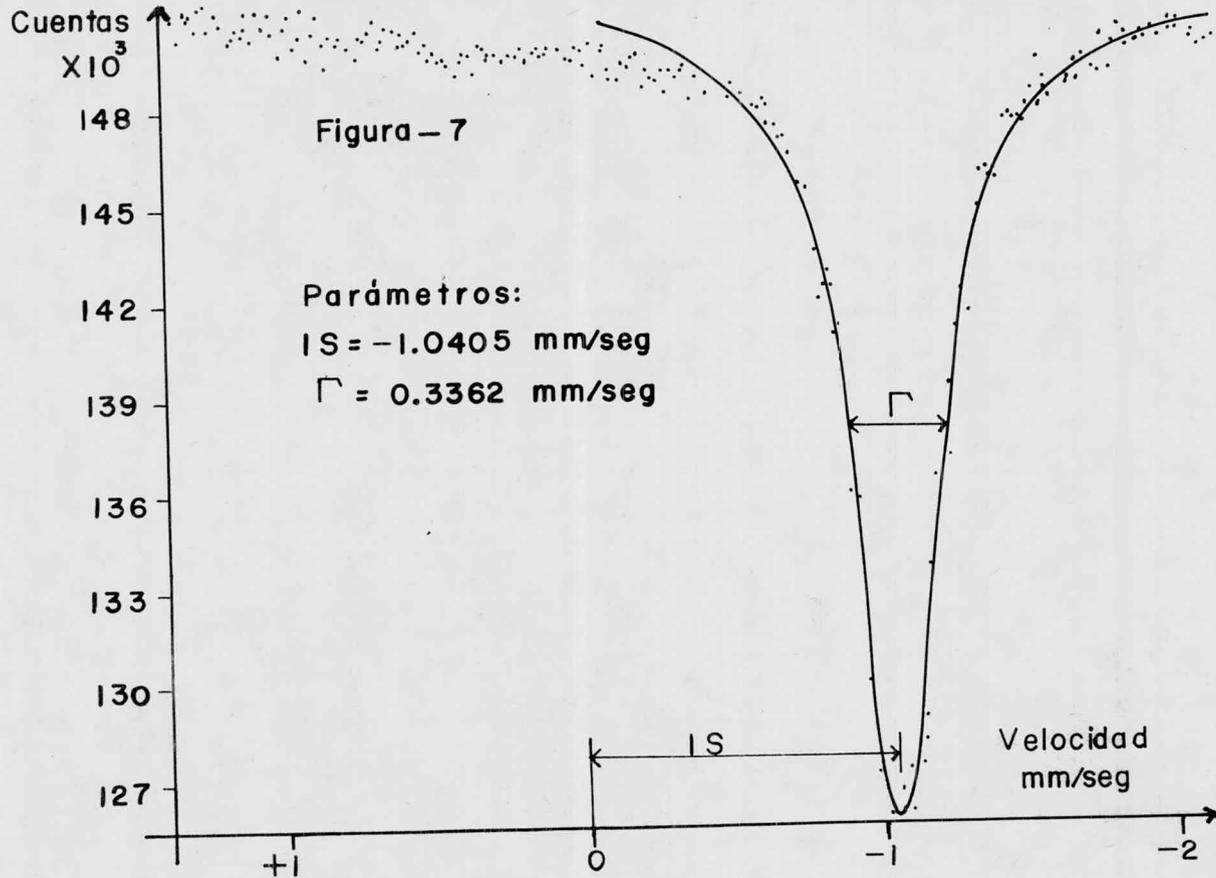
Figura-6 Espectro Mossbauer de Azul de Turnbull

donación a sus ligandos se ha encontrado por ejemplo; que los estados fundamentales de oxidación en complejos de coordinación no reflejan la densidad real de electrones en el átomo central, que es el caso de la reducción del ferricianuro a ferrocianuro en el que se añade un electrón a los orbitales del hierro, cambiando el complejo de paramagnético a diamagnético y a su vez al átomo de hierro desplaza parte de su densidad electrónica (del orden de un electrón) sobre los seis ligandos de cianuro y la densidad electrónica en el hierro es casi la misma en ambos complejos, por lo que lo de ferri y ferro no queda bien establecido.

Por lo tanto el efecto Mössbauer puede decir qué proporción de electrón-reductor está en el átomo central de un complejo y cuál sobre los orbitales de los ligandos, para corroborarlo antes dicho se muestra un espectro (Figura 7) de ferrato de potasio donde se indica el corrimiento isomérico con respecto al eje de velocidad.

Desdoblamiento Cuadrupolar. El desdoblamiento cuadrupolar se debe a que la distribución de la carga positiva en el núcleo no tiene simetría esférica y por lo tanto cualquier estado nuclear con número cuántico de espín  $I > 1/2$  tiene una distribución no esférica de carga que se caracteriza por un momento cuadrupolar, dando lugar en el caso más sencillo a dos energías

# Espectro Mössbauer de Ferrato de Potasio



de transición posibles, como se muestra en la figura 8. Como ejemplo de desdoblamiento cuadrupolar se muestra un espectro de ferrito de potasio, donde se puede apreciar también el corrimiento isomérico y el ancho natural de línea  $\Gamma$ . Figura 9.

Por lo tanto, se puede utilizar un núcleo Mössbauer como indicador para tener información a cerca de las simetrías locales y los gradientes de campo dentro de un cristal.

Las interacciones cuadrupolares proporcionan también información sobre el desequilibrio de los electrones (p) y (d) en los compuestos químicos y pueden a menudo utilizarse como diagnóstico en estudios de estructuras moleculares.

Una aplicación bastante distinta del desdoblamiento cuadrupolar es la detección de pequeñas desviaciones respecto a la simetría ideal y la determinación de la energía de separación entre diversos estados orbitales. Esto puede hacerse estudiando la dependencia de las interacciones cuadrupolares con la temperatura y deducir por ello los cambios inducidos térmicamente en la población de electrones en los diversos orbitales que dan lugar al gradiente de campo eléctrico.

Interacciones Magnéticas Hiperfinas. Las interacciones magnéticas hiperfinas o efecto Zeeman Nuclear se lleva a cabo cuando se coloca en un campo magnético un núcleo con número cuántico de espín  $I$  y por lo tanto su nivel de energía se divide en  $2I + 1$  niveles para los niveles  $3/2$  y  $1/2$  del  $\text{Fe}^{57}$ .

Figura- 8

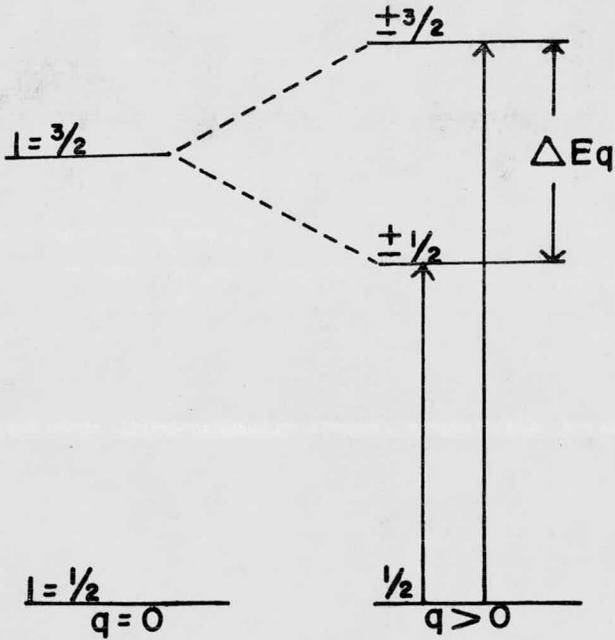
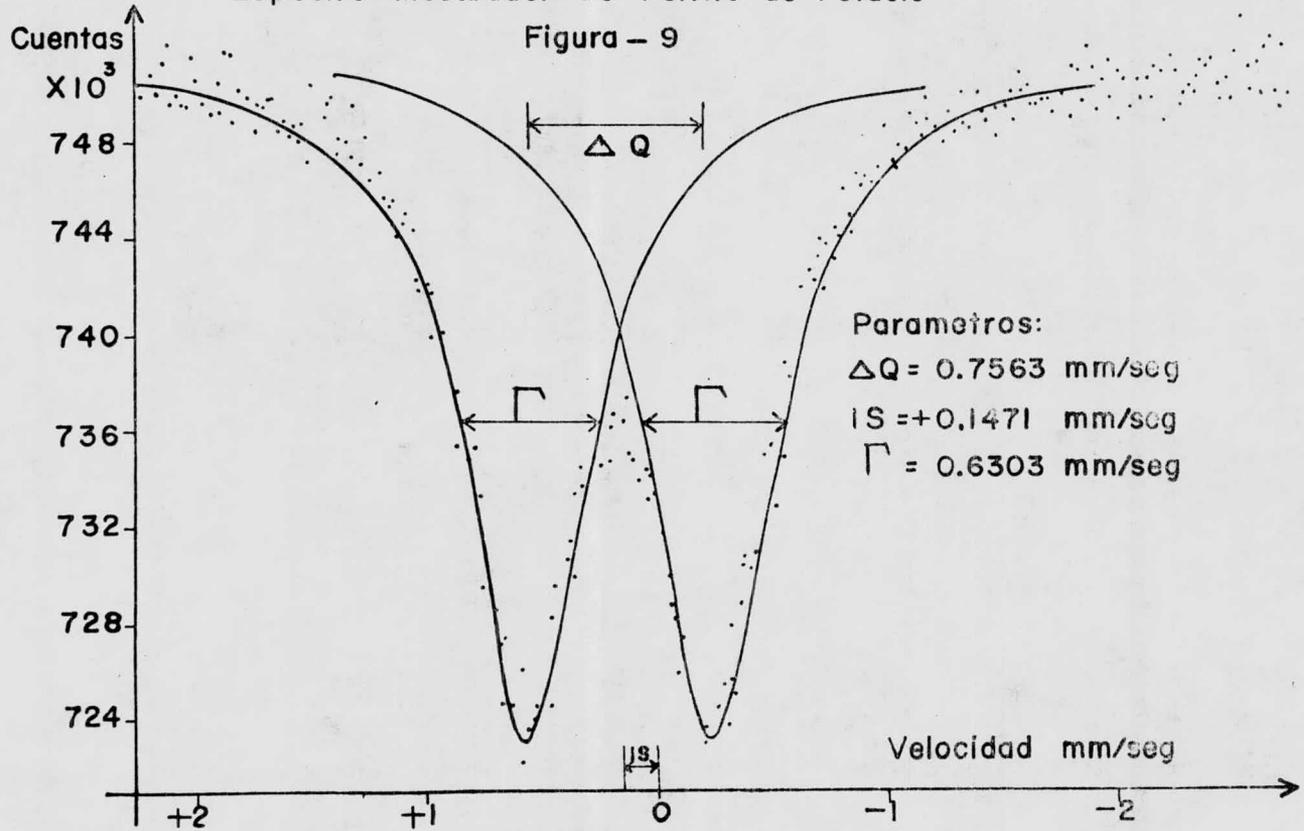


Diagrama de niveles de energía nuclear mostrando el efecto de interacciones - cuadrupolares en el caso de un núcleo con un espín en estado fundamental de  $1/2$  y un estado excitado de  $3/2$ .

# Espectro Mössbauer de Ferrito de Potasio

Figura - 9



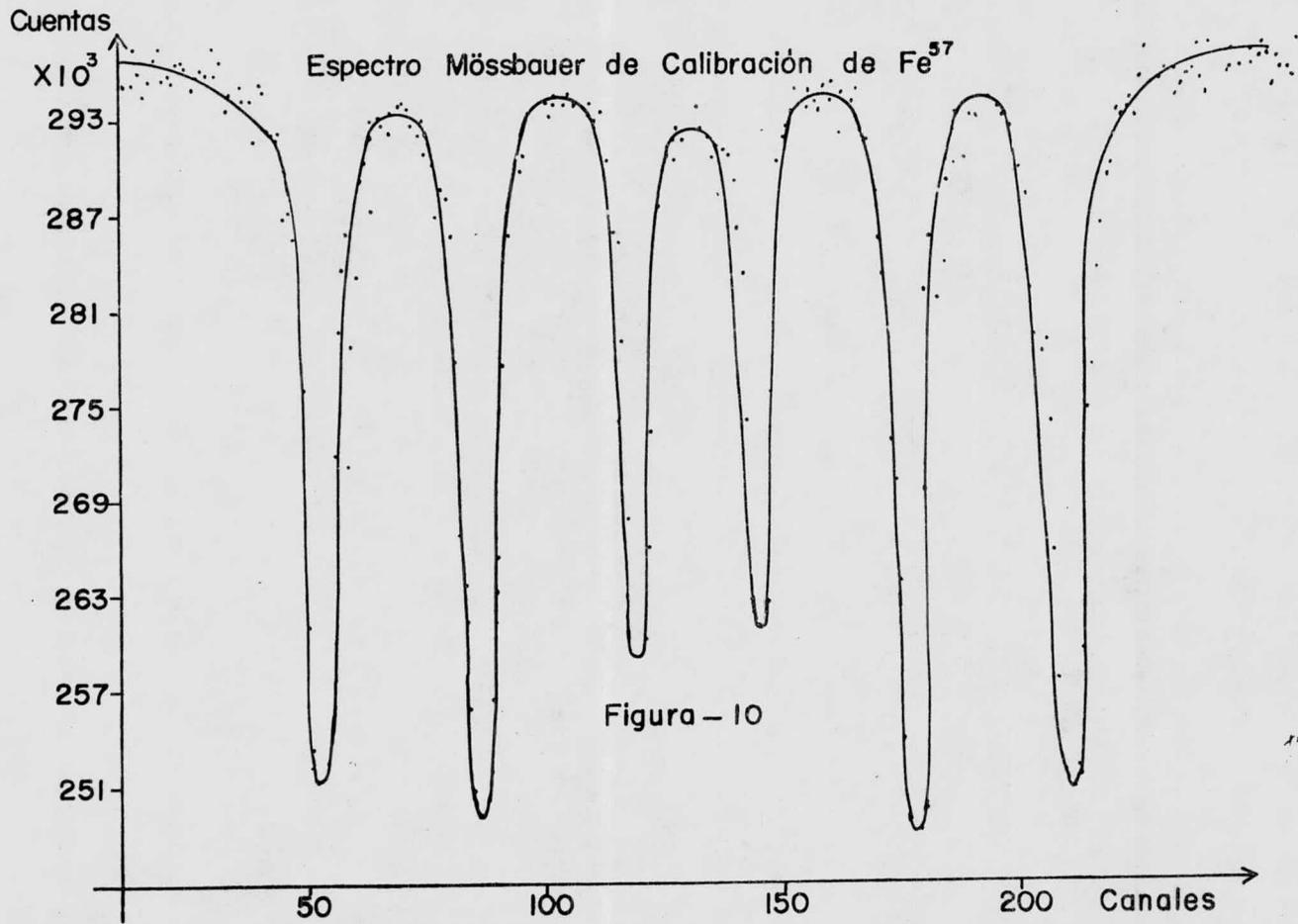
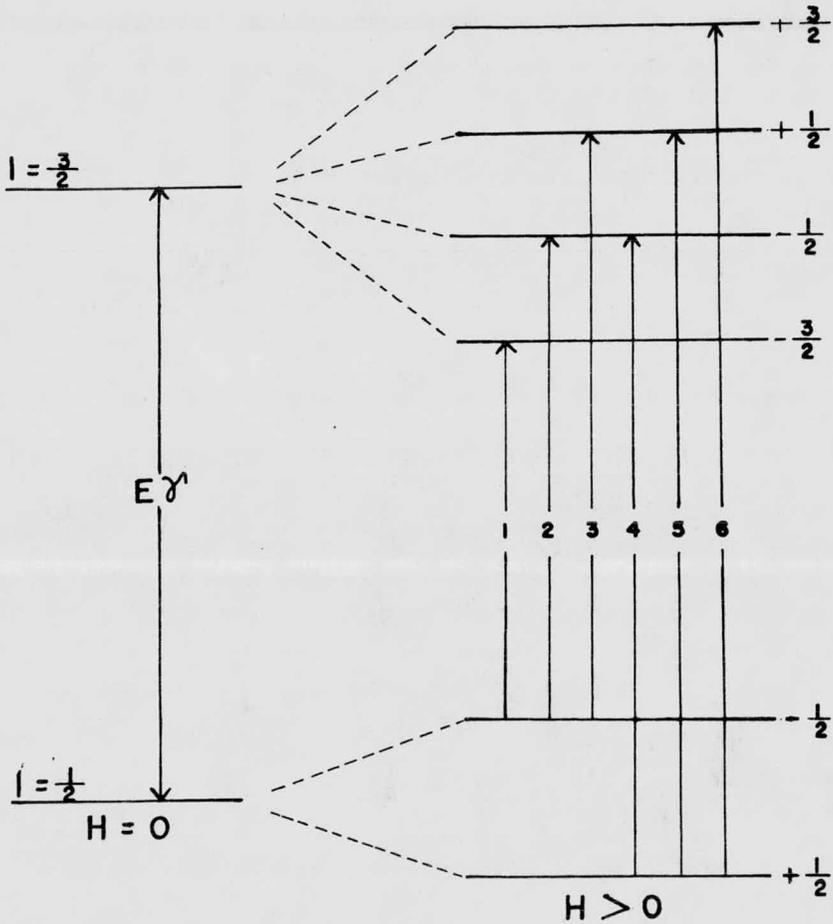


Figura - 11



División hiperfina de los niveles de energía nuclear en un campo magnético  $H$ .

Esto sucede porque el campo magnético intrínseco de un cristal paramagnético o ferromagnético dividirá las líneas en varios componenetes, cuyo número dependerá de los espines de los núcleos en sus estados superiores y fundamental. La separación es proporcional al campo en el núcleo y también depende de los espines y momentos magnéticos de aquellos estados.

Para el  $\text{Fe}^{57}$  el estado superior se desdobra en cuatro estados que difieren poco en energía y el estado fundamental se desdobra en dos, de modo que las líneas de emisión y de absorción se dividen cada una en seis componentes.

La separación de los niveles es directamente proporcional al campo magnético  $H$  en el núcleo y la espectroscopía Mössbauer proporciona un medio para medir la magnitud y sentido de éste campo. (1,2).

En la figura 10 se muestra un espectro Mössbauer de calibración de  $\text{Fe}^{57}$  con seis picos, en la figura 11 se muestran las transiciones permitidas en el efecto Zeeman nuclear.

Ancho de línea Gamma ( $\Gamma$ ). La función Gamma se define como el ancho de línea a la mitad de su altura y es llamada "ancho natural de la línea de emisión", éste ancho está relacionado con la vida media por medio del principio de incertidumbre de Heisenberg que expresa:

$$h = t_{1/2} \Gamma$$

donde:

$\Gamma$  = Ancho natural de la línea de emisión

$h$  = Constante de Planck

$t_{1/2}$  = Vida media

Si el estado excitado puede decaer de diferentes maneras, el ancho de línea total es la suma de todos los anchos de línea-parciales:

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i$$

cuando el número de tipos de decaimiento se incrementa, la vida-media del estado excitado decae. En la figura 12 se muestra una curva Lorentziana del espectro de radiación Gamma mostrando su ancho natural de línea.

