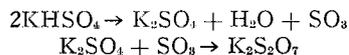


Estudio térmico del mineral mercallita, KHSO_4 (*)

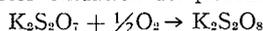
Por JOSÉ M.^a AMIGÓ (**)

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento térmico de la mercallita. Se estudia la descomposición del sulfato monopotásico (mercallita) en sulfato potásico y piro-sulfato potásico:

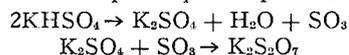


La aparición del peroxidisulfato potásico posiblemente se debe a una posterior oxidación del piro-sulfato potásico:

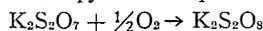


RÉSUMÉ

On a étudié la conduite thermique de la mercallite. Le sulfate monopotassique (mercallite) fond avec décomposition en se formant sulfate potassique et piro-sulfate potassique:

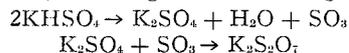


La formation du peroxidisulfate potassique on doit à une oxidation postérieur du pyrosulfate potassique:

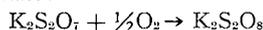


SUMMARY

The mercallite (potassium hydrogen sulfate) is decomposed into potassium sulfate and potassium pyrosulfate by thermic treatment, according to the following reactions:



When thermic treatment is carried on, the potassium peroxydisulfate appears, due to a possible oxydation of the potassium pyrosulfate:



I. DATOS MINERALÓGICOS

La mercallita se ha citado en los depósitos fumarólicos del Vesubio (1) y recibe el nombre del director del Observatorio del Vesubio, Giuseppe Mercalli (1850-1914).

(*) Este trabajo ha sido realizado parcialmente con una Beca de la Fundación Juan March y con la Ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

(**) Profesor Adjunto de Cristalografía, Mineralogía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona.

Cristaliza en el sistema rómbico. Aparece como estalactitas formadas por diminutos cristales tabulares. Los cristales artificiales son tabulares {001} y a veces alargados [100].

No presenta exfoliación. Peso específico: 2,310; 2,322 (en los cristales artificiales). Brillo vítreo. Incoloro cuando es puro; a veces de color azulado, posiblemente debido a contener impurezas de Cu (2). Índices de refracción, $\gamma = 1,445$, $\beta = 1,460$, $\alpha = 1,491$. Ópticamente biáxico positivo.

Los asociados normales son misenita [$6\text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$], hieratita [F_6SiK_2], fluoruro potásico, y fluoruros de Na, Ca, Mg y Al.

Químicamente responde a la fórmula, KHSO_4 . La sal funde a 216-218°C. A presión ordinaria el sulfato monopotásico presenta una transformación estructural rómbico \rightleftharpoons monoclinico (3).

Estructuralmente la mercallita ha sido estudiada por LOOPSTRA y Mc GILLAVRY (4); quienes determinaron las magnitudes de la celda elemental; valores que han sido posteriormente afinados por CRUICKSHANK (5). El grupo SO_4 es un tetraedro casi regular, con la distancia S-O = 1,47 - 1,52 Å, la S-OH es similar (1,56 Å); los grupos tetraédricos están unidos por átomos de H, de magnitud 2,62 Å, sensiblemente paralelos al eje a.

Las magnitudes de la celda elemental de la mercallita son:

$$a_0 = 8,46 \pm 0,02 \text{ \AA}; b_0 = 18,46 \text{ \AA};$$

$$c_0 = 9,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

La celda elemental de la mercallita contiene 16 moléculas respondiendo a la fórmula KHSO_4 (6).

II. TRABAJO EXPERIMENTAL

a) Roentgenografía

El sulfato monopotásico se ha identificado mediante un difractor Philips (7) (8) (9) PW 1010,

equipado con un tubo PW 1016 con ánodo de Cu, goniómetro vertical PW 1050 y panel electrónico registrador PW 1057.

Se han utilizado las siguientes condiciones de trabajo: contador proporcional, PW 1065/10; filtro, Ni; ventanas, 1° — 0,1 mm — 1°; KV, 40; mA, 20; RM, 16 × 1; TC, 4; barrido a partir de $2\theta = 18^\circ$.

b) Análisis térmico diferencial

Se ha utilizado un "Dita Furnace Type II", marca A. R. Bolton & Co. Ltd., de horno horizontal, que presenta una gama potencial de trabajo comprendido entre temperatura ambiente y 1000°C. La velocidad de calentamiento es de 10°C/minuto. El tratamiento térmico se ha realizado a atmósfera ambiente. Los termopares son de Cromel-Alumel (10) (11).

III. RESULTADOS OBTENIDOS

a) Roentgenografía

El sulfato monopotásico ha sido identificado por difracción de rayos X¹ (ASTM : 11-649). Igualmente se ha obtenido el diagrama de rayos X correspondiente a la misma muestra calentada hasta 250°C y enfriada rápidamente; si se compara con el anterior, veremos que aunque algunas líneas coinciden con el sulfato monopotásico (ASTM: 11-649), se observa la aparición de otras líneas correspondientes a otras fases nuevas: sulfato potásico (ASTM: 5-0613) y piro-sulfato potásico (ASTM: 1-0717). Por último se ha realizado otro diagrama de rayos X correspondiente a otra muestra de sulfato monopotásico calentada hasta 300°C y mantenida esta temperatura durante unas 4 horas; el diagrama de rayos X es mucho más claro que el anterior, distinguiendo las tres fases siguientes, resultado de la descomposición del sulfato monopotásico: sulfato potásico (ASTM: 5-0613), piro-sulfato potásico (ASTM: 1-0717), y peroxidisulfato potásico (ASTM: 12-583).

