

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO

REVISTA DEL MUSEO DE LA PLATA

(NUEVA SERIE)

ESTUDIO DE UN ALUMBRE DE AMONIO DE COCHINOCA

PROVINCIA DE JUJUY, ARGENTINA

POR

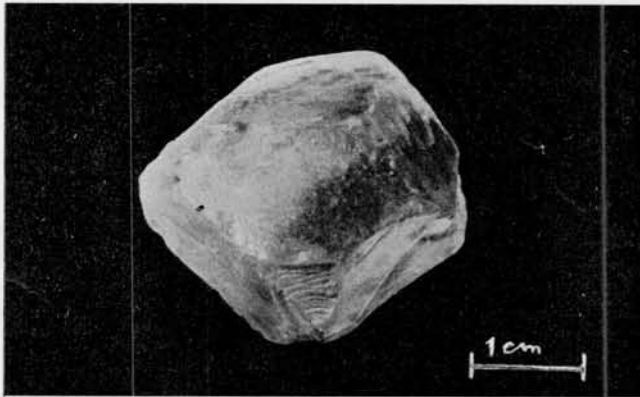
CESAR R. CORTELEZZI

Extracto de la REVISTA DEL MUSEO DE LA PLATA (NUEVA SERIE)
Sección Geología, Tomo VI, páginas 11-18

LA PLATA
REPÚBLICA ARGENTINA

1966

El cristal presenta un hábito cúbico, con buen desarrollo de las caras del cubo y en menor proporción de octaedro. Algunas de las primeras presentan superficies cóncavas, mientras que las segundas poseen estrías y escalones, lo cual indica un desarrollo de las mismas en forma de tolvás. El tamaño del cristal es de 248 mm y su aspecto puede observarse en la figura 1. Como podrá apreciarse, se trata de un cristal nada común en cuanto a su desarrollo, ya que en general el alumbre de amonio se presenta con hábito fibroso o columnar. La



superficie no presenta eflorescencia. El lado opuesto a la fotografía no posee caras desarrolladas, sino una superficie irregular, lo cual evidencia que su crecimiento se ha producido a partir de esa superficie. El cristal es incoloro y transparente. El peso específico se determinó mediante picnómetro, utilizándose kerosene, por la solubilidad del mineral en agua; el valor obtenido es de 1.641.

El cristal no presenta anomalías ópticas y su índice de refracción con luz de sodio es de 1.457.

Análisis químico. El análisis se realizó sobre una parte del cristal de aproximadamente 1 g; los resultados figuran en la columna 1.

	1		2	3
Al %/o.....	5.6	Al ₂ O ₃	11.86	11.57
N ⁺ ₄ %/o.....	4.0	(NH ₄) ₂ O.....	4.78	5.23
SO ⁻ ₄ %/o.....	42.0	SO ₃	35.78	35.11
H ₂ O %/o.....	47.2	H ₂ O.....	46.84	47.82
K %/o.....	0.3	Res.....	1.19	0.40
Na %/o.....	0.1			

Los análisis que figuran en la tabla, columnas 2 y 3, corresponden a muestras de Utah y a Wamsutter, Wyoming. Consignadas en Palache, Berman y Frondel (1951). Podrá apreciarse la coincidencia de los análisis, los cuales responden a la fórmula $(\text{SO}_4)_2 \text{Al NH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

ANALISIS ROENTGNOGRAFICO

Fracciones del cristal se estudiaron mediante rayos X, usándose el método de polvo. Los diagramas se realizaron con cámara de 114.83 mm. Radiación de cobre λ 1.5405 y filtro de níquel, con una exposición de 8 horas. Los espaciados figuran en la columna 1 de la tabla adjunta N° 1; las intensidades son apreciadas. La columna 2 corresponde a los valores consignados en las fichas de ASTM (7-22), para la misma sustancia.

Al mismo tiempo se realizó un diagrama por difracción de la sustancia pura (droga p/análisis Merck) y se obtuvieron valores similares a los espaciados consignados en la ficha de ASTM.

Existe una gran similitud entre los valores de la muestra estudiada y los de la sustancia pura, especialmente en sus líneas más intensas.

ANALISIS DIFERENCIAL TERMICO

El análisis se realizó con el equipo Gebrüder Netzcht, que posee la Facultad de Química y Farmacia de la U. N. de La Plata; se utilizaron portamuestras de platino y termocuplas de platino-rodio. Se empleó registro fotográfico y como material de referencia Al_2O_3 . La velocidad de calentamiento fue de 10° por minuto, hasta una temperatura final de 900° C. La curva obtenida figura en el gráfico 1.

Las inflexiones endotérmicas a 100° , 139° y 212° indican pérdida de agua por cristalización en distintos grados de unión al retículo. La inflexión, que comienza a 300° C y alcanza su valor máximo a 752° C, indica una pérdida inicial de NH_3 , seguida por un comienzo de pérdida de SO_3 , cuya mayor intensidad se alcanza a 775° C. No he encontrado curvas de este mineral en la bibliografía consultada, pero en general se asemeja a las obtenidas para alunitas.

TABLA N° 1

1		2	
dA	1	dA	I/I ₁
7.08.....	6	7.07.....	56
6.10.....	2	6.13.....	12
5.40.....	7	5.48.....	53
4.98.....	6	4.998.....	35
4.33.....	10	4.327.....	100
4.04.....	8	4.079.....	78
3.67.....	5	3.691.....	37
3.25.....	9	3.395.....	5
3.08.....	6	3.273.....	77
2.94.....	5	3.060.....	28
2.86.....	4	2.967.....	22
2.78.....	6	2.883.....	14
2.71.....	4	2.810.....	33
2.65.....	4	2.738.....	18
2.59.....	3	2.672.....	14
2.49.....	1	2.608.....	11
2.39.....	1	2.499.....	10
2.33.....	3	2.402.....	7
2.25.....	1	2.358.....	12
2.22.....	2	2.275.....	7
2.12.....	2	2.237.....	11
2.02.....	2	2.130.....	8
1.97.....	2	2.098.....	4
1.91.....	4	2.068.....	8
		2.039.....	10
		2.012.....	10
		1.985.....	10
		1.935.....	15
		1.910.....	2

ESPECTROGRAFIA DE INFRARROJO

El estudio se realizó empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 221, con óptica de NaCl, calibrado en la forma usual con las bandas de una película de poliestireno. Las muestras se prepararon mediante la técnica habitual de pastillas de BrK. Agradezco especialmente al Lic. E. J. Baran, de la Facultad de Química y Farmacia de

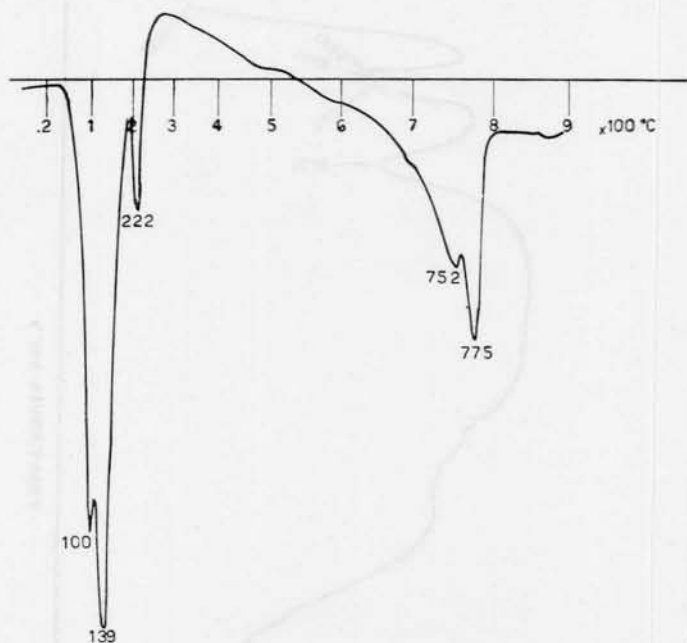