Fracción Mössbauer o Por Ciento de Absorción. La fracción Mössbauer es un parámetro dinámico de la resonancia Gamma que -- depende del movimiento de los núcleos, nos da la probabilidad de que la transición ocurra en la emisión y absorción del cuanto o rayo Gamma. Dicha probabilidad esta representada por el área marcada en la figura 2 y la ecuación que la representa es la siguiente: (3)

$$f = 1 - E_r / h\nu$$

donde:

$f$  = Fracción Mössbauer

$E_r$  = Energía de retroceso

$h$  = Constante de Planck

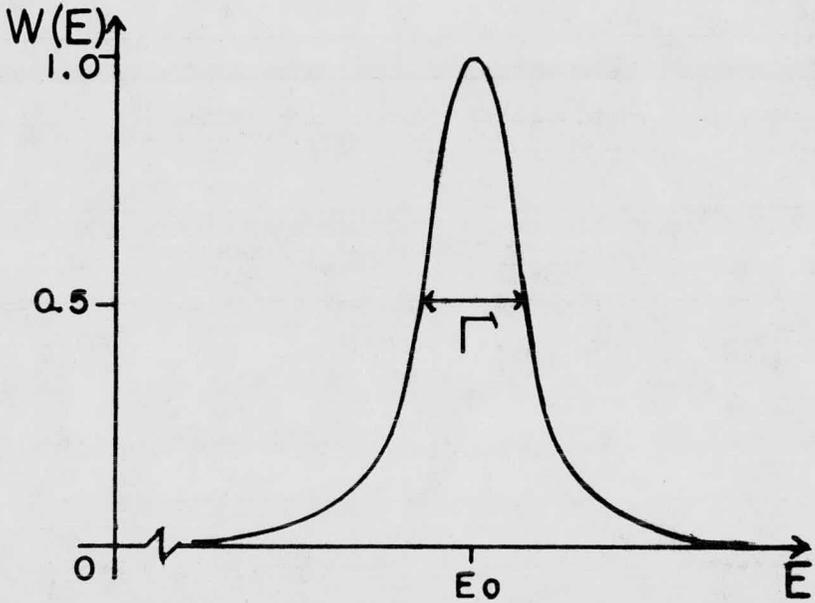


Figura-12 Curva Lorentziana del espectro de radiación gamma mostrando su ancho natural de línea  $\Gamma$

w = Frecuencia

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

- 1.- Moon P. B. & Connor D.A. *Endeaeour*, 23, 131, 1964.
- 2.- Grenwod, N.N. *Chemy. Brit.* 3, 56, 1967.
- 3.- Werthein, G.K. *Academic Press, Londres*, 1964.
- 4.- Tesis Profesional Arturo Jiménez R. Efecto MÖssbauer y Aplicaciones a la Química Analítica. Facultad de Ciencias 1976.
- 5.- Pedro Castro V. XVII Congreso Nacional de Investigación en Física. Voletín 4 de la Sociedad Mexicana de Física. 156, 1974.
- 6.- R. H Herber *Journal of Chemical Education*, vol. 42, 4, 1965.

## C A P I T U L O II

### PREPARACION Y PURIFICACION DEL FERRATO DE POTASIO

- a) Introduccion. Métodos de obtención
- b) Método experimental
  - 1) Obtención de Hipoclorito de Sodio
  - 2) Obtención de ferrato de sodio
  - 3) Obtención de ferrato de potasio
  - 4) Purificación de ferrato de potasio
- c) Cálculos y rendimientos

#### a) Introduccion:

Los ferratos  $\text{Fe(VI)O}_4\text{M}_2(1)$  son compuestos en los cuales el hierro trabaja como hexavalente, son oxidantes más energéticos que el permanganato de potasio y algunos son descompuestos por el agua. La mayoría se descomponen por la acción de todos los ácidos, aún por el carbónico. (7)

El ferrato de potasio es la materia prima para la preparación de otros ferratos, éste se presenta como cristales brillantes de color violeta muy oscuro, casi negro, que solo son estables cuando están perfectamente secos; es bastante soluble en el agua. Cuando el ferrato de potasio se encuentra en solución concentrada se descompone fácilmente y dicha descomposición se incrementa con la temperatura, en cambio en soluciones diluidas es mucho más estable. La presencia de los iones  $\text{Cl}^-$  o  $\text{FeO(OH)}$  aceleran su descomposición. (8)

Métodos de obtención del ferrato de potasio. Para obtener el ferrato de potasio se pueden usar tres métodos que son los siguientes:

- 1.- Por vía seca.
- 2.- Por vía electrolítica.
- 3.- Por vía húmeda.

A continuación se describe brevemente cada uno de ellos.

1.- Por vía seca. Este método consiste en fundir limaduras de hierro con nitrato de potasio para que en la reacción se forme el ferrato de potasio. La reacción es la siguiente:



Se pesan 10 gramos de hierro en polvo triturándose finamente en un mortero, después se agregan 5 gramos de nitrato de potasio moliendo ambos en el mortero hasta que la mezcla sea homogénea. Esta mezcla se pasa a un matraz y se calienta con flama pequeña hasta que la reacción se lleve a cabo completamente. El ferrato formado se deja enfriar y después se extrae con agua helada, el rendimiento que se obtiene es muy bajo alrededor del 10%. (9)

2.- Por vía electrolítica. La electrólisis se efectúa en un vaso cilíndrico (de 95 mm. de diámetro interior y 100 mm. de altura) en el centro del cual se fija un vaso poroso (de 50

mm. de diámetro y 80mm. de altura) con ayuda de un corcho de forma anular e impregnado de parafina de manera que toque el fondo, como ánodo se utiliza una tira de lámina de transformador (de 27 X 3.7 cm. lo que corresponde a una superficie de 100 cm. cuadrados por cada lado; con 0.3% de manganeso) - adosada a la pared del recipiente exterior, en el diafragma se introduce el cátodo, constituido por una tela metálica de hierro enrollada en forma de cilindro. El ánodo cuelga de un grueso alambre de hierro soldado que atravieza el corcho y está rodeado de un tubo de vidrio que se cierra herméticamente con piceína. Por otros agujeros del corcho pasan un -- termómetro, un tubo de seguridad de Welter con disolución -- de potasa al 3% y un tubo corto y ancho de 7 mm de diámetro para la toma de muestras.

El cátodo y el ánodo se limpian con ácido clorhídrico (1:1) poco antes de iniciar la operación y se lavan después con agua. A continuación se carga el vaso con 200 ml de una solución recién preparada de hidróxido de sodio al 40% en peso enfriada a 25-28°C y se colocan 60 ml de ésta misma solución en el diafragma, se monta el aparato y se enfría exte--riormente con agua helada. Primero se conecta como cátodo el electrodo que después actuará de ánodo y se electroliza durante 3 ó 5 minutos a 110 volts con corriente directa con una - resistencia de unos 30 ohms y una corriente de unos 3.5 am--

pers. Efectuada esta operación, se cambian los polos y se electroliza durante 4 horas a 4.5 ampers (5.8 volts) teniendo cuidado de que la temperatura del espacio anódico no sea mayor -- de 35°C.

Después de interrumpir el paso de corriente se separan las pequeñas cantidades de hidróxido férrico existentes en el anolito, por centrifugación o por filtración rápida a la trompa con un embudo de placa filtrante; se enfría a 10°C, se añaden 75 gramos de potasa (en lentejas) con enfriamiento contínuo y agitación vigorosa, se deja en reposo a 0°C durante una hora para completar la reacción.

El ferrato de potasio que se separa se filtra rápidamente en un filtro; se lava en seguida con metanol absoluto enfriando con hielo y se seca al vacío sobre pentóxido de fósforo. A las cuatro horas de electrólisis el anolito es aproximadamente 0.15 M en ferrato (VI), de él se obtienen así unos 5 - gramos de ferrato de potasio de más del 95% de pureza además - de 0.1% de manganeso. Contiene principalmente como impureza -- carbonato y componentes del diafragma utilizado, que muy probablemente pudieran ser evitadas si se utilizaran diafragmas - de politetrafluoretileno o materiales análogos. El rendimiento es de un 25%. (10)

3.- Por vía húmeda. Es el método utilizado en este trabajo es una combinación del método de Schreyer y del método de

Hrostowski-Scott, los cuales se describen brevemente a continuación.

Método de Schreyer. Involucra la oxidación de hidróxido férrico suspendido en una solución de hidróxido de potasio 8 M mediante el burbujeo de gas cloro a través de la mencionada -- solución, lo cual es mantenido a una temperatura de 50-55°C. - Este método fué laborioso y dió bajos rendimientos. (11)

Métodos de Hrostowski-Scott. Ellos reportan la preparación de ferrato de potasio de 96.9% de pureza por un método -- análogo al anterior, excepto que ellos utilizan hipoclorito -- de sodio como agente oxidante y precipitan el ferrato de potasio de la solución de ferrato de sodio por adición de hidróxido de potasio sólido hasta saturar. El rendimiento que reportan es del 10 al 15% del calculado. (12)

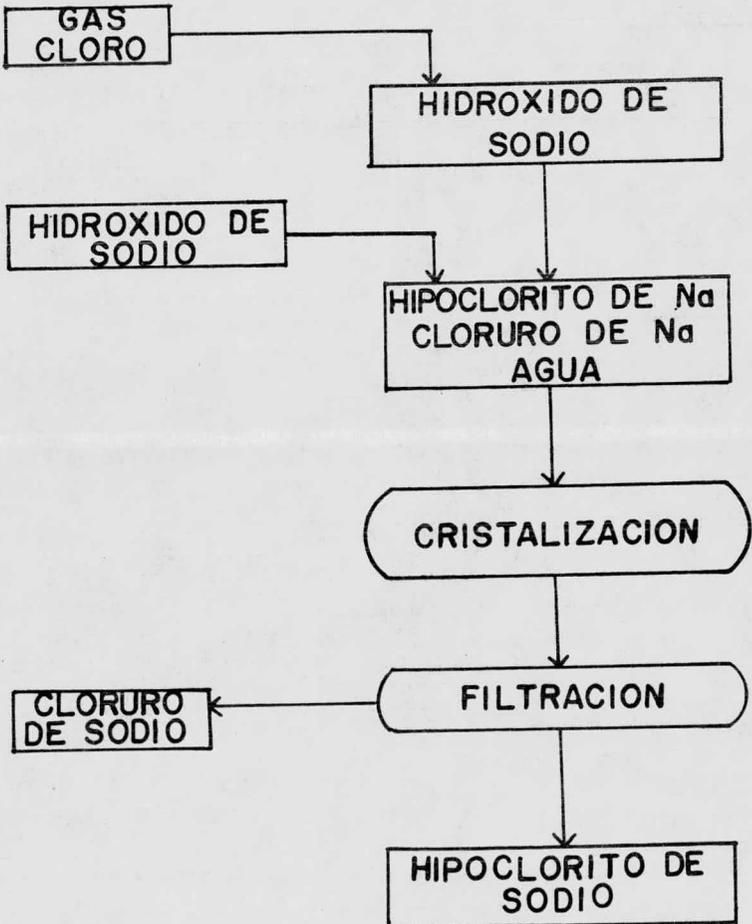
b) Método experimental.

Como se mencionó anteriormente es una combinación, al -- realizarse en el laboratorio hubo de separarse en cuatro etapas que son:

- 1).- Obtención de hipoclorito de sodio. Figura 13.
  - 2).- Obtención de ferrato de sodio. Figura 14.
  - 3).- Obtención de ferrato de potasio. Figura 15.
  - 4).- Purificación de ferrato de potasio. Figura 16.
- 
- 1).- Obtención de hipoclorito de sodio.

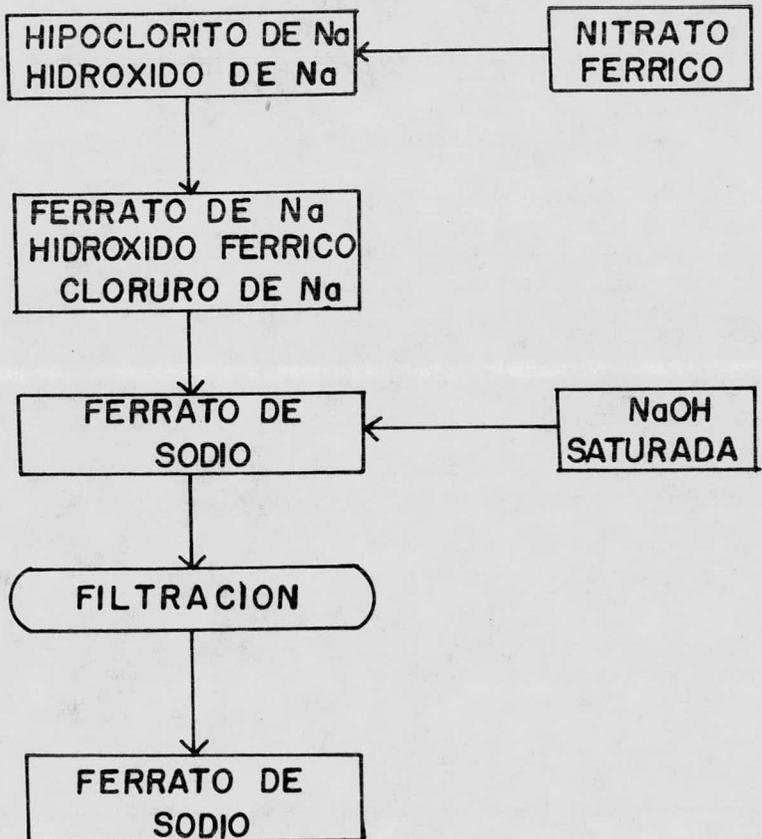
# OBTENCION DE HIPOCLORITO DE SODIO

Figura-13



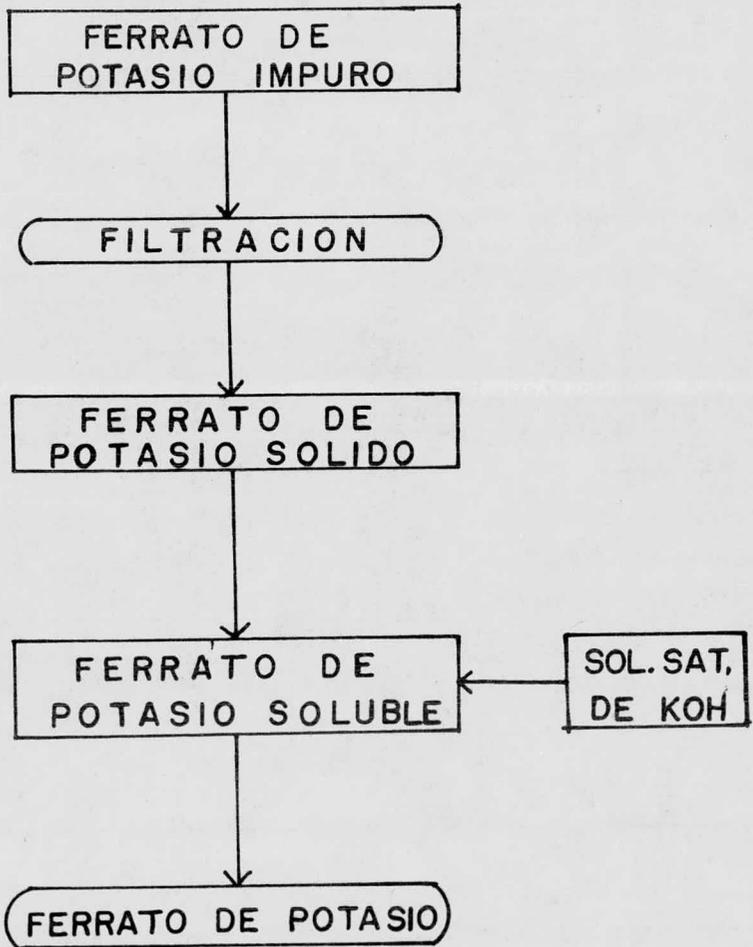
# OBTENCION DE FERRATO DE SODIO

Figura-14



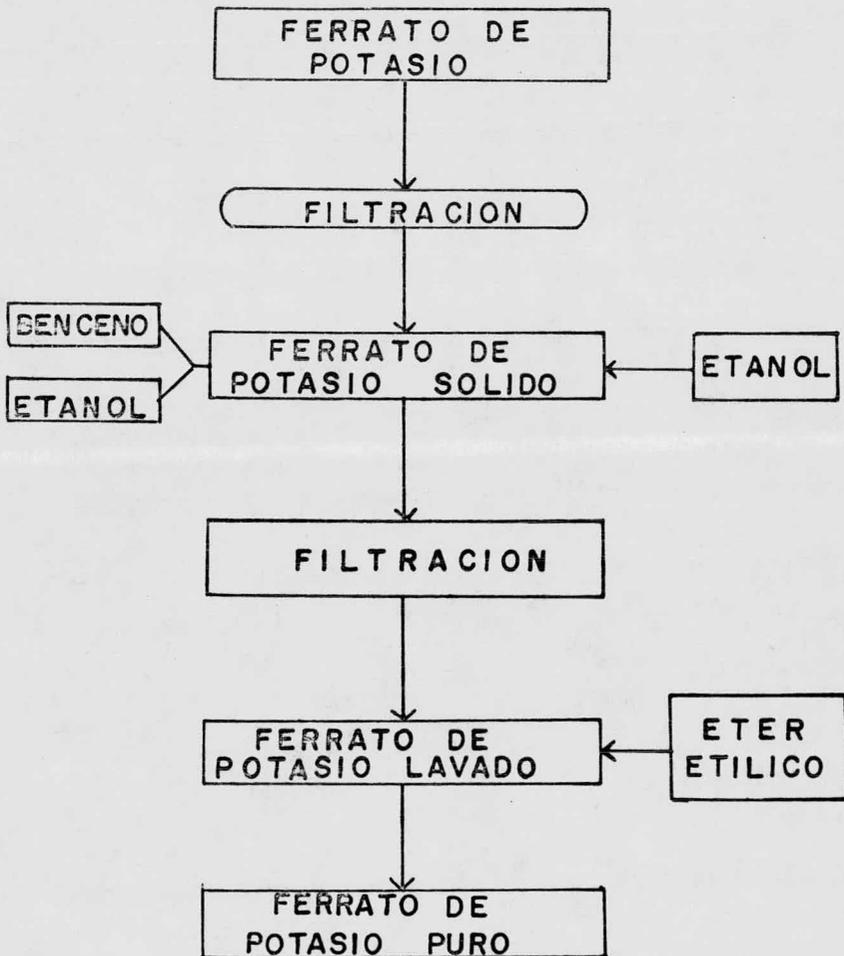
# OBTENCION DEL FERRATO DE POTASIO

Figura-15



# PURIFICACION DEL FERRATO DE POTASIO

Figura-16



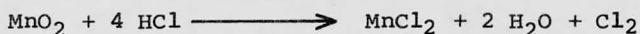
Para obtener el hipoclorito de sodio fué necesario primero obtener gas cloro, mediante el método de Scheele que consiste en la oxidación del ácido clorhídrico con dióxido de manganeso. La reacción se lleva a cabo en un matraz de bola de fondo plano de un litro de capacidad que está provisto de un tapón de hule que tiene dos perforaciones, en una de ellas va un embudo de adición de 125 ml. en el cual se pone el ácido clorhídrico y el otro orificio tiene un tubo de vidrio por el cual se desprende el cloro. En el matraz se pone el dióxido de manganeso (81.45 gramos) y en el embudo el ácido clorhídrico (115 ml.) el tapón se sella perfectamente para que no haya fugas y se deja caer el ácido sobre el dióxido de manganeso. De inmediato empiezan a reaccionar para producir gas cloro según lo indica la siguiente reacción:



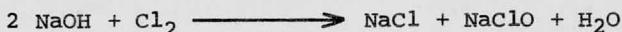
Para que se lleve a cabo completamente la reacción el matraz se calienta con una parrilla eléctrica y el  $\text{MnCl}_3$  se descompone para formar cloro:



Las dos reacciones suceden simultáneamente y muestran la reacción global siguiente: (13)



La cantidad de ácido clorhídrico y de dióxido de manganeso se toman en función de la cantidad de cloro requerida para la preparación de hipoclorito de sodio según la siguiente reacción:



Para saber la cantidad necesaria de cloro se tomó como base la cantidad de hidróxido de sodio que menciona la técnica experimental y que es de 30 gramos. Por la estequiometría de la reacción se tiene que la cantidad de cloro es de 26.5 gramos y para obtener ésta cantidad de cloro estequiométricamente --- se obtiene la cantidad de ácido clorhídrico (45.9ml.) y de --- dióxido de manganeso (32.58 gramos).

El cálculo del cloro es teórico y como la reacción no se efectúa a un 100% y además parte del cloro se pierde al lavarlo con agua (la solubilidad del cloro es de 9.7 gramos por cada 100 ml de agua) es necesario poner un exceso de dióxido de manganeso y de ácido clorhídrico, a continuación se muestra una tabla en la cual se indica la cantidad teórica y la experimental de ácido clorhídrico y de dióxido de manganeso necesaria: (8)

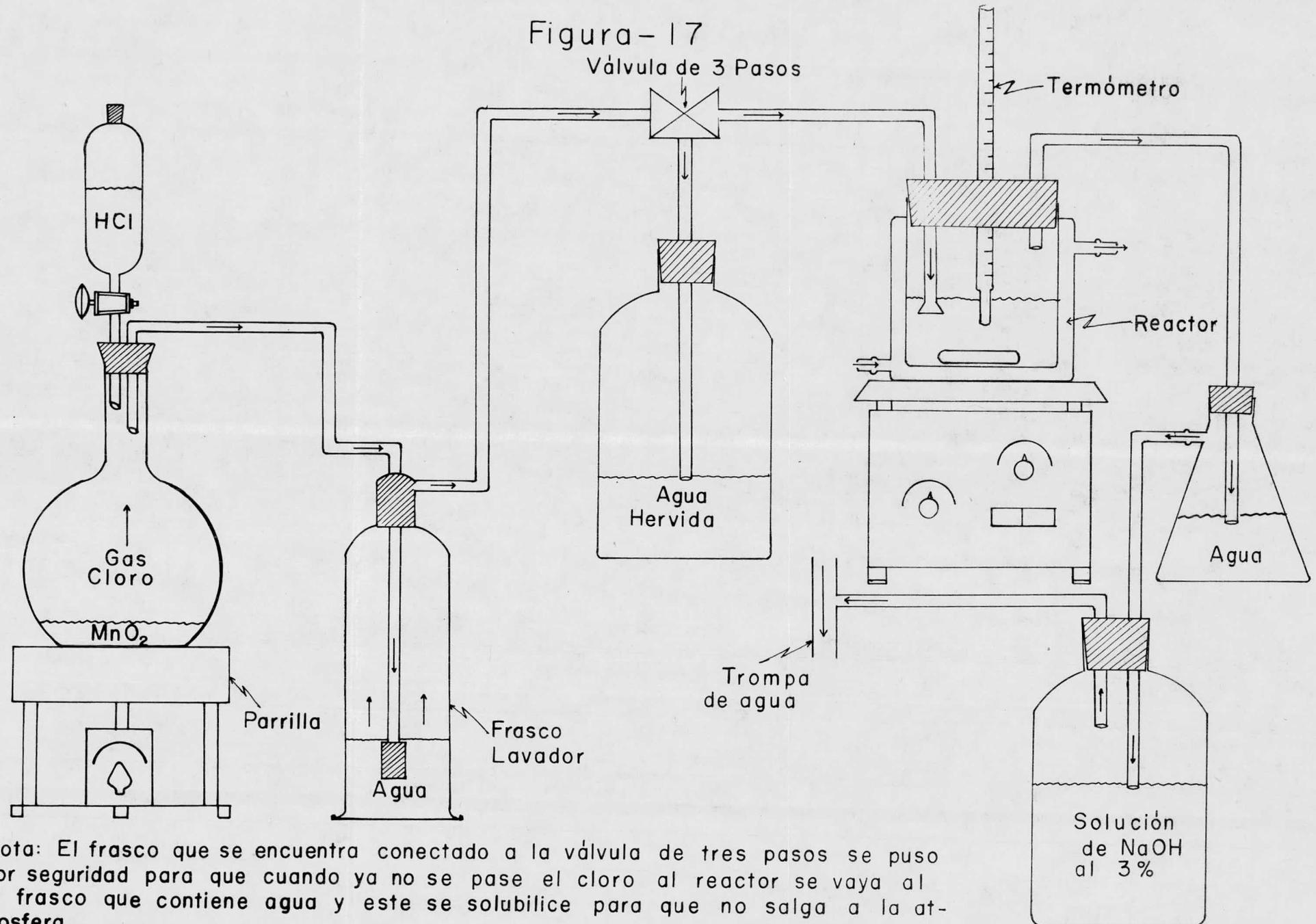
|              | HCl (ml) | MnO <sub>2</sub> (gr) |
|--------------|----------|-----------------------|
| Teórico      | 45.9     | 32.58                 |
| Experimental | 115      | 81.45                 |

De los datos anteriores se observa que hay que poner -- un exceso de 125% para que se efectúe satisfactoriamente la -- reacción. Una vez que se obtiene el cloro, éste se hace pasar -- antes de entrar al reactor, por un frasco lavador que contiene agua, con el fin de eliminar el ácido clorhídrico que pudiera haberse arrastrado.

Ya que se tiene el cloro se procede hacer el hipoclorito de sodio, para lo cual se disuelven 30 gramos de hidróxido de sodio en 75 ml de agua libre de materia orgánica y libre de CO<sub>2</sub>, ya que se ha disuelto completamente se pesa la solución -- y posteriormente se pasa a un reactor que tiene chaqueta de -- enfriamiento. La solución se enfría a 15°C y se agita constantemente, una vez que se tiene la solución fría por medio de un tubo se le hace burbujear el cloro obtenido con ayuda de un pequeño vacío que se hace en el reactor por medio de una trompa de agua (Figura 17).

La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 18-20° C con agitación constante, cuando se cree que la reacción se -- ha llevado a cabo, se detiene y pesa el contenido del reactor -- y si el aumento que ha sufrido la solución de hidróxido de sodio es de 20 gramos la reacción ya se ha llevado a cabo. En ca-

# EQUIPO UTILIZADO PARA LA OBTENCION DE HIPOCLORITO DE SODIO



Nota: El frasco que se encuentra conectado a la válvula de tres pasos se puso por seguridad para que cuando ya no se pase el cloro al reactor se vaya al frasco que contiene agua y este se solubilice para que no salga a la atmosfera.

so contrario se vuelve a poner en el reactor y se continúa burbujeando cloro hasta que el aumento de peso sea de 20 gramos.- El aumento de 20 gramos corresponde a un 80% de cloro necesario para la saturación total, la reacción se lleva a cabo en una hora aproximadamente. (14)

El equipo utilizado para la obtención del hipoclorito de sodio debe estar perfectamente cerrado para evitar que entre aire al sistema o que el cloro se escape, si hubiera alguna fuga el vacío no sería efectivo y el aire que entra como tiene  $\text{CO}_2$  y otros reductores descomponen al hipoclorito ya que este es muy oxidante.

El contenido del reactor se transfiere a un vaso de precipitados de 500 ml y se tapa bien para que no entre aire o cualquier tipo de reductores, se introduce en el vaso un termómetro para poder controlar la temperatura y se mantiene con agitación constante. En seguida se le agregan lentamente 70 gramos de hidróxido de sodio dejando subir la temperatura pero no debe sobrepasar los  $30^\circ\text{C}$ , el tiempo necesario para la adición y la disolución total del hidróxido de sodio es aproximadamente de 2 horas.

Una vez que ha transcurrido este tiempo se deja de agitar, se cubre perfectamente el vaso y el hipoclorito se deja en reposo durante dos horas a  $20^\circ\text{C}$ . Después, se filtra a través de un embudo que tiene una placa filtrante de vidrio de

poro grueso, para eliminar el cloruro de sodio cristalizado.

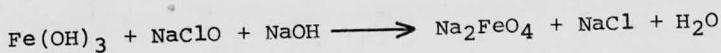
El filtrado es hipoclorito de sodio que está formado -- por cristales incóloros que funden a 18°C en su propia agua -- de cristalización, esta masa fundida se descompone en cloruro- y clorato al elevarse la temperatura.

2).- Obtención de ferrato de sodio.

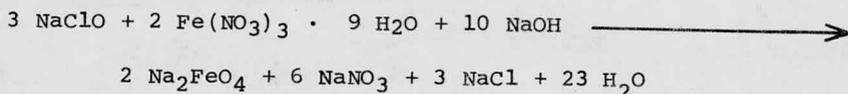
El hipoclorito de sodio obtenido anteriormente se pone en un vaso de precipitado de 600 ml. y se cubre perfectamente, se introduce en el vaso un termómetro para poder controlar la temperatura y se mantiene con agitación constante. Después se le agregan 25 gramos de nitrato férrico poco a poco y mante--- niendo la temperatura entre 25 y 30°C, al reaccionar el hi--- dróxido de sodio que hay en la solución de hipoclorito con el nitrato férrico se forma hidróxido férrico como lo indica la - siguiente reacción:



Al efectuarse esta reacción la solución se torna café - claro debido a la formación del hidróxido férrico, éste a me-- dida que se forma va reaccionando con el hipoclorito de sodio- y con el hidróxido de sodio presente para formar así el ferra- to de sodio:



Las dos reacciones anteriores se efectúan simultáneamente en una sola que sería:



Al formarse el ferrato de sodio la solución adquiere -- un color morado metálico y ocurre cuando se tiene una temperatura de 24-26°C una vez que se ha terminado de adicionar el nitrato férrico se satura la solución con hidróxido de sodio --- (en lentejas), la cantidad necesaria se calcula de acuerdo a la concentración que se tenga de hidróxido de sodio en la solución, es importante que la saturación sea completa para que la formación del ferrato de sodio se lleve a cabo satisfactoriamente.

La adición del hidróxido de sodio se hace lentamente, -- ya que la reacción es exotérmica y la temperatura se eleva --- rápidamente por lo que el vaso se enfría exteriormente para poder controlar la temperatura a menos de 30°C.

En este paso de la reacción se forma una solución bastante espesa y llega un momento en que la agitación se hace -- muy difícil debido a la formación del ferrato de sodio y a la presencia del hidróxido férrico que no reaccionó.

El tiempo empleado en la adición del nitrato férrico -- y en la saturación es de aproximadamente dos horas, sin embar-

go la agitación se continúa hasta que la temperatura no aumente visiblemente, cuando esto sucede se tiene la seguridad de que todo el hidróxido de sodio ha reaccionado. Es importante que el ferrato de sodio se deje en reposo durante 12 horas (a una temperatura menor de 10°C) para que la formación del ferrato sea completa.

Si el hidróxido de sodio no ha reaccionado completamente se corre el riesgo que durante el reposo reaccione y por lo tanto aumente la temperatura a más de 30°C lo cual traería como consecuencia la descomposición del ferrato de sodio.

El ferrato de sodio formado se tapa perfectamente para que quede aislado de la atmósfera y de los reductores. Una vez transcurrido el tiempo de reposo se filtra el ferrato de sodio para que de ésta forma se elimine el hidróxido férrico que no reaccionó. Es muy importante que en ésta etapa se elimine totalmente el hidróxido férrico ya que éste tiene una consistencia pastosa de grano muy grueso que hace que las filtraciones posteriores sean muy lentas y se corre el riesgo que durante este tiempo de filtración se descomponga el producto.

Después de varias pruebas se encontró que la mejor manera de eliminar casi en su totalidad el hidróxido férrico es primeramente centrifugar el ferrato de sodio durante 30 minutos a 3 000 rpm. Ya transcurrido el tiempo de centrifugación en cada una de las celdas quedan dos capas, la capa inferior que es

sólida y está formada en gran parte por hidróxido férrico aunque tiene también algo de ferrato de sodio. La capa superior es fluida y está formada casi en su totalidad por ferrato de sodio.

Para eliminar el hidróxido férrico de la capa fluida, ésta se pasa a través de un embudo el cual tiene una placa filtrante de vidrio de poro medio con ayuda de vacío, esta filtración es un poco lenta y el filtrado que se obtiene es ferrato de sodio.

Para comprobar que en realidad se tenía ferrato de sodio, se utilizó una forma indirecta de análisis en la cual el ferrato de sodio en solución se redujo a ferrito. Esto se hizo de la siguiente manera: se tomó una muestra de 30 ml de ferrato de sodio en solución y se transfirió a un vaso de precipitados, en seguida se le fué adicionando agua destilada poco a poco y con agitación constante hasta llevarlo a un volumen de 60 ml.

Como el ferrato de sodio se encuentra en solución saturada de hidróxido de sodio, al agregarle el agua la temperatura subió hasta 50°C y esto originó en parte la descomposición del ferrato de sodio. La descomposición también se debió a los reductores del agua (dióxido de carbono) que actúan sobre el ferrato convirtiéndolo a ferrito.

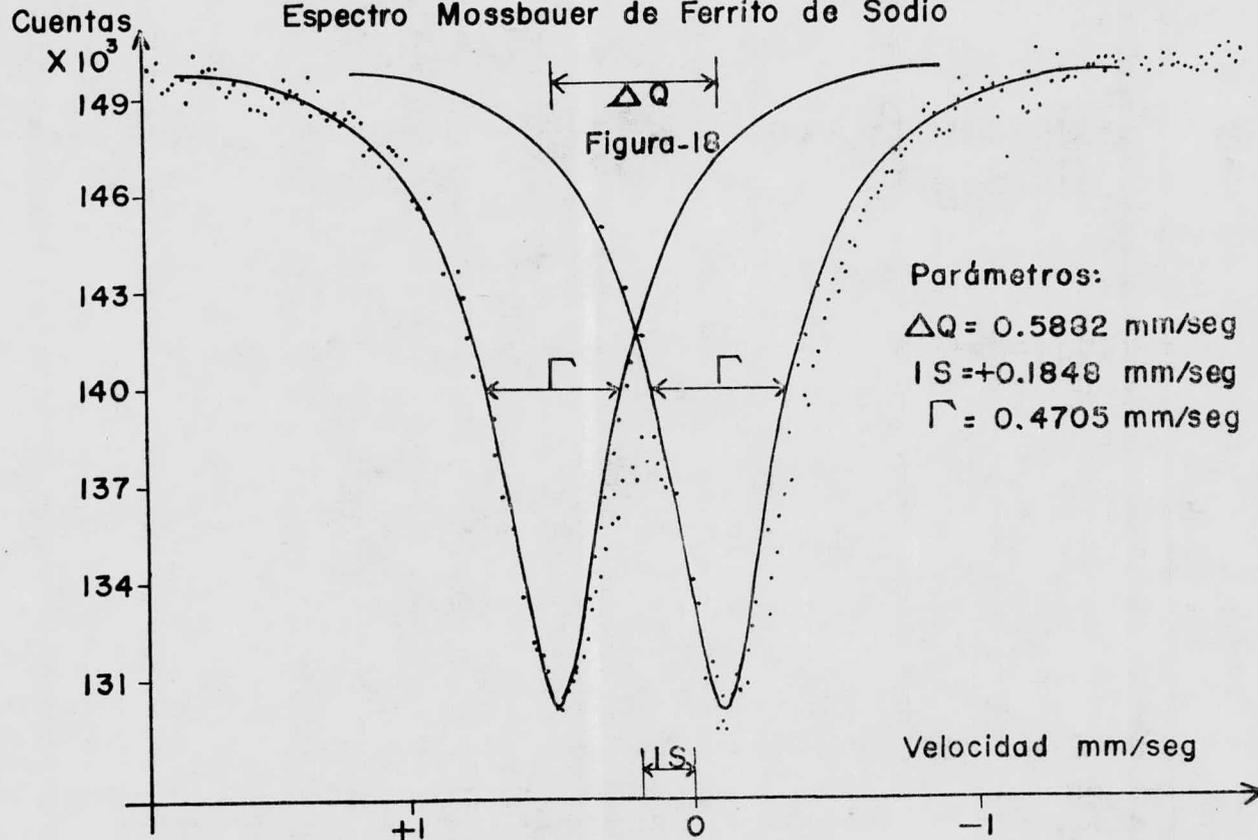
El ferrito así obtenido se paso a través de un embudo -

de placa filtrante de poro fino con ayuda de una bomba de vacío y después se lavó con agua para eliminar impurezas y sales solubles, se secó a vacío con desecador durante 48 horas. En la figura 18 se muestra el espectro obtenido y los diferentes parámetros medidos.

La capa sólida que queda en la parte inferior de la celda después de centrifugar se pasa a un filtro de poro fino y se filtra el ferrato de sodio que tenga, después el residuo que -- queda en el filtro se lava con solución de hidróxido de sodio -- al 2% para eliminar las sales solubles y el ferrato de sodio -- que tuviera, el residuo que resta es de color café que se seca con vacío en el desecador durante 48 horas. Según el espectro -- obtenido y los parámetros medidos el residuo es hidróxido férrico, para asegurarnos se preparó en el laboratorio hidróxido férrico químicamente puro.

La técnica es la siguiente: se prepara una solución de -- hidróxido de sodio (1.4gr / 10 ml de agua) en un vaso de precipitados en seguida se le agregan lentamente y con agitación --- constante 4.1 gramos de nitrato férrico para que de esta manera se forme el hidróxido férrico químicamente puro. Después se deja agitando durante 30 minutos y se pasa a través de una placa filtrante de poro fino sobre la cual queda el hidróxido férrico se lavó con solución de hidróxido de sodio al 2% para eliminar impurezas, posteriormente se elimina la humedad durante 48 ho--

# Espectro Mossbauer de Ferrito de Sodio



ras.

En la Figura 19 se muestran los dos espectros de hidróxi-  
do férrico y a continuación en la Tabls 3 los parámetros medi--  
dos.

| Parámetros | Hidróxido Férrico<br>Q.P. | Hidróxido Férrico<br>Proceso |
|------------|---------------------------|------------------------------|
| $\Delta Q$ | 0.6550 mm/seg             | 0.6451 mm/seg                |
| IS         | 0.01273 mm/seg            | 0.01273 mm/seg               |
| $\Gamma$   | 0.6111 mm/seg             | 0.6211 mm/seg                |

### 3).- Obtención de ferrato de potasio.

El ferrato de sodio se pasa a un vaso de precipitado de-  
5000 ml se agita constantemente y manteniendo la temperatura --  
abajo de 20°C. Se le adiciona al ferrato de sodio 100ml de solu-  
ción fría saturada de hidróxido de potasio, lentamente ya que -  
la reacción que se efectúa es exotérmica y se debe cuidar de --  
que la temperatura no sobrepase los 20°C esto se logra enfrian-  
do exteriormente el vaso de reacción mediante una camisa de ---  
enfiamiento que ayuda a controlar la temperatura. La reacción-  
que se efectúa es la siguiente:



A continuación se dá una tabla de la solubilidad del hi-  
dróxido de potasio a diferentes temperaturas: (8)

# Espectros Mössbauer de Hidroxido Ferrico

## Figura-19

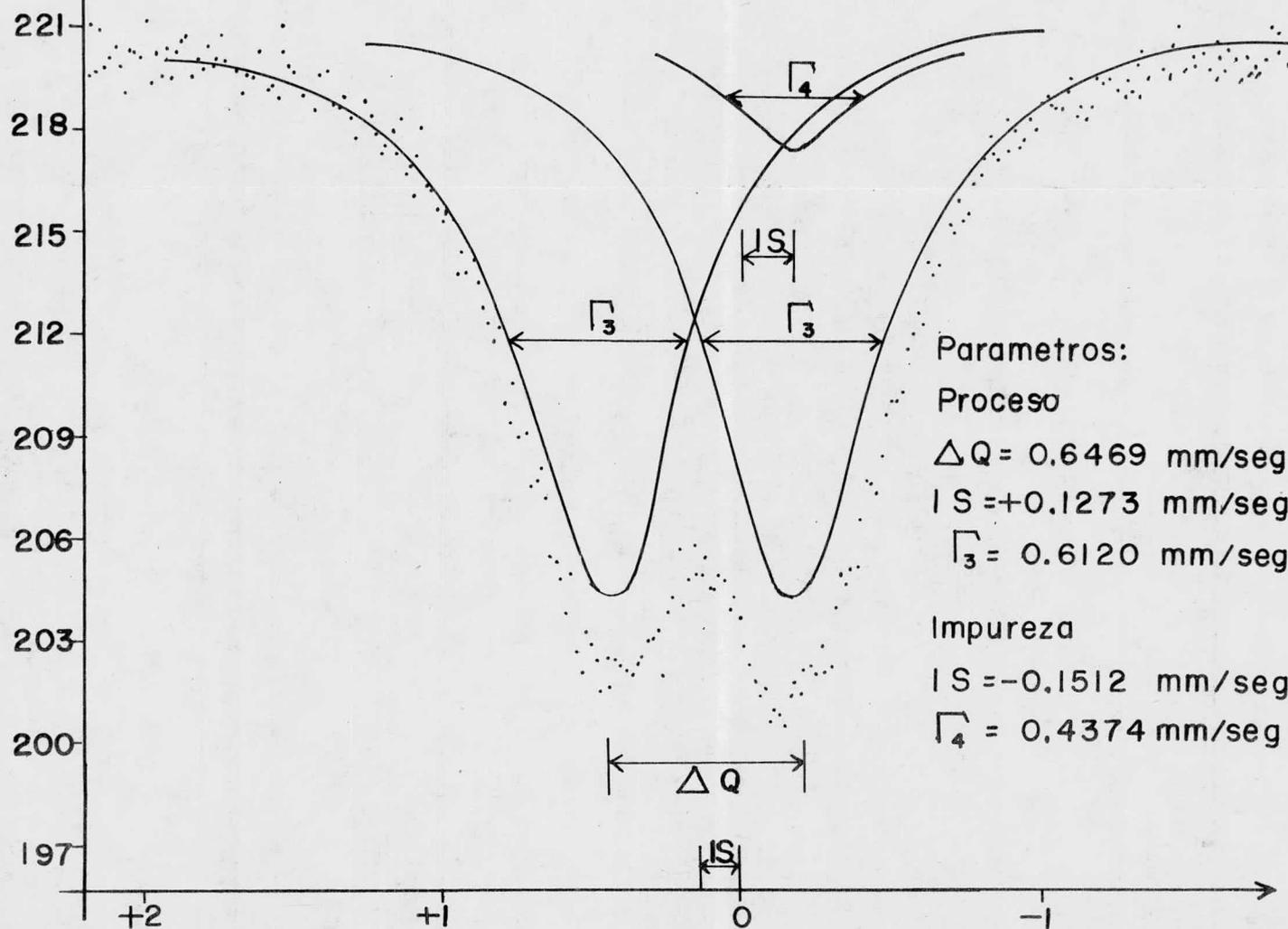
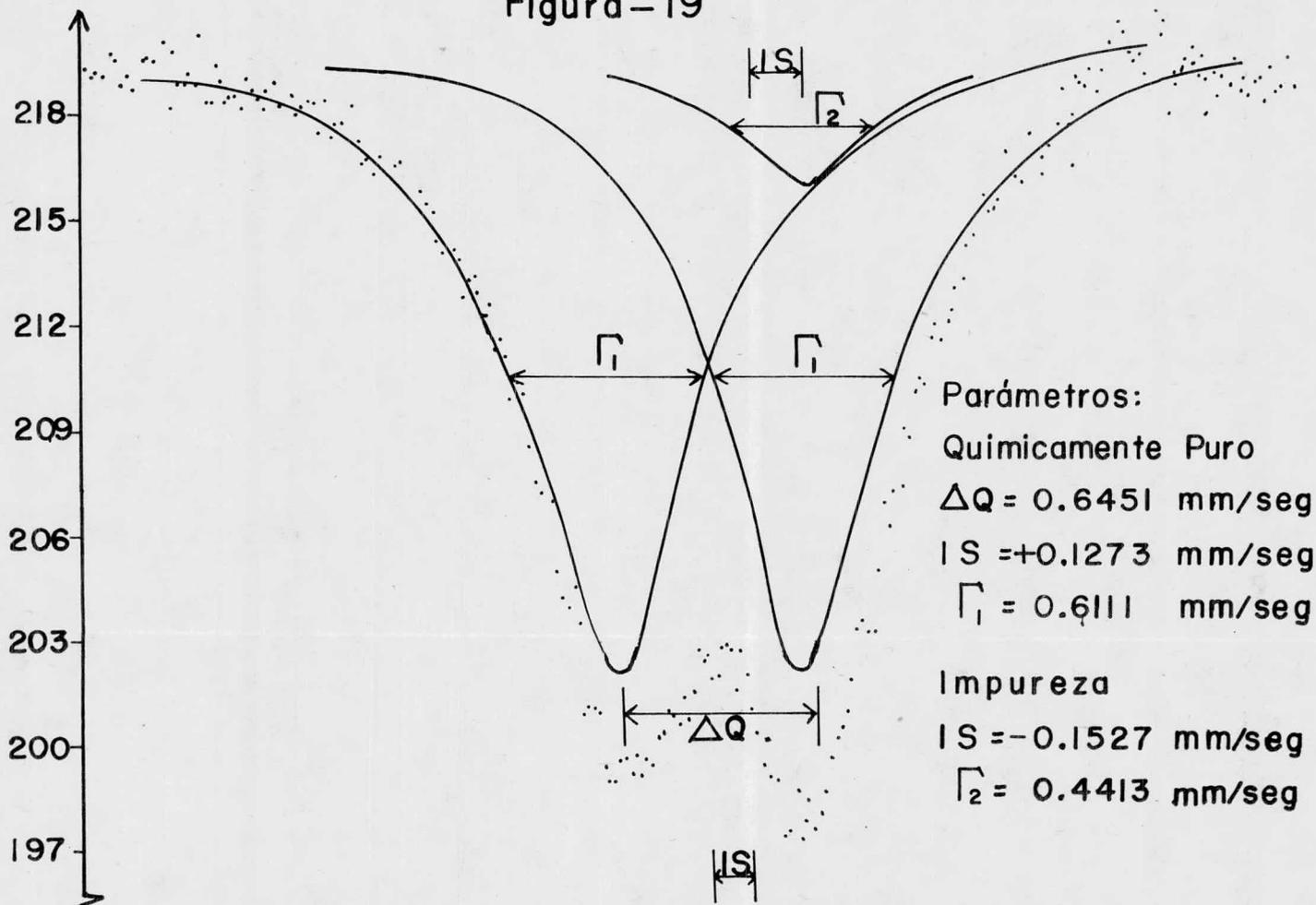


TABLA 4

| Temperatura (°C) | gr KOH/100 ml H <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|
| 10               | 103                            |
| 20               | 112                            |
| 30               | 126                            |

El vaso donde se lleva a cabo la reacción debe estar -- cerrado perfectamente para evitar que durante la reacción en-- tre aire al vaso. En la figura 20 se muestra el vaso de reac-- ción utilizado.

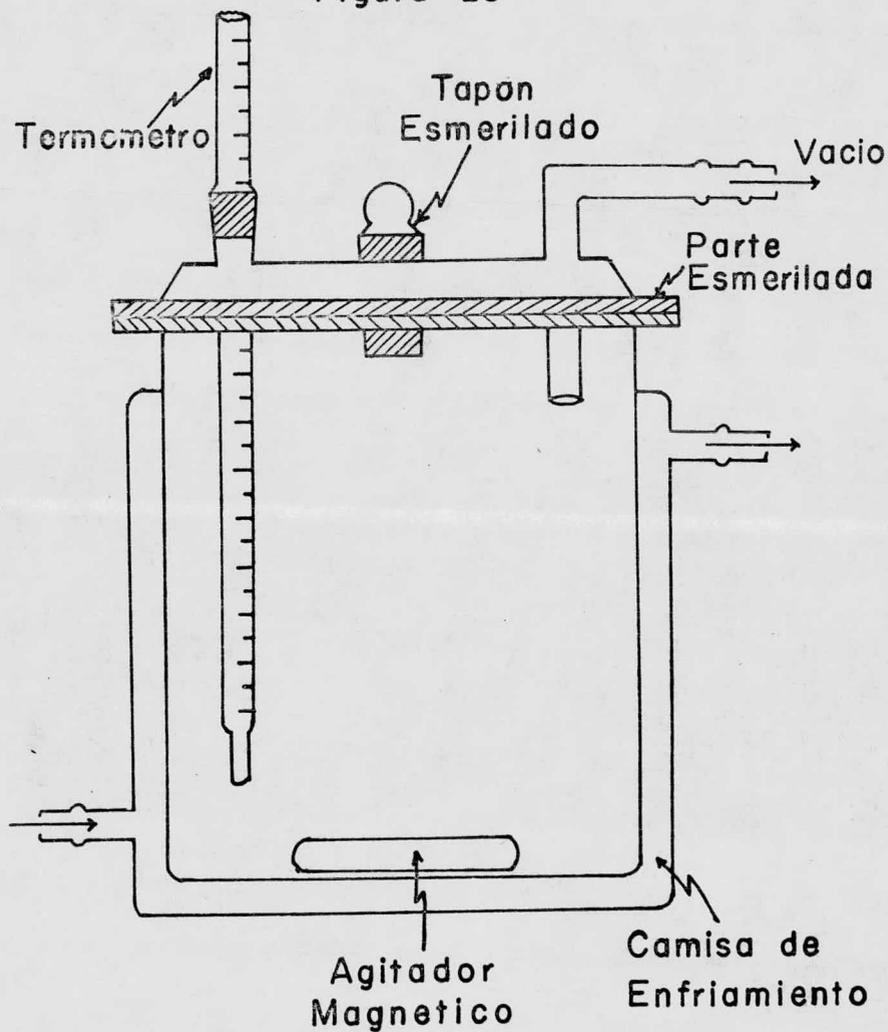
El tiempo de adición del hidróxido de potasio es de --- aproximadamente 45 minutos y una vez que se ha adicionado se-- deja agitando durante una hora a una temperatura de 18°C para-- asegurarnos que la reacción sea completa.

Ya que ha transcurrido el tiempo de agitación se deja - de agitar y a continuación para ayudar a la precipitación del-- ferrato de potasio con una varilla de vidrio se raspan las pa-- redes del vaso durante 10 minutos, esto se hace procurando de-- que no se esponga el ferrato al medio ambiente. En seguida se-- tapa el vaso perfectamente y se deja en reposo durante 12 ho-- ras a una temperatura de 5°C.

El contenido del vaso se pasa a través de un embudo --- con placa filtrante de vidrio de poro medio, quedando en el -- filtro el ferrato de potasio impuro.

# VASO DE REACCION

Figura-20



#### 4).- Purificación del ferrato de potasio.

La purificación del ferrato se basa en la solubilidad - de éste a diferentes concentraciones de hidróxido de potasio, - en soluciones diluidas el ferrato de potasio es bastante soluble y en soluciones muy concentradas (llegando a la saturación) es completamente insoluble y por lo tanto precipita. (15)

Para purificar el ferrato se prepara una solución 3 M - de hidróxido de potasio (50 ml o sea 16.8 gr KOH/100ml de agua) y se vierten sobre el ferrato en porciones de 10 ml cada una, - éste se disuelve y pasa a través del filtro con ayuda de vacío, el filtrado se pasa a un vaso de precipitado de 500 ml, que - tiene camisa de enfriamiento como se muestra en la figura 20, - se enfria a 0°C para poder precipitar el ferrato de potasio.

En el filtro queda un residuo de color café, el cual se lavó con agua para eliminar las sales solubles que pudiera --- tener y después se secó en el desecador con vacío durante 48 - horas. El espectro obtenido (Figura 9), nos dice que el resi-- duo es ferrito de potasio lo cual nos indica que la impureza - sólida (aparte de las impurezas solubles) que tiene el ferrato de potasio es ferrito de potasio.

Ya que se tiene el ferrato soluble en el vaso de preci-- pitados y a 0°C, se procede a precipitarlo con 100 ml de solu-- ción saturada de hidróxido de potasio fría. La adición se ha-- ce poco a poco cuidando de que la temperatura se mantenga en--

tre 0 y 2°C, la reacción se lleva a cabo con agitación constante durante una hora aproximadamente.

Para que la precipitación del ferrato de potasio se lleve a cabo es necesario que la saturación de la solución (mezcla de reacción) de hidróxido de potasio sea completa por lo que hay que agregarle a la solución lo correspondiente de hidróxido de potasio en lentejas para llegar a la saturación con respecto a los 50 ml de hidróxido de potasio 3 M que sirvieron para disolver el ferrato de potasio.

Por lo tanto manteniendo la agitación y la temperatura (0°C) constantes se le agregan a la solución de ferrato de potasio lentamente 47 gramos de hidróxido de potasio en lentejas, que es el equivalente para que los 50 ml de solución de hidróxido de potasio 3 M lleguen a la saturación. La adición del hidróxido de potasio sólido se puede hacer junto con la solución saturada, solo hay que tener cuidado de que no aumente la temperatura.

Ya que se ha disuelto completamente el hidróxido de potasio se deja de agitar y para que la precipitación del ferrato de potasio se lleve a cabo rápidamente se raspan las paredes del vaso con una varilla de vidrio durante 15 minutos, esto se hace procurando de que no entre aire al vaso, después se tapa perfectamente y se deja en reposo durante 14 horas a 5°C (si es posible a 0 °C).

Cuando ha transcurrido el tiempo de reposo, el contenido del vaso se filtra en un embudo que tiene una placa de vidrio de poro fino y una camisa de enfriamiento que permite conservar el ferrato a 0 °C durante la filtración. En la Figura - 21 se muestra un esquema del filtro utilizado.

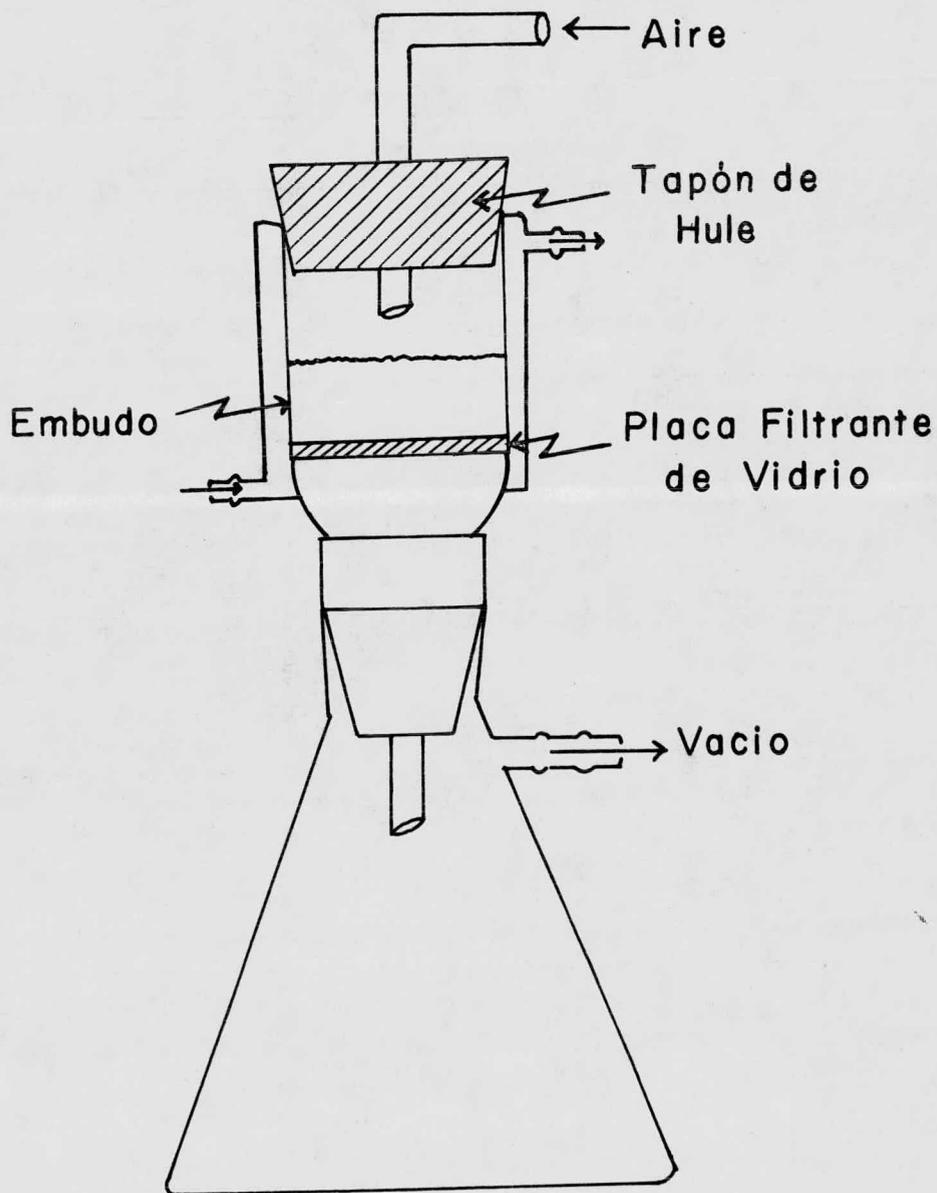
La filtración es un poco lenta ya que el ferrato de potasio precipitado forma una capa sobre el filtro que impide -- la filtración. El filtrado que pasa es una solución de hidróxido de potasio saturada, la cual lleva algo de ferrato soluble que no precipitó por lo que presenta un color morado.

El ferrato de potasio que queda sobre el filtro se lava primeramente con 10 ml de benceno químicamente puro (que no contenga aldehidos ni agua) el cual quita toda la humedad del ferrato. El lavado con benceno se hace a una temperatura de -- 7 °C ya que si se hace a una temperatura menor se corre el riesgo de que se congele el benceno en el filtro pues su punto de fusión es de 5.5 °C.

Una vez que ha pasado todo el benceno a través del filtro, el ferrato se lava de la misma manera pero ahora con 50 ml de alcohol etílico absoluto en porciones de 10ml cada una, -- esto se hace con el fin de eliminar las sales solubles y además de eliminar el benceno que queda ocluido en el ferrato.

El ferrato de potasio ya lavado se baja del filtro a un vaso de precipitados de un litro de capacidad con ayuda de una

Figura-21



piceta que contenga alcohol etílico absoluto frío, esto se hace dentro de una cámara cerrada que contenga atmósfera seca e inerte para evitar que se descomponga el ferrato. Previamente se pone a enfriar un litro de alcohol etílico absoluto y una vez frío se vierte sobre el ferrato que se encuentra en el vaso y se agita intensamente durante 20 minutos procurando que el alcohol y - el ferrato se mantengan fríos.

Ya que ha transcurrido el tiempo de agitación se deja en reposo durante 30 minutos para que el ferrato se asiente en el vaso y por decantación se elimine el ferrito; ya que las partículas del ferrato son más pesadas y se irán al fondo del vaso y - el ferrito existente se queda flotando en la parte superior y al decantar se elimina.

Esta operación de lavado con un litro de alcohol, se hace dos veces más de la misma forma que la anterior. En seguida - después del último lavado con alcohol, se filtra en un embudo - con placa filtrante de vidrio de poro fino y con camisa de enfriamiento (Figura 21) con ayuda de vacío y manteniendo la temperatura a 0 °C.

Hay que tener cuidado de que el ferrato de potasio no esté en contacto con el medio ambiente mientras se realiza la filtración pues de lo contrario se descompondría parcial o totalmente por la acción de los reductores. Ya que se filtró todo el alcohol, sobre el filtro queda el ferrato de potasio purifica--

do y lavado.

Por último el ferrato de potasio se lava con 50 ml de éter etílico haciéndolo pasar a través del ferrato y del filtro con ayuda de vacío, esto se hace para eliminar el alcohol etílico que pudiera haber quedado ocluido en el ferrato. El ferrato de potasio obtenido se mete al desecador y se le hace vacío durante 30 minutos para eliminar el éter. El ferrato se deja en el desecador durante 48 horas.

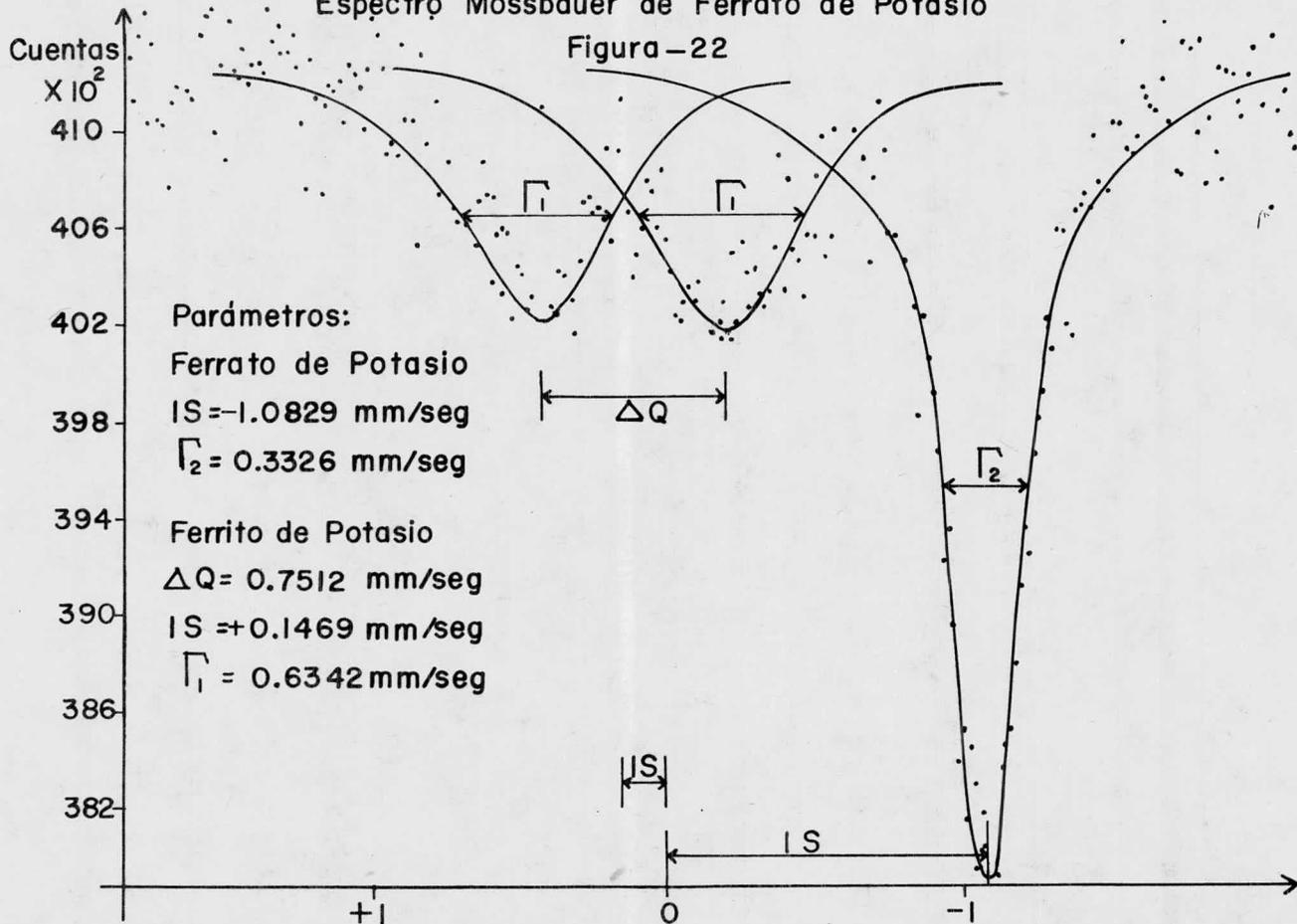
Cuando se encuentra seco se pasa a un frasco que esté completamente seco y además tapado perfectamente para evitar que entre el aire al frasco, por seguridad es recomendable mantener el frasco dentro del desecador.

En la figura 22 se muestra el espectro de ferrato de potasio obtenido en el cual se puede apreciar que tiene algo de ferrito, por lo que cabría una nueva purificación.

Como el ferrato de potasio es la materia prima en la preparación de los otros ferratos, conviene que sea lo más puro posible, por lo tanto se procedió a purificarlo de la manera siguiente: el ferrato de potasio se pone sobre un filtro de poro fino, el cual tiene camisa de enfriamiento y se disuelve con 50 ml. de solución de hidróxido de potasio 3 M en porciones de 10 ml. cada una, haciendo pasar el ferrato disuelto a través del filtro con ayuda de vacío y manteniendo la temperatura a 0 °C.

# Espectro Mossbauer de Ferrato de Potasio

## Figura-22



El ferrato disuelto se pasa a un vaso de precipitados - de 500 ml. (vaso de reacción figura 20) y ahí se hace la precipitación del ferrato de potasio con 100 ml. de solución saturada de hidróxido de potasio a 0 °C como ya se indicó anteriormente. Después de que ha precipitado el ferrato de potasio se filtra en un embudo de poro fino con chaqueta de enfriamiento, una vez que se encuentra el ferrato sobre el filtro, se procede a lavarlo de la misma manera que se hizo antes (lavado con benceno, alcohol etílico absoluto y éter).

El ferrato de potasio obtenido tiene una pureza del --- 98.5 - 99%, en la figura 7 se puede apreciar el espectro del ferrato ya purificado en el cual se ve que el ferrito se eliminó.

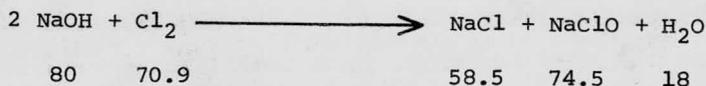
El único inconveniente que tiene el volver a purificar es que hay pérdidas hasta de un 25%, ya que al precipitarlo -- gran parte del ferrato queda soluble en la solución saturada de hidróxido de potasio.

c).- Cálculos y rendimientos.

A continuación se harán los calculos de las cantidades necesarias de reactivos utilizados en cada una de las reacciones efectuadas, para la preparación del ferrato de potasio.

Obtención de hipoclorito de sodio.- Primero se verá --- la cantidad de cloro que se necesita para la formación del hipoclorito de sodio, tomando como base los 30 gramos de hidróxi

do de sodio iniciales (que son los que se indican en la técnica).



cantidad de cloro necesario:

$$\text{Cl}_2 = \frac{30 \times 70.9}{80} = 26.57 \text{ gramos}$$

También se hizo el cálculo de la cantidad de cloruro -- de sodio, del hipoclorito de sodio y del agua obtenidos, ya -- que estos datos nos serán útiles para cálculos posteriores.

cantidad de cloruro de sodio producida:

$$\text{NaCl} = \frac{30 \times 58.5}{80} = 21.93 \text{ gramos}$$

cantidad de agua formada:

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{30 \times 18}{80} = 6.75 \text{ gramos}$$

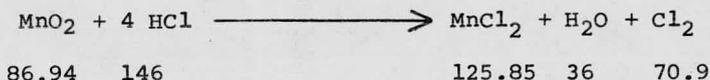
cantidad de hipoclorito de sodio:

$$\text{NaClO} = \frac{30 \times 74.5}{80} = 27.93 \text{ gramos}$$

Como se sabe las reacciones químicas nunca se logran en un 100% de eficiencia, por lo tanto es conveniente conocer la eficiencia de la reacción para corregir las cantidades de reactivos utilizados. La eficiencia de la reacción anterior se obtuvo en base a la cantidad de cloruro de sodio producido; si la reacción fuera al 100% deberíamos obtener 21.93 gramos lo cual-

nos indica que la eficiencia de la reacción es del 80%.

Ahora se calculará la cantidad de dióxido de manganeso y de ácido clorhídrico necesarios para producir 26.57 gramos de cloro:



cantidad de dióxido de manganeso:

$$\text{MnO}_2 = \frac{26.57 \times 86.94}{70.9} = 32.58 \text{ gramos}$$

cantidad de ácido clorhídrico:

$$\text{HCl} = \frac{26.57 \times 146}{70.9} = 54.71 \text{ gramos}$$

Pero como ya se mencionó en la técnica experimental la cantidad de cloro necesaria es de una 125% de exceso, debido a que la eficiencia de la reacción no es de 100% además de que el cloro es soluble en el agua y al lavarlo parte de éste se solubiliza y también hay pérdidas de cloro a través del sistema. Por lo tanto para producir el cloro necesario con un 125% de exceso las cantidades utilizadas de dióxido de manganeso y de ácido clorhídrico son:

$$\text{MnO}_2 = 32.58 \times 2.25 = 73.30 \text{ gramos}$$

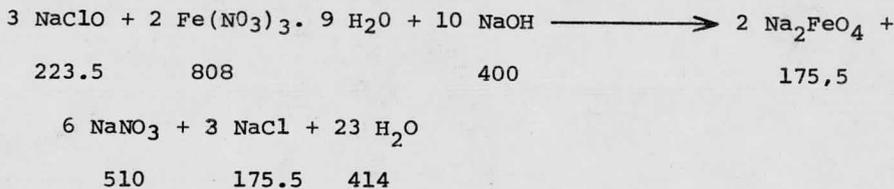
$$\text{HCl} = 54.71 \times 2.25 = 123 \text{ gramos}$$

La densidad del ácido clorhídrico utilizado es de -----

1.192 gr/ml por lo tanto el volúmen de ácido clorhídrico será:

$$\text{HCL} = \frac{123}{1.192} = 103 \text{ ml.}$$

Obtención del ferrato de sodio.- En la obtención del ferrato de sodio se toma como base los 25 gramos de nitrato férrico, que es el reactivo limitante en esta reacción:



Tomando como base los 25 gramos de nitrato férrico se calculó la cantidad de ferrato de sodio formado:

$$\text{Na}_2\text{FeO}_4 = \frac{25 \times 175.5}{808} = 5.43 \text{ gramos}$$

cantidad de hidróxido de sodio que se consume:

$$\text{NaOH} = \frac{25 \times 400}{808} = 12.3 \text{ gramos}$$

cantidad de agua formada:

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{25 \times 414}{808} = 12.8 \text{ gramos}$$

Los datos anteriores, tanto del hidróxido de sodio como del agua son útiles para conocer la cantidad del primero que se necesita para saturar la solución de ferrato de sodio.

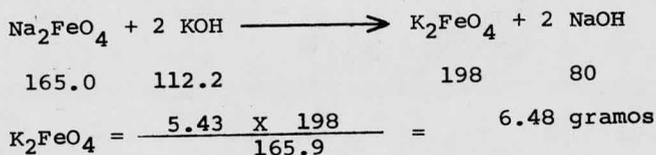
Cantidad de hidróxido de sodio que se tiene en la solución de ferrato: de los 30 gramos iniciales, reaccionan solo -

24 gramos por lo que se tienen 6 gramos en la solución; en la formación del ferrato de sodio de los 70 gramos que se le adicionan solo reaccionan 12.3 gramos pero como la reacción se efectúa en un 80% solo reaccionarán 9.9 gramos, quedando por lo tanto 60.1 gramos. En total se tendrán 66.1 gramos de hidróxido de sodio.

A continuación se calcula el agua: a lo largo del proceso la cantidad total de agua es; 75 ml que se utilizaron para disolver los 30 gramos de hidróxido de sodio iniciales, en la reacción para la obtención del hipoclorito de sodio se formaron 5.4 gramos de agua y en la formación del ferrato de sodio resultaron 10.24 gramos que en total suman 90.64 ml de agua.

La saturación de la sosa a 30 °C es de 119 gramos /100 ml de agua (10), por lo tanto si se tienen 66.1 gramos en 90.64 ml para llegar a la saturación se requieren 47.94 gramos de hidróxido de sodio.

Formación del ferrato de potasio.- Para calcular la cantidad de ferrato de potasio se toma como base la cantidad en gramos de ferrato de sodio:



Como solo se obtuvieron 5 gramos de ferrato de potasio-  
se ve que la eficiencia de la reacción es del 77%.

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

- 7.- Inorganic Chemistry R. B. Helsop & P. L. Robinson. Publishing Company (1960)
- 8.- Manual del Ingeniero Químico. J. Perry
- 9.- Química Inorgánica preparativa. Georg Brauer. Reverté, S. A., 1958.
- 10.- G. Grube & H. Gmelin, Z. Electrochem. 26, 160 (1920).
- 11.- Schreyer, Ockerman & Thompson Anal. Chem. 22, 691 (1950).
- 12.- Horostowski & Scott. J. Chemical Physics, 18 105 (1950).
- 13.- G. W. Thompson, L. T. Ockenman & J. M. Schreyer. J. Amer. Chem. Soc. 73, 1379 (1951).
- 14.- Química Inorgánica, P. Juan Gálves S. L. Salvat 1955.
- 15.- Brönsted, J. Amer. Chem. Soc. 42, 1448-1454 (1920).
- 16.- "Estudio Mossbauer de Ferratos" A. Jimenez, P. Castro H. Arriola, P. Ramos. XII Congreso Nal. de la Soc. Mexicana de Física. Mazatlán, Sinaloa 1976.
- 17.- Preparación de Compuestos Inorgánicos en Laboratorio. Grest G. Schlessinger CECSA (1970).
- 18.- Química Inorgánica, Cesar R. García Micangeli y Leopoldo L. Riviere. Editorial Troquel 1966.

### C A P I T U L O    I I I

#### PREPARACION DE OTROS FERRATOS A PARTIR DEL FERRATO DE POTASIO

- a) Ferrato de bario.
- b) Ferrato de calcio.
- c) Ferrato de magnesio.
- d) Ferrato de zinc.

Para preparar los ferratos de bario, calcio, magnesio y zinc es necesario haber preparado antes el ferrato de potasio, ya que éste, como se dijo anteriormente es la materia prima para la preparación de éstos ferratos.

La técnica para la preparación de los ferratos es la misma en todos los casos, utiliza como reactivo principal el ferrato de potasio y como reactivo precipitante el acetato del metal cuyo ferrato se quiera obtener.

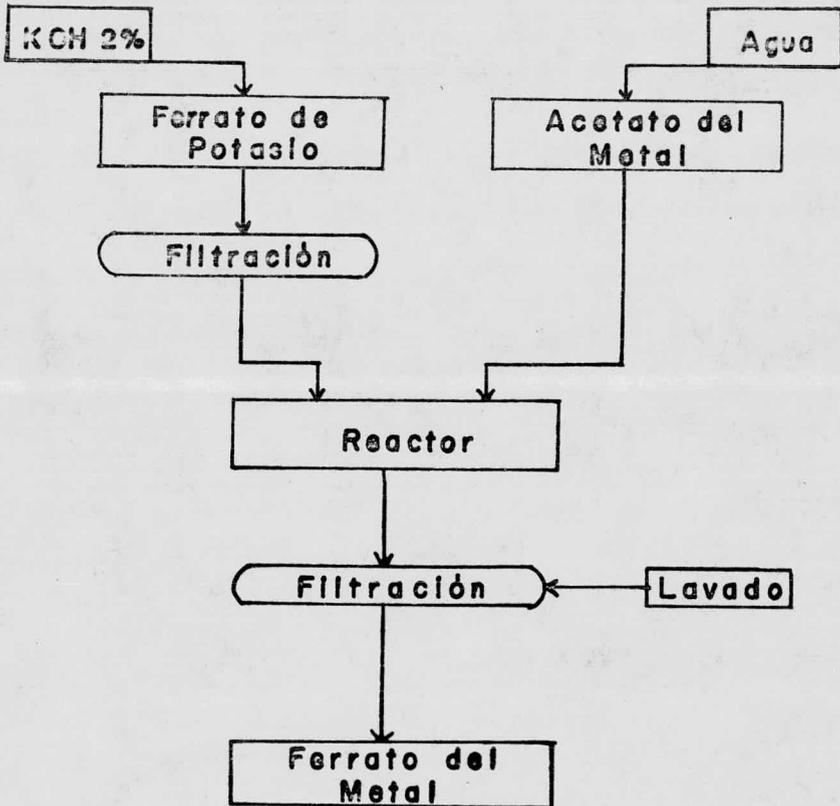
A continuación se describe la técnica en general en forma de diagramas de bloques para obtener cualesquiera de los anteriores ferratos. Figura 23.

- a) Ferrato de bario.

La preparación del ferrato de bario se lleva a cabo en un reactor esférico el cual está provisto de una camisa de enfriamiento para mantener la reacción a 0 °C, una entrada esmerilada para el termómetro, un tubo para poder hacer vacío, una-

# PREPARACION DE FERRATOS

Figura-23



entrada para el agitador y dos entradas más, una para el ferrato y la otra para el acetato. Todos los demás accesorios utilizados, como son embudos y filtros están provistos también de una camisa de enfriamiento para mantener todo el sistema a 0 °C.

Para obtener el ferrato de bario se prepara una solución de acetato de bario con 2 gramos de acetato en 20 ml de agua libre de materia orgánica y de CO<sub>2</sub>, esta solución se vacía al reactor por medio del embudo de adición y se evacua el aire del reactor por medio del vacío, para que la solución de acetato no esté en contacto con reductores.

Al mismo tiempo se disuelve un gramo de ferrato de potasio en 10 ml de una solución de hidróxido de potasio al 2% a 0°C. El acetato y el ferrato se mantienen a la temperatura de 0°C y se adiciona el ferrato de potasio que se encuentra en el embudo de adición sobre el filtro y con el pequeño vacío que hay en el reactor el ferrato empieza a filtrarse y cae sobre el acetato -- poco a poco con agitación constante y temperatura de 0°C. A medida de que cae el ferrato sobre el acetato la solución se pone de color rojo carmín, lo cual nos indica que el ferrato de bario se está formando. Una vez que todo el ferrato ha reaccionado con el acetato de bario (aproximadamente 45 minutos) se deja agitando 15 minutos más para que la formación sea completa.

El contenido del reactor se pasa a un filtro de poro medio para separar el ferrato de bario precipitado de la solución en --

la que se encuentra. Hay que tener cuidado de que el ferrato -- de sodio formado no se exponga a la atmósfera ya que podría descomponerse. La filtración se lleva a cabo manteniendo el filtro a una temperatura de 0 °C.

El ferrato de bario que queda sobre el filtro se lava -- con agua libre de reductores (0°C), después se le pasa una corriente de aire libre de humedad y de bióxido de carbono para -- que seque un poco.

El filtro con el ferrato es transferido al desecador --- el cual se somete a vacío durante 30 minutos. En el desecador-- se pone un vaso de precipitados que tiene óxido de sodio que -- ayuda a eliminar la humedad del ferrato y acelera el secado.

En la figura 24 se muestra el equipo utilizado para la -- preparación de los ferratos a partir del ferrato de potasio.

Al cabo de 48 horas es posible retirar del filtro el fe\_ rrato de bario seco, tiene un color rojo púrpura. A continua--- ción se muestra la reacción con la que se obtiene el ferrato -- de bario:



En la figura 25 se ve que en el ferrato de bario no hay-- presencia de ferrito.

También se hizo el estudio del residuo que queda sobre -- el filtro después de que se filtra el ferrato de potasio y se --

EQUIPO PARA  
LA OBTENCION  
DE FERRATO DE  
BARIO

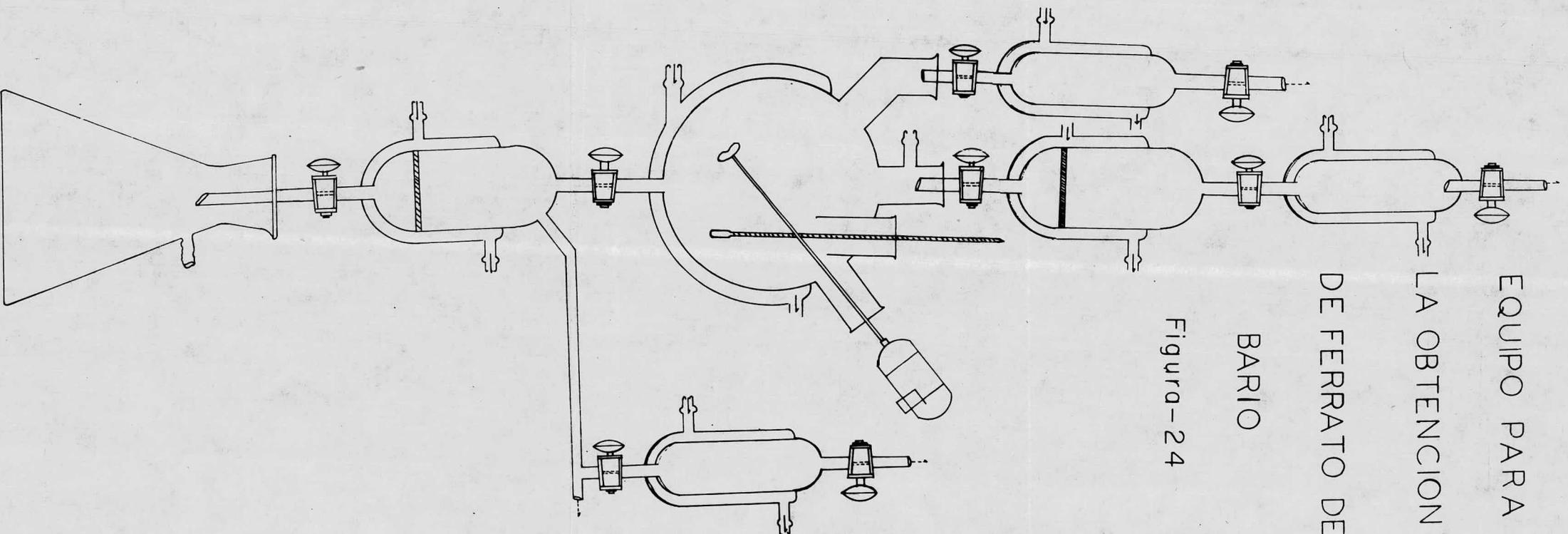
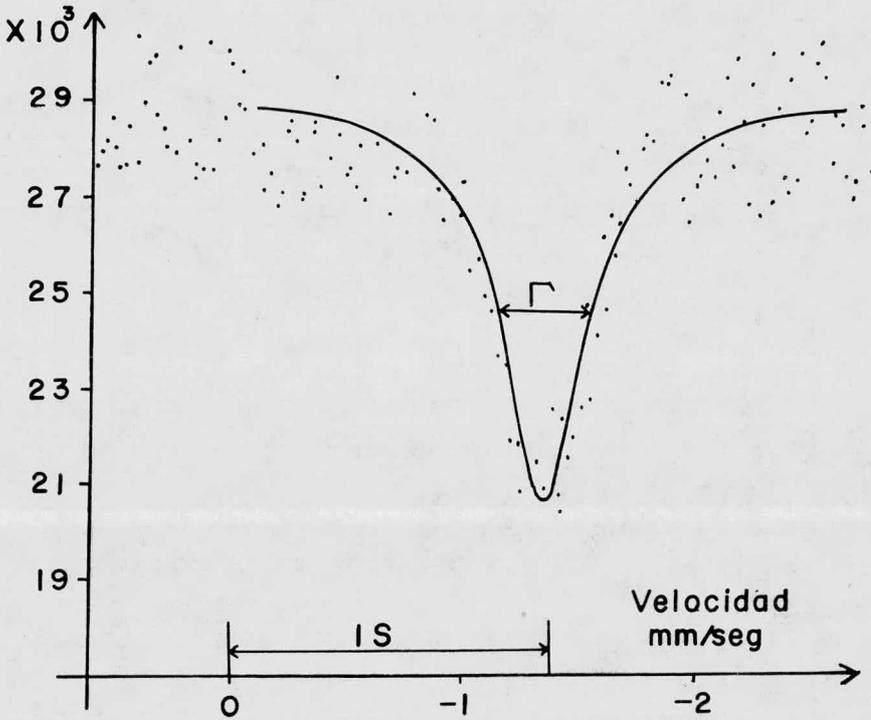


Figura-24

# Espectro Mössbauer de Ferrato de Bario

Cuentas

Figura - 25



Parámetros:

IS = -1.3865 mm/seg

$\Gamma$  = 0.4410 mm/seg

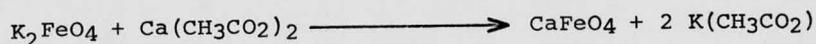
observó que el residuo era ferrito de potasio. Este resultado ya se esperaba pues el ferrato utilizado era de una pureza del 99% y si acaso tuviera alguna impureza ésta se debería solo a la descomposición parcial del ferrato de potasio a ferrito.

#### b) Ferrato de calcio

Como ya se mencionó anteriormente, la técnica para la preparación del ferrato de calcio es la misma que la utilizada en la preparación del ferrato de bario, solo que en este caso en lugar de utilizar acetato de bario se utilizó acetato de calcio como reactivo precipitante.

La cantidad de acetato de calcio se obtiene de acuerdo a la utilizada en la preparación del ferrato de bario. Y así tenemos que para un gramo de ferrato de potasio son necesarios 2 gramos de acetato de bario, que equivale a un 60% de exceso del requerido estequiométricamente.

La reacción que se efectúa en la obtención del ferrato de calcio, es similar a la anterior:



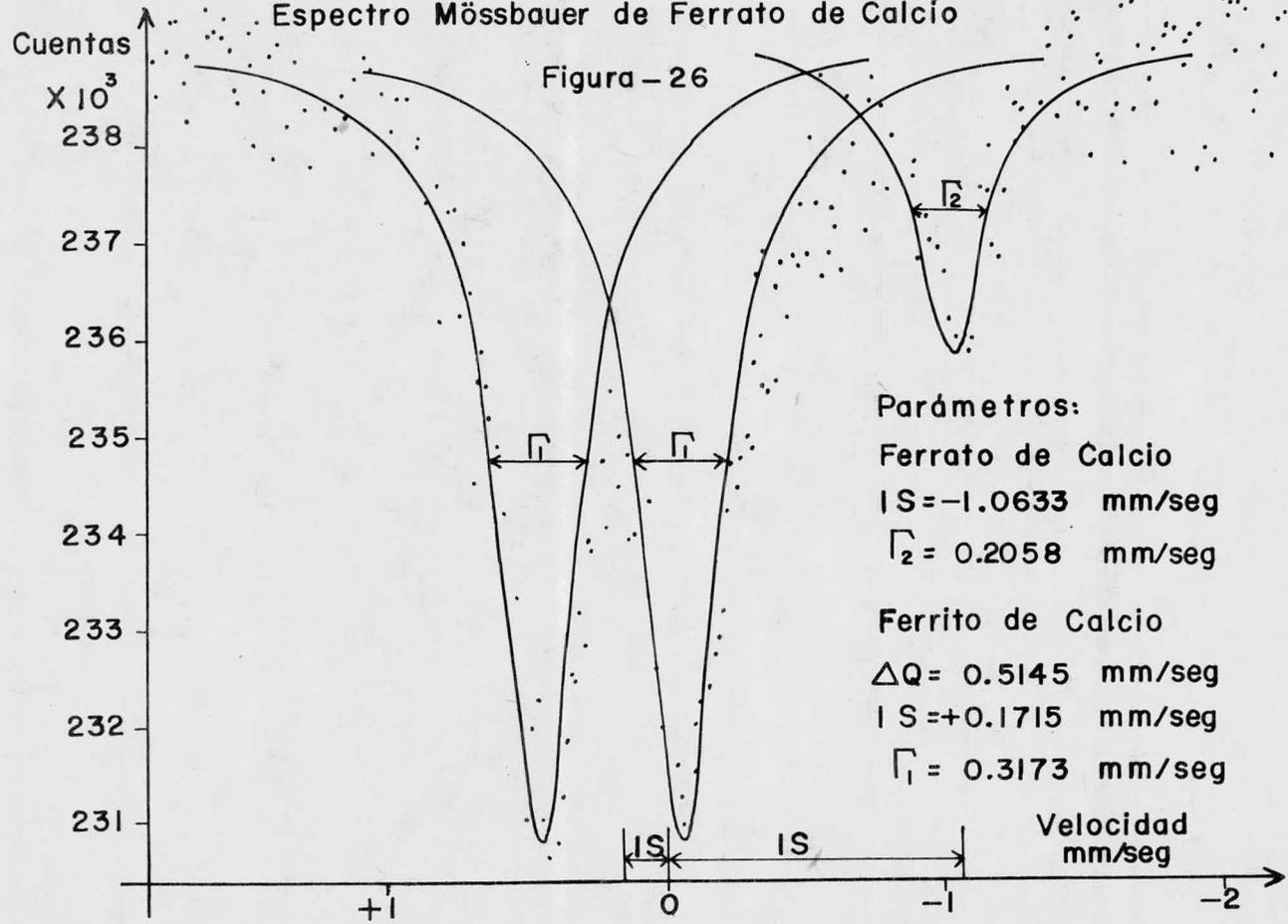
En la figura 26 se puede ver el espectro del ferrato de calcio, en el cual se puede apreciar que la mayor parte es ferrito de calcio.

#### c) Ferrato de magnesio

El ferrato de magnesio se prepara de la misma forma que

# Espectro Mössbauer de Ferrato de Calcio

Figura - 26



Parámetros:  
**Ferrato de Calcio**  
 IS = -1.0633 mm/seg  
 $\Gamma_2 = 0.2058$  mm/seg  
**Ferrito de Calcio**  
 $\Delta Q = 0.5145$  mm/seg  
 IS = +0.1715 mm/seg  
 $\Gamma_1 = 0.3173$  mm/seg

los anteriores y la reacción es la siguiente:



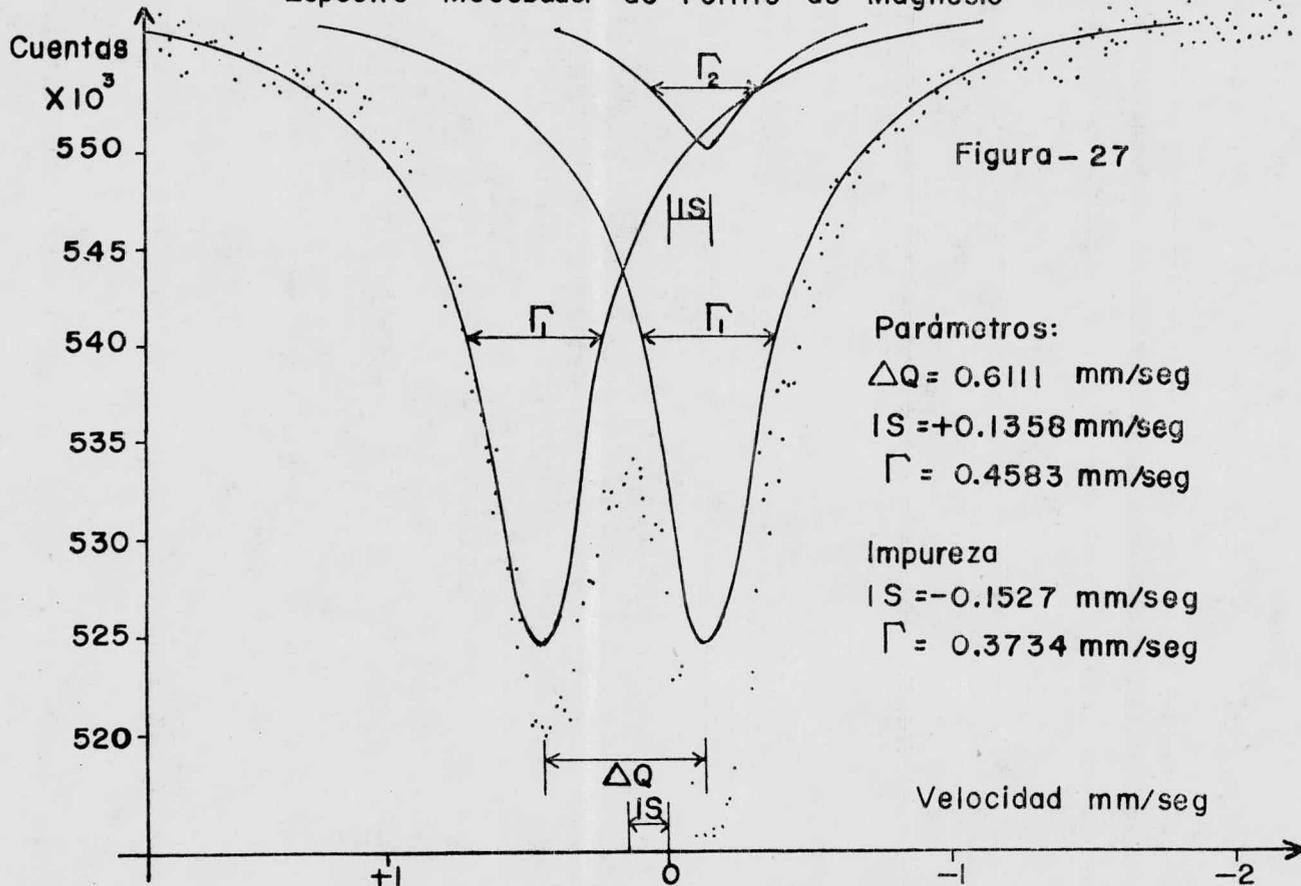
En este caso no se pudo obtener el ferrato en ninguno de los intentos realizados, ya que no se contaba con el equipo apropiado para ver en que paso del proceso el ferrato se descomponía y por lo tanto no se puede asegurar que el ferrato de magnesio sea estable. En la figura 27 se muestra el espectro del ferrito de magnesio obtenido.

d) Ferrato de zinc.

Este ferrato se preparó de igual forma que los anteriores. Al dejar caer el ferrato de potasio sobre el acetato de zinc la solución o mezcla de reacción formada se puso de color café y se formó una espuma encima del líquido, lo cual no sucedió en la preparación de los otros ferratos. Lo mismo que el anterior solo se obtuvo el ferrito y no se pudo detectar en que momento se descompuso. En la figura 28 se puede ver el espectro del ferrito de zinc.

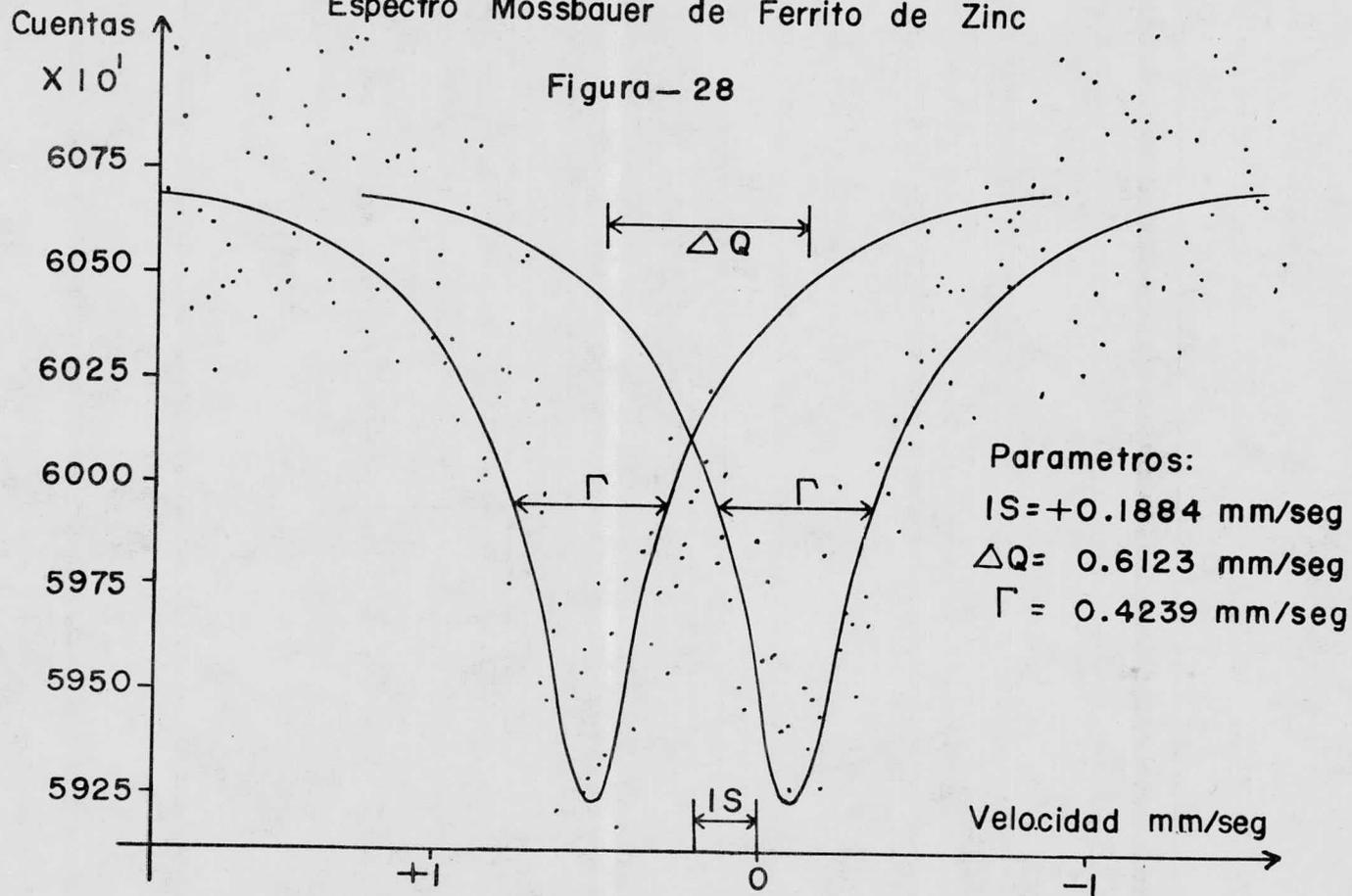


# Espectro Mössbauer de Ferrito de Magnesio



# Espectro Mössbauer de Ferrito de Zinc

Figura - 28



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

- 19.- Von R. Scholder, H. V. Bunsen, F. Kindenvater, U. W. Zeiss,  
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band 282.  
1955.
- 20.- Von R. Scholder. Vorgetragen Auf Der 51.  
Hauptversammlung Der Deutschen Bunsengesellschaft In Lindau  
B. Am 24. Mai 1952
- 21.- Teraya Shinjo, Toshio Ichida & Toshio Takada.  
Journal of the Physical Society of Japan,  
Vol. 29 No 1, July. 1970.
- 22.- "Análisis de Ferratos y ferritos de tres metales de transi-  
ción utilizando efecto Mössbauer".  
A. Jimenez, P. Ramos, P. Castro, H. Arriola.  
XII Congreso Mexicano de Química.  
Toluca, Julio 1977.

## C A P I T U L O    I V

### IRRADIACION

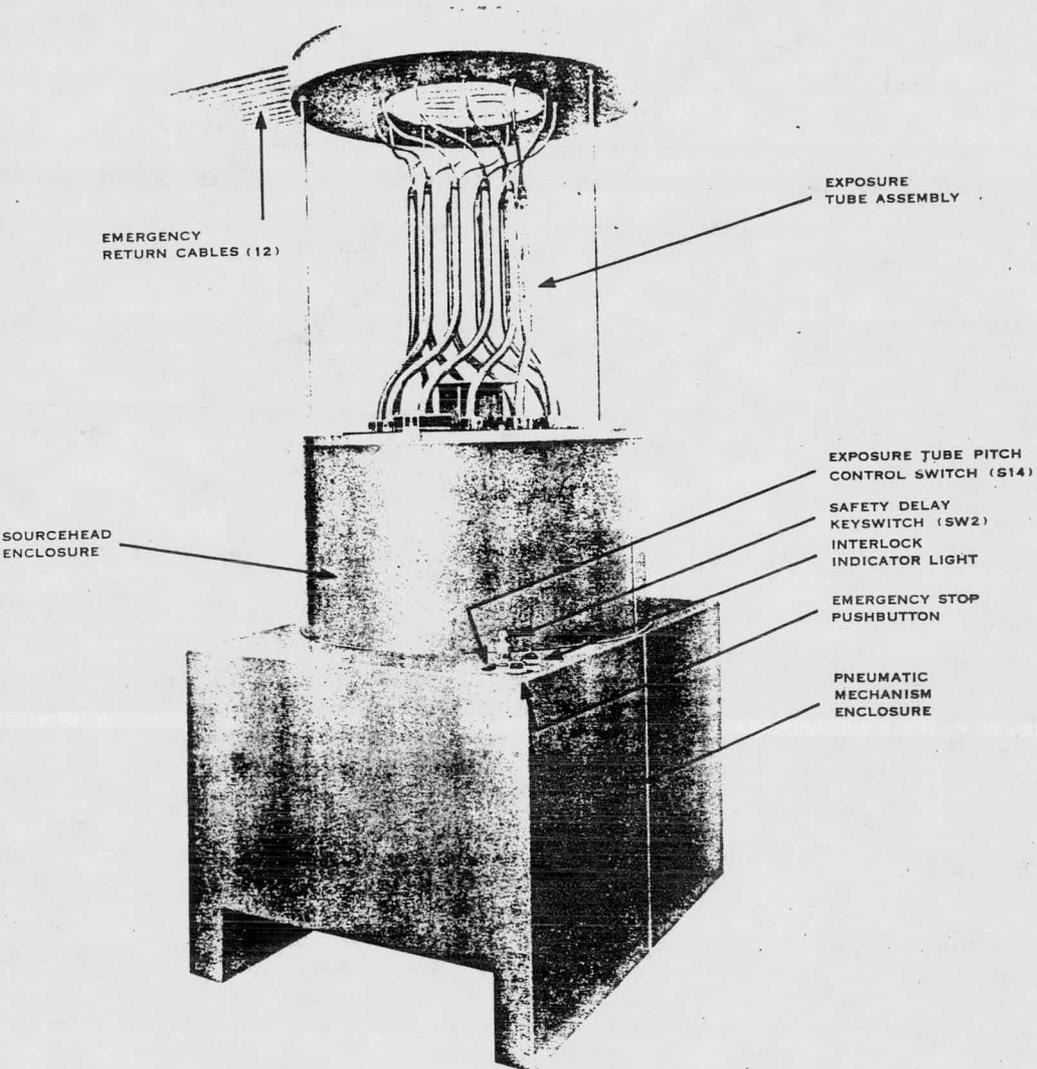
- a) Generalidades del Gammabeam.
- b) Preparación de las muestras.
- c) Irradiación del ferrato de potasio.
- d) Irradiación del ferrato de bario.

- a) Generalidades del Gammabeam.

La fuente radioactiva es un irradiador de rayos gamma de  $\text{Co}_{27}^{60}$  de nombre comercial Gammabeam 650 tipo 1R 314 fabricado -- por Atomic Energy of Canada Limited, la actividad indicada por los fabricantes era de 50, 950 Ci en Noviembre de 1971, fecha -- de su adquisición por la UNAM. (Figura 29)

Esencialmente consiste en una base cilíndrica de plomo -- que soporta doce tubos metálicos de exposición, distribuidos ci líndricamente y cuyo diámetro puede fijarse a voluntad desde -- 11.4 hasta 82 centímetros.

Mediante un mecanismo neumático llegan desde la protec-- ción de plomo hasta los tubos de exposición unos cilindros de --  $\text{Co}_{27}^{60}$  de 1.0 mm de diámetro y 1.0 mm de largo que estan doble--- mente encapsulados en acero inoxidable. Cada tubo contiene cin-- co cilindros, haciendo un total de 60, por la forma en que es-- tán colocados se considera que la fuente es puntual, es decir, -- que emite la radiación en todas direcciones.



GAMMABEAM 650 - TYPE 1R31  
 OVERALL VIEW  
 FIGURE 1

La fuente es colocada en un cuarto de irradiación al -- cual se llega por un laberinto de protección, se controla me-- diante una consola colocada en el exterior del cuarto de irra-- diación. Con éste sistema se pueden seleccionar los tubos de ex-- posición representados por doce botones numerados, el tiempo - de exposición puede señalarse mediante un medidor de tiempo -- expresado en horas o minutos o bien se opera manualmente si -- así se desea. Además, el equipo contiene un sistema de seguri-- dad en el que una alarma indica si se tiene acceso o no al --- cuarto.

Para operar la fuente de irradiación se prueba primero-- el sistema de seguridad y una vez que indique el acceso segu-- ro, se puede entrar al cuarto de irradiación a colocar las --- muestras en los lugares requeridos, por medio de los controles de la consola se escogen tanto el número de tubos de irradia-- cion, como su disposición y el tiempo necesario para irradiar.

(23)

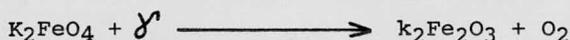
b) Preparación de las muestras.

Una vez que se ha obtenido el producto deseado; es nece-- sario exponerlo a los rayos Gamma.

Primeramente hubo que conocer la naturaleza orgánica del producto y buscar algún material que no fuera atacado por el -- producto, ni aún cuando éste fuese sometido a altas dosis de -- irradiación. Este material fué el polietileno.

Sin embargo hay que tener especial cuidado con el estado físico que conserve dicho producto; es absolutamente indispensable que el lote o en su defecto la muestra a analizar esté completamente seca. La explicación a esta drástica exigencia tiene fundamento en el hecho de que la presencia de agua, prestará -- un fácil acceso a la descomposición del producto (debido a su alta inestabilidad) y en cierta medida introducirá en los cálculos un tanto por ciento de error.

En el momento en que se lleva a cabo la irradiación se produce la siguiente reacción:



Como se puede observar en éste tipo de reacciones hay -- desprendimiento de oxígeno y como la cápsula donde se encuentra contenida la muestra con el producto se halla completamente sellada y aislada contra la posible contaminación del medio ambiente, buscamos un agente químico que presentará las características de una buena capacidad de absorción (dicho agente fue el óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) el óxido de aluminio evita que el oxígeno liberado abulte de tal forma la cápsula que pueda llegar a romperla o agrietarla y que inmediatamente entre en contacto el medio ambiente con el producto descomponiendo éste último y no sabiéndose hasta que grado ésta descomposición se debe al efecto de los rayos Gamma o a la interacción con la atmósfera.

Cabe señalar que todos los movimientos de encapsulado - del producto se realizan en una cámara con una corriente continua de  $N_2$  haciendo el ambiente completamente inerte y libre de reductores.

Las partes de las que consta un contenedor de polietileno son :

- 1) Base de la cápsula
- 2) Mylar
- 3) Anillo opresor
- 4) Tapa de la cápsula

Describiremos brevemente cada una de las partes: La base de la cápsula es la cápsula en sí, sobre su superficie estará colocada la muestra del producto y servirá como armadura para la colocación de las demás piezas.

Mylar. Es una capa delgada y transparente que tiene la función de lograr que el contenido de la muestra no se mueva de la superficie. Esto a la vez es una forma de aislamiento y protección.

Anillo opresor. Como su nombre lo indica, esta pieza fija la capa de mylar a la base de la cápsula, ejerciendo tal presión que estira los posibles dobleces de la capa.

La tapa. Es la parte final del contenedor, ésta fija todas las partes anteriores y sella toda posible entrada de aire. Le da forma a la cápsula.

Para una mejor comprensión de lo antes dicho se ilustra una cápsula con sus diferentes piezas en la Figura 30.

Armado de la cápsula o contenedor.

Antes de indicar la operación de armado, hay que tener la seguridad de que las piezas se encuentran perfectamente limpias y secas.

En base a los cálculos que posteriormente se indicaran se colocan aproximadamente 80 mg de la muestra (que ya deberá tener la consistencia de un polvo fino), sobre la superficie de la cápsula. En seguida y con algún objeto fabricado con material inorgánico se hace presión sobre la muestra de modo que se forme una capa lo más uniforme y delgada posible, no debe quedar ningún espacio de la base de la cápsula sin cubrir.

Ya apisonada, se coloca la capa de mylar que cubrirá -- directamente a la muestra y que quedará fija debido a la fuerza del anillo opresor.

A continuación se colocan sobre el mylar 20 mg de óxido de aluminio (para absorber el  $O_2$  liberado) que serán protegidos a su vez por otra capa de mylar igual a la anterior.

Finalmente la tapa fijará tanto la primera como la última capa de mylar.

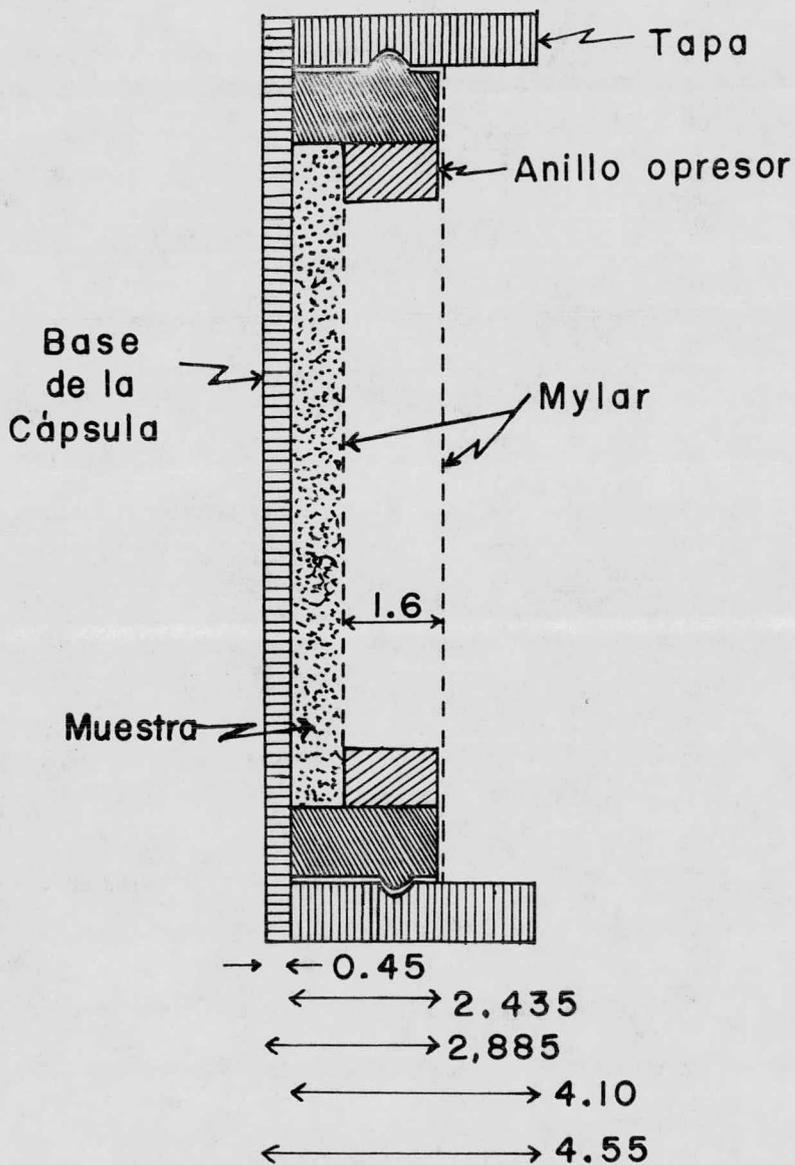
Cálculos y dimensiones de la cápsula.

Dimensiones:

Peso Total

0.5691 gr.

Figura - 30



|   |                           |
|---|---------------------------|
| Volumen del material                      | 0.6015 cm <sup>3</sup>    |
| Densidad calculada                        | 0.9461 gr/cm <sup>3</sup> |
| Area frontal del polietileno              | 1.96 cm <sup>2</sup>      |
| Area útil de la muestra                   | 1.04 cm <sup>2</sup>      |
| Area anular                               | 0.92 cm <sup>2</sup>      |
| Peso del anillo opresor del mylar interno | 0.1878 gr                 |
| Peso del anillo interior con tapa         | 0.3813 gr                 |
| Peso de la tapa                           | 0.1929 gr                 |
| Espesor másico de la tapa                 | 94.61 mg/cm <sup>2</sup>  |

Cálculos: el valor óptimo de la cantidad de muestra (espesor másico) se encuentra alrededor de 10 mg/cm<sup>2</sup> de fierro - total. (24)

Sin embargo nosotros no usamos esta optimización, sino que se usaron alrededor de 20 mg/cm<sup>2</sup> para ser consistentes con investigaciones anteriores. (25)

Así pues haciendo los cálculos para la cantidad total - de Fe<sup>57</sup> en particular tendremos:

se entiende por fierro total:

$$\text{Fe}^{57} = 2.2\%$$

$$\text{Fe}^{56} = \frac{97.8\%}{100.0\%}$$

Si      100 mg. Fe total ----- 2.2 mg. Fe (57)  
           20 mg. Fe total ----- X mg. Fe (57)

$$X = 0.44 \text{ mg. Fe}^{57}$$

por lo tanto: 20 mg. Fe total/cm<sup>2</sup> = 0.44 mg. Fe<sup>57</sup>/cm<sup>2</sup>.

Ejemplo para calcular el espesor másico de ferrato de bario:

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| BaFeO <sub>4</sub> (gr.) | Fe(gr) |
| 257.21                   | 56     |
| X                        | 20     |

$$X = 91.86 \text{ mg. BaFeO}_4/\text{mg. Fe total}$$

c) Irradiación del ferrato de potasio.

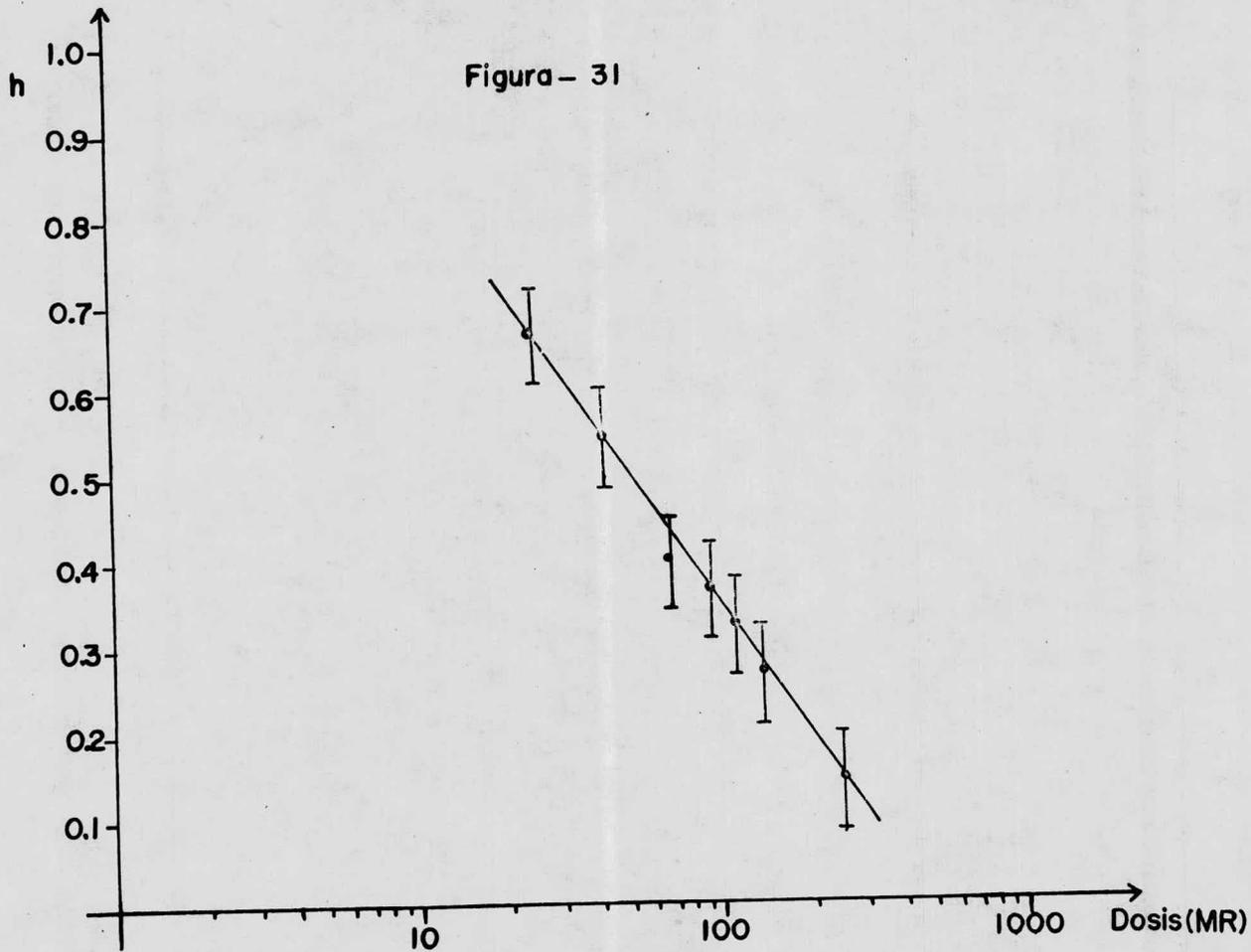
Una pastilla de ferrato de potasio de 80 mg. es sometida a las siguientes radiaciones, con una dosis de radiación -- de 4 MR/hora:

|                      | TIEMPO   |            |
|----------------------|----------|------------|
| a) 25 Mega Rads (MR) | 6 Horas  | 15 Minutos |
| b) 41 Mega Rads "    | 10 Horas | 15 Minutos |
| c) 65 Mega Rads "    | 16 Horas | 15 Minutos |
| d) 90 Mega Rads "    | 22 Horas | 30 Minutos |
| e) 110 Mega Rads "   | 27 Horas | 30 Minutos |
| f) 135 Mega Rads "   | 33 Horas | 45 Minutos |
| g) 250 Mega Rads "   | 56 Horas | 15 Minutos |

En la figura 31 se nota que conforme la dosis aumenta -- también aumenta la cantidad de ferrato que se transforma a ferrito y esto hace que la altura de los picos sea diferente.

Posteriormente se prepararon ocho cápsulas de ferrato -- de potasio y se sometieron también a irradiación como se indica a continuación:

Figura - 31



| Muestra | Dosis (MR) | TIEMPO     |
|---------|------------|------------|
| 1       | 1          | 15 minutos |
| 2       | 4          | 1 hora     |
| 3       | 12         | 3 horas    |
| 4       | 20         | 5 horas    |
| 5       | 60         | 15 horas   |
| 6       | 100        | 25 horas   |
| 7       | 200        | 50 horas   |
| 8       | 300        | 75 horas   |

Se esperaba obtener los mismos resultados que en la primera irradiación, pero esto no fué así.

En la primera irradiación al llegar a 250 MR se observa una cantidad de descomposición bastante grande, mientras que --- en la segunda se llegó hasta 300 MR sin obtener descomposición.- Esto nos marca diferencias que son determinantes en éste tipo de estudio y que explicaremos en seguida.

En la primera irradiación la preparación de la muestra -- no se realizó en una cámara inerte, seca y con paso de nitrógeno, ésto dió lugar a que el producto absorbiera determinada cantidad de agua que propicia la descomposición.

La siguiente reacción de rayos Gamma con el agua de cristalización de los ferratos produce hidrógeno:



El hidrógeno producido resulta ser un fuerte reductor, que al reaccionar con el ferrato de potasio (Fe VI) que es un oxidante fuerte, lo reduce a ferrito de potasio (Fe III). Por supuesto que la cantidad de hidrógeno producido será proporcional a la radiación recibida.

En lo que se refiere al encapsulado de las muestras, mencionamos la necesaria presencia del óxido de aluminio como absorbedor del oxígeno desprendido. Este óxido de aluminio puede también absorber la cantidad de humedad presente ya sea en el producto o en la atmósfera interna de la cápsula.

En la primera irradiación la muestra no llevaba óxido de aluminio. Estas dos causas fueron corregidas en la segunda irradiación y es por esto quizás que en ésta última no se observó ningún cambio aparente en los resultados.

d) Irradiación del ferrato de bario.

Se encapsuló una muestra de ferrato de bario 100% puro, bajo las siguientes dosis de irradiación:

- a) 100 Mega Rads
- b) 200 " "
- c) 300 " "
- d) 400 " "

Se penso que con 400 MR la muestra se descompondría completamente, pero no fué así, a una dosis de radiación tan

alta como son 400 MR el ferrato de bario no mostraba descomposición alguna.

Esto nos dá suficiente criterio para decir que el ferrato de bario es mucho más estable que el ferrato de potasio, -- ambos en las mismas condiciones.

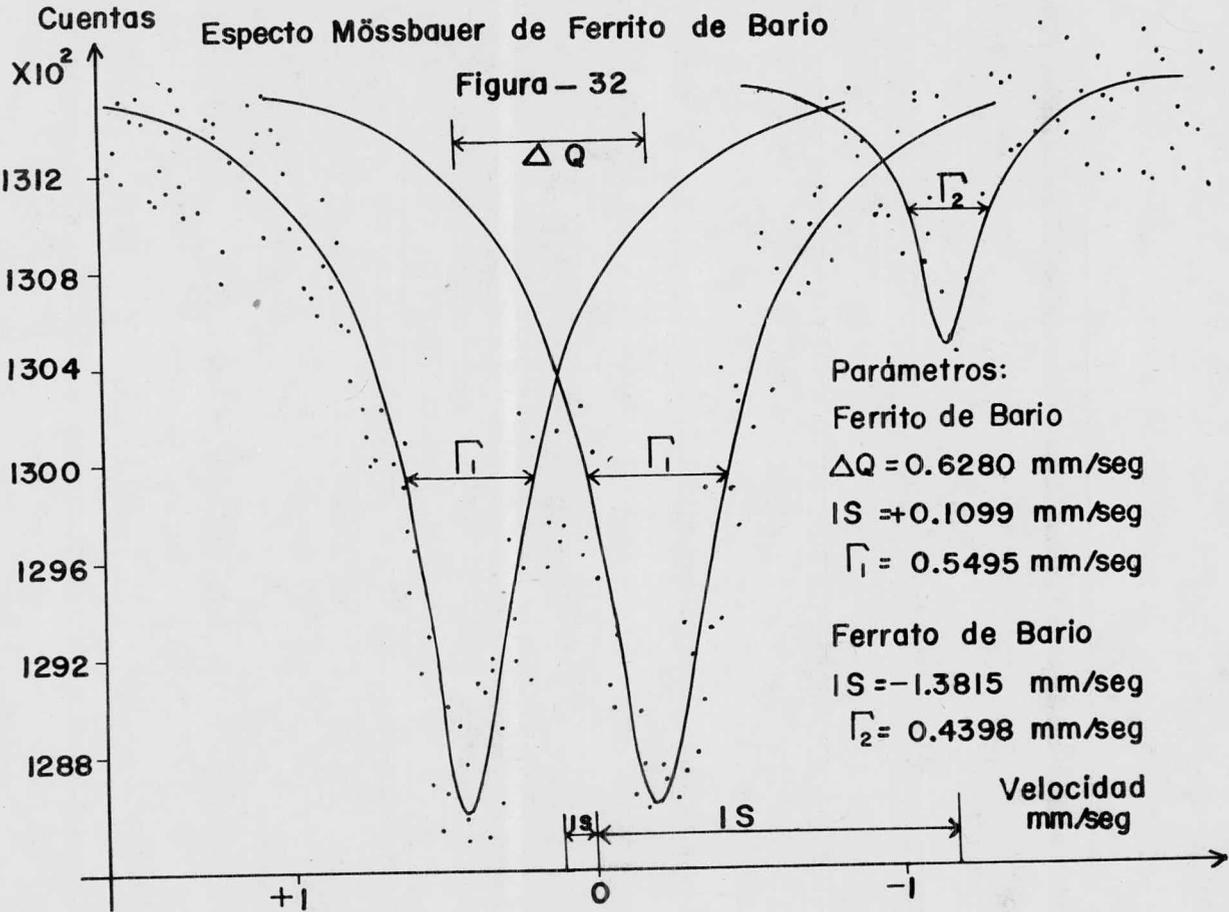
Posteriormente un lote de ferrato de bario, sin lavar -- se encapsuló en cuatro pastillas, con sus debidas precauciones (Nota), y se irradiaron a:

- a) 120 Mega Rads
- b) 300 Mega Rads
- c) 800 Mega Rads
- d) 1500 Mega Rads

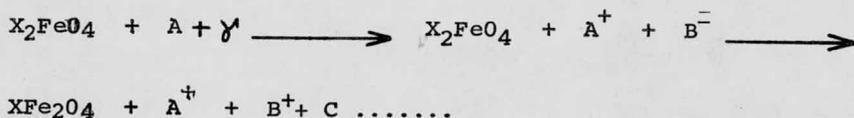
Nota: Además de las precauciones ya indicadas la cápsula se introdujo en una bolsita de polietileno perfectamente -- cerrada, para evitar que con dosis altas de radiación fuera -- a reventar la cápsula y a exponerse el producto. Esto también se realizó dentro de la cámara inerte.

Ya que en la primera irradiación de 400 MR todavía no -- se descomponía el ferrato se pensó que lo haría entre los 400- y 1000 MR, pero tampoco sucedió así, pues al ver el espectro -- de la primera cápsula de 120 MR el ferrato ya estaba descompues<sub>to</sub>. Figura 32.

Buscamos los factores que hacen la diferencia entre la --



primera y la segunda irradiación para justificar estos resultados y la única diferencia que se encontró fué la de las impurezas. Ya -- que el producto para la segunda irradiación no se lavó y es muy posible que algunas sales como el acetato de bario y el acetato de potasio hallan quedado ocluidas dentro del cristal, así que al irradiar la muestra la radiación actuó tanto sobre el ferrato como sobre las impurezas, pero estas produjeron radicales que al interactuar con el ferrato aceleraron el proceso de reducción de la siguiente forma



Lo descrito anteriormente se puede sintetizar así: El ferrato de potasio más la impureza se descompuso totalmente a los 300 MR aproximadamente, en tanto que el ferrato de potasio puro no se descompuso con 300 MR. Figura 33. Con el ferrato de bario sucedió exactamente lo opuesto, el primer caso fue ferrato de bario puro pero -- que no sufrió efecto alguno con mas de 500 MR, sin embargo, el ferrato de bario más la impureza se descompuso totalmente con 100 MR. Figura 34.

Figura-33

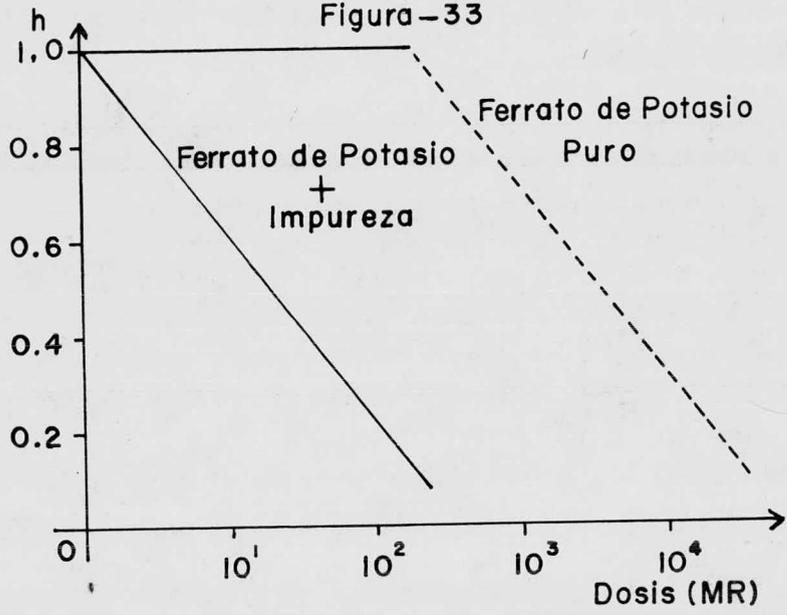
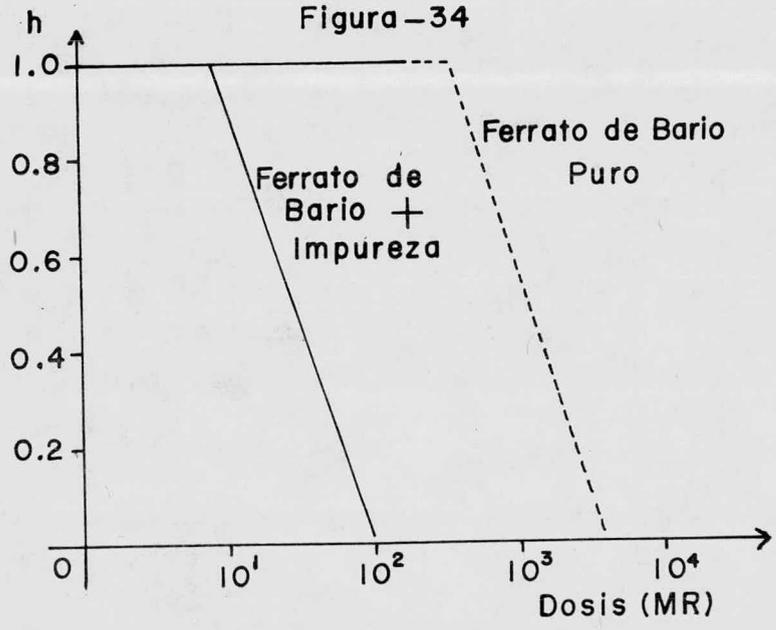


Figura-34



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

- 23.- Manual del Irradiador Gammabeam 650.
- 24.- N.N. Greenwood and T.C. Gibb.  
Mössbauer Spectroscopy.  
Chapman and Hall Ltd. (1971).
- 25.- "Mössbauer Study of the Changes Induced in Hexavalent  
Iron Compounds by Gamma Radiation"  
H. Arriola, A. Jiménez, P. Ramos, A. Croset Bull Am.  
Society May. 1976 Vol. 21 No. 5.
- 26.- J. W. T. Spinks and R. J. Woods  
John Wiley and Sons, Inc. New York 1964.
- 27.- G. K. Werthein and R. H. Herber  
J. Chem. Phys. 36,2497 (1962).
- 28.- Burton, Kirby-Smith, Magee. Comparative Effects of  
Radiation. John Wiley & Sons, Inc. New York. London (1960).
- 29.- Toshio Ichida. Bulletin of the Chemical Society of Japan  
Vol. 46, 79-82 (1973).

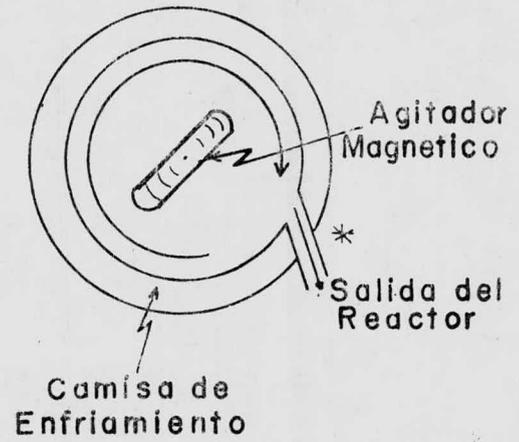
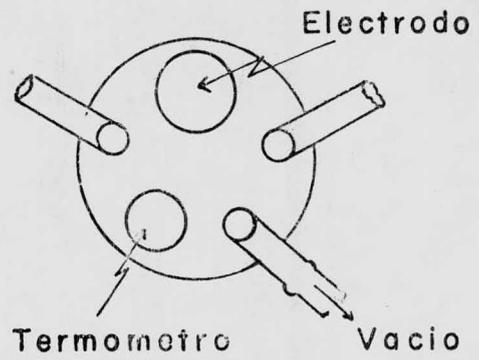
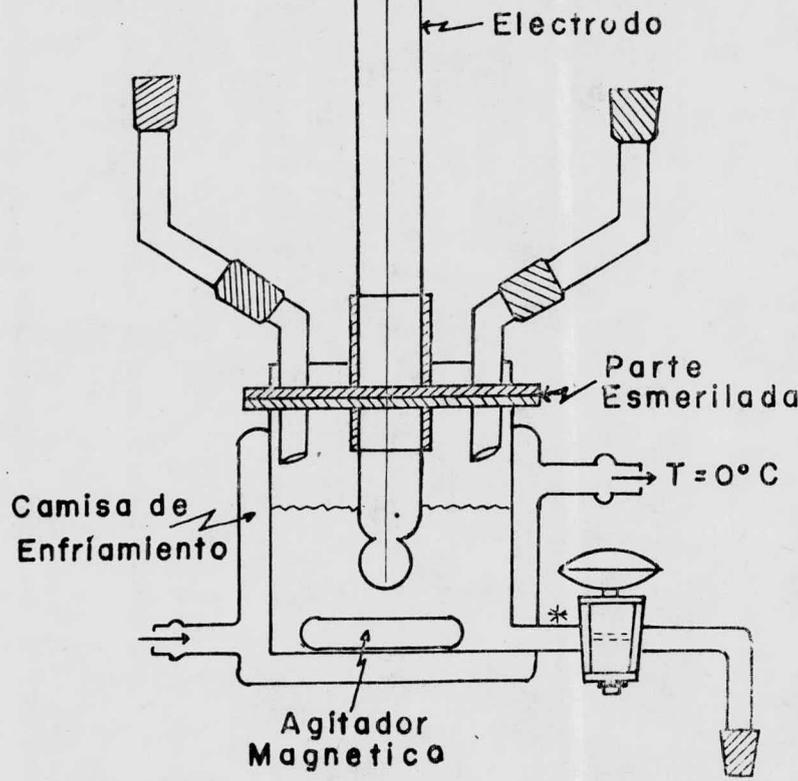
## C A P I T U L O V

### CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo llegamos a la conclusión de que es necesario utilizar equipo especialmente diseñado para la elaboración de los ferratos. Por este motivo diseñamos un equipo que satisface todas las condiciones específicas del proceso, permitiendo detectar el momento en el que se efectúa la reacción o bien cuando se lleve a cabo la descomposición del producto.

En las figuras 35, 36 y 37 se muestra detalladamente cada una de las partes que integran dicho equipo; así mismo en la figura 38 mostramos el equipo completo.

Figura- 35  
**REACTOR**  
80 ml.



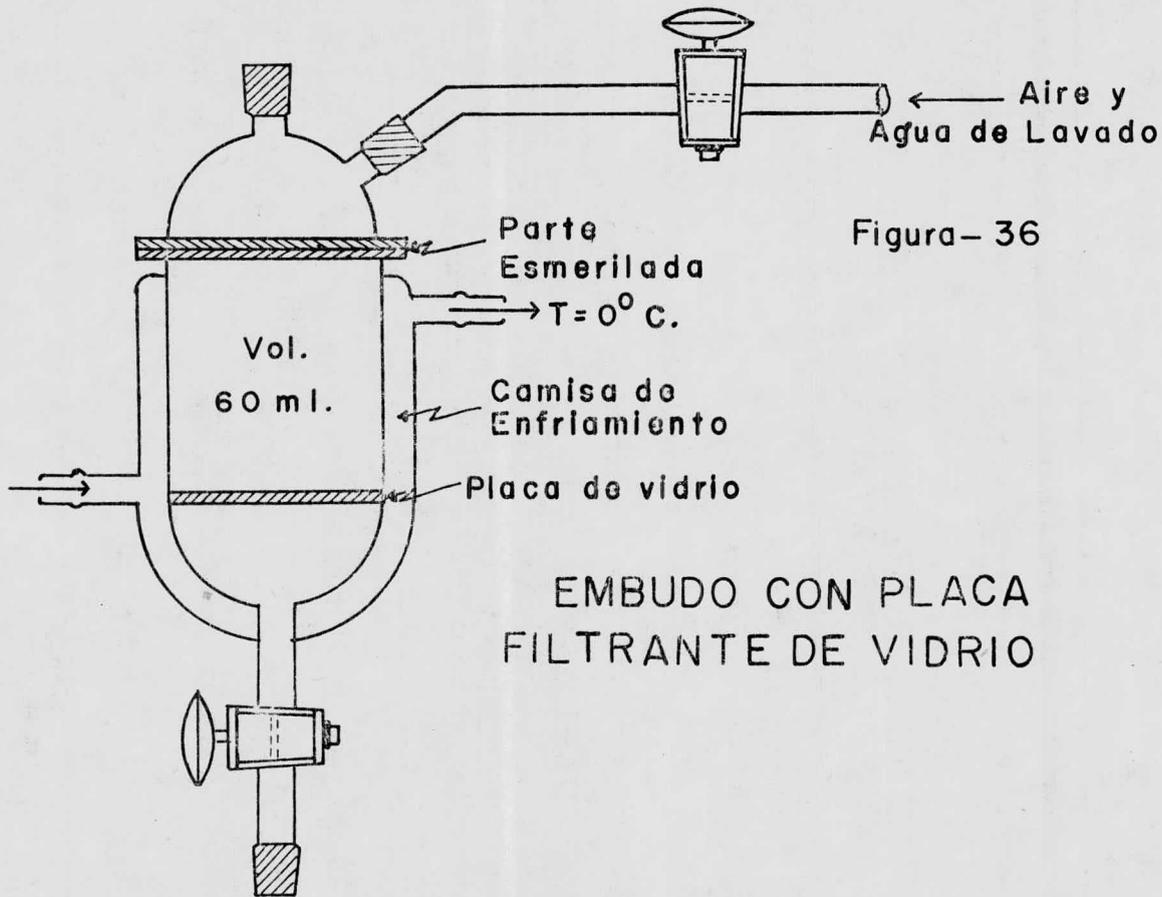
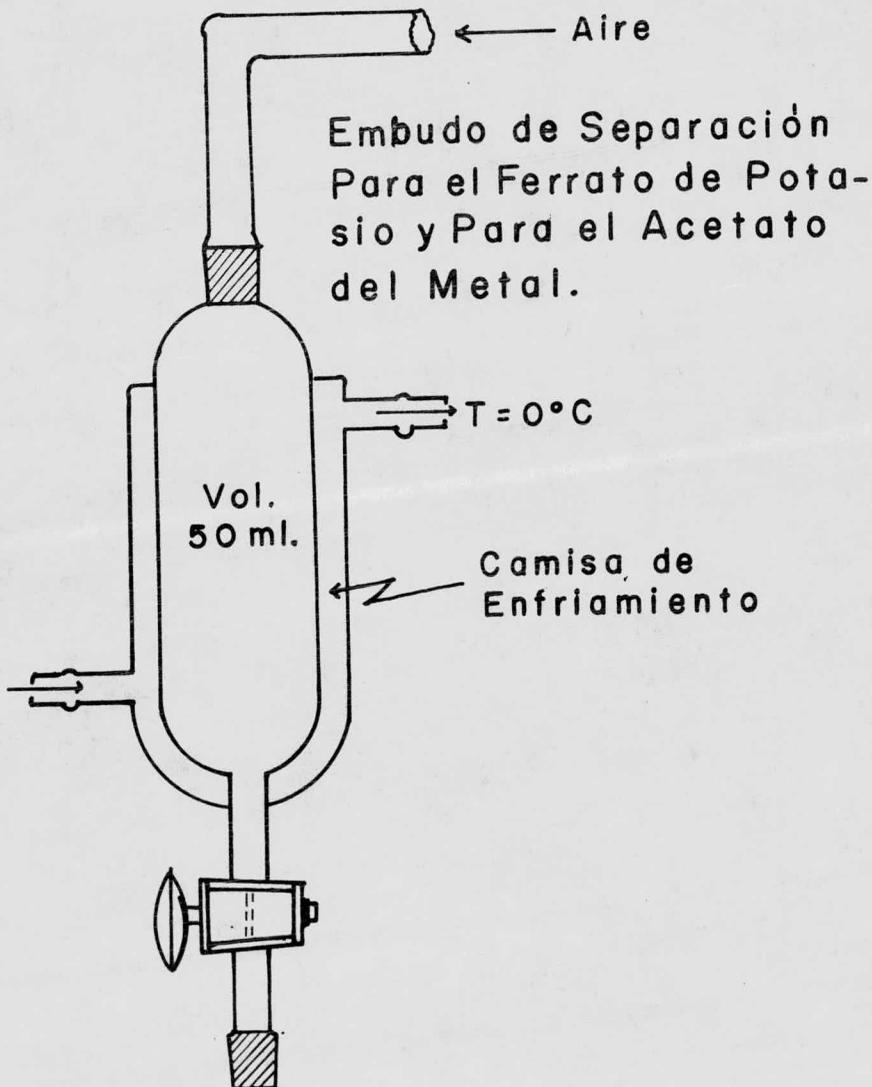


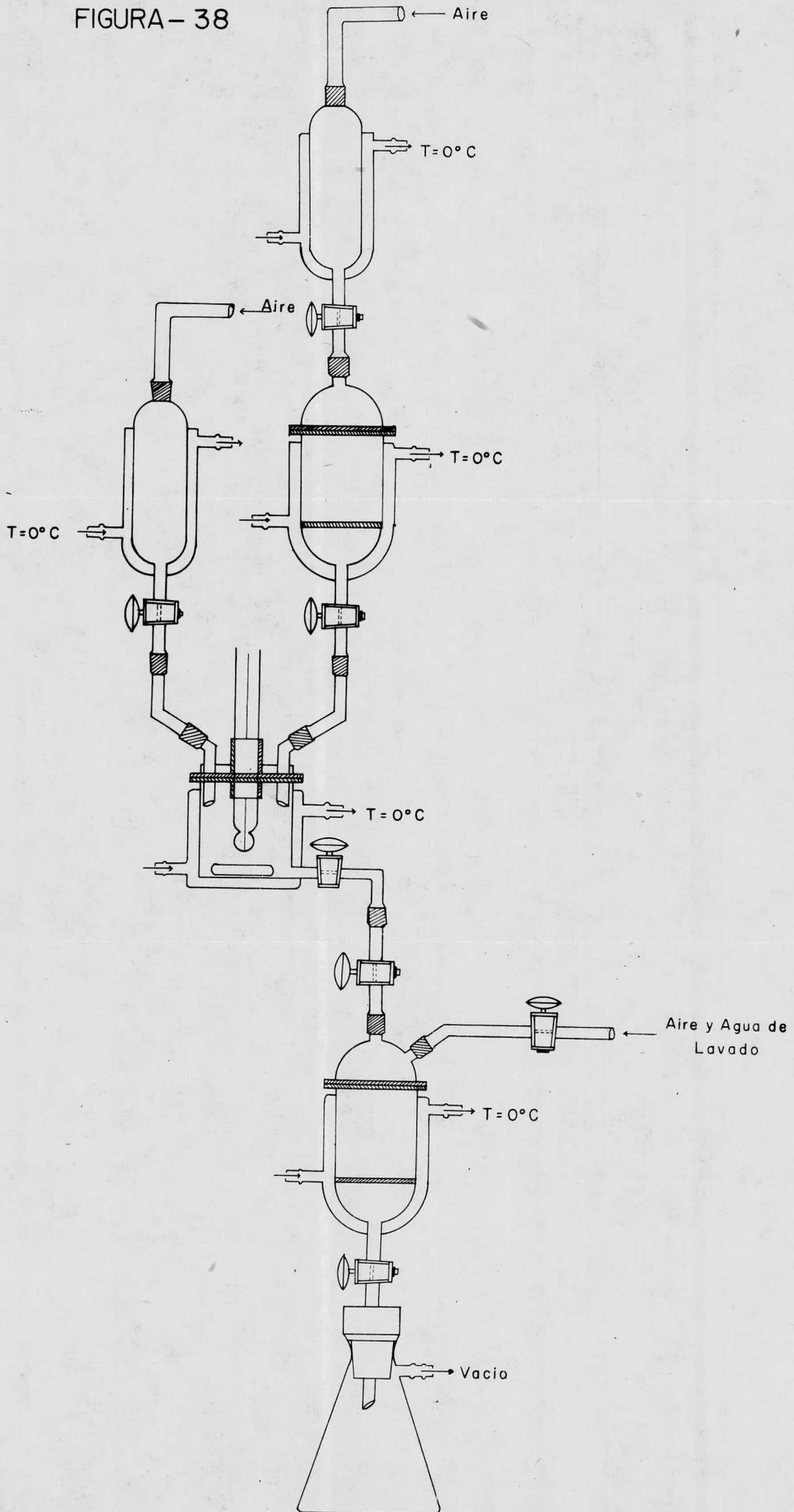
Figura- 36

Figura- 37



# EQUIPO UTILIZADO PARA OBTENER FERRATOS

FIGURA- 38



**TESIS HERRERA**  
UNICO SISTEMA EN EL PAIS  
PASEO DE LAS FACULTADES  
No. 52-C  
548-52-23 548-32-17  
CIUDAD UNIVERSITARIA