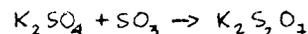
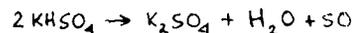
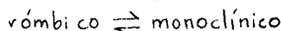
b) Análisis térmico diferencial

El termograma de la mercallita (fig. 1) determinado al aire está caracterizado por dos máximos endotérmicos, el último de los cuales, correspondiente a la descomposición del sulfato monopotásico, parece efectuarse en dos etapas.

El primer máximo endotérmico correspondiente a la transformación de la forma rómbica se inicia a 175°C, produciéndose el máximo de la transformación a 180°C.

El segundo máximo endotérmico corresponde a la descomposición del sulfato monopotásico en sulfato

Transformación estructural



Descomposición térmica

Max. 350°C.

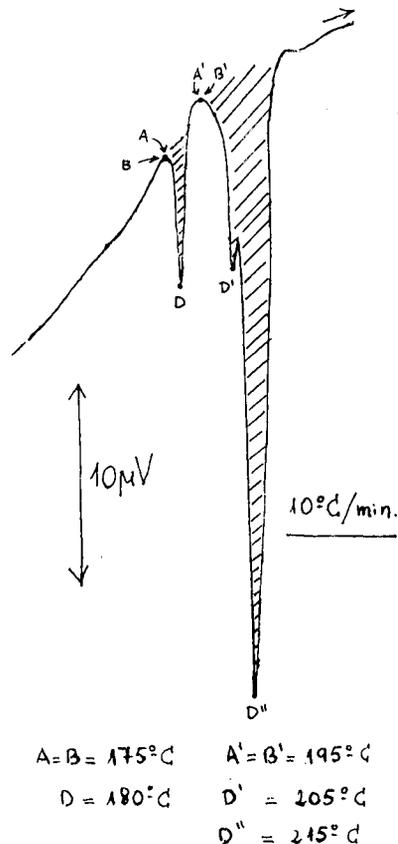


Fig. 1. — Termograma de la mercallita.

potásico, piro-sulfato potásico y peroxidisulfato potásico. La descomposición se inicia a 195°C, finalizando una primera etapa a 205°C, la reacción de descomposición finaliza totalmente a 215°C.

IV. CONCLUSIONES

De acuerdo con los datos experimentales obtenidos podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. Antes de la fusión, el sulfato monopotásico (mercallita) experimenta una transformación estructural reversible; esta transformación rómbico \rightleftharpoons monoclínico puesta de manifiesto por el A. T. D. se realiza entre 175-180°C.

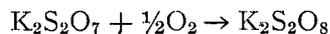
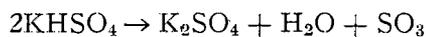
2. La fusión se inicia a 195°C; la forma del máximo indica que ésta se realiza en dos etapas, des-

1. Fichas de la AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (1960) (Editor: SMITH, J. V.) Index to the X-Ray powder data File, ASTM Special Technical Publication 48-1.

componiéndose el sulfato monopotásico (mercallita), en sulfato potásico y piro-sulfato potásico.

3. La transformación estructural y la descomposición del sulfato monopotásico (mercallita) se verifican a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, con una diferencia no mayor de 20°C.

4. El estudio roentgenográfico pone de manifiesto que la fusión del sulfato monopotásico (mercallita) se realiza con descomposición. El estudio mediante la difracción de rayos X nos señala la presencia de sulfato potásico, piro-sulfato potásico y peroxidisulfato potásico. Este último posiblemente es resultado de una posterior oxidación del piro-sulfato potásico (el estudio térmico se ha realizado a atmósfera ambiente). Por consecuencia, la formación de esta tres fases ha tenido lugar según las reacciones siguientes:



BIBLIOGRAFÍA

1. CAROBBI (1935): *Acc. Linc., Rend.*, 21, 385.
2. PALACHE, CH.; BERMAN, H. y FRONDEL, C. (1951): *Dana's System of Mineralogy*, 11, 395, Wiley, New York.
3. BRIDGMANN, P. W. (1916): *Proc. Ann. Acad. Sci.*, 52, 124.
4. LOOPSTRA, L. H. y MC GILLAVRY, C. H. (1958): *Acta Cryst.*, 11, 349.
5. CRUICKSHANK, D. W. J. (1964): *Acta Cryst.*, 17, 682.
6. ODA, S. (1939): *J. Chem. Soc. Japan*, 60, 162.
7. GUINIER, A. (1956): *Theorie et technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris.
8. BARRAUD, J. (1960): *Principes de la Radiocristallographie*, Masson et Cie., Paris.
9. DOWLING, P. H.; HENDREE, C. F. y PARRISCH, W. (1963): *Rev. Technique Philips*, 18, 268.
10. MAZIERES, Ch. (1964): *Analytical Chem.*, 36, 202.
11. MACKENZIE, R. C. (1957): *Differential Thermal Investigation of Clays*, Mineralogical Society. London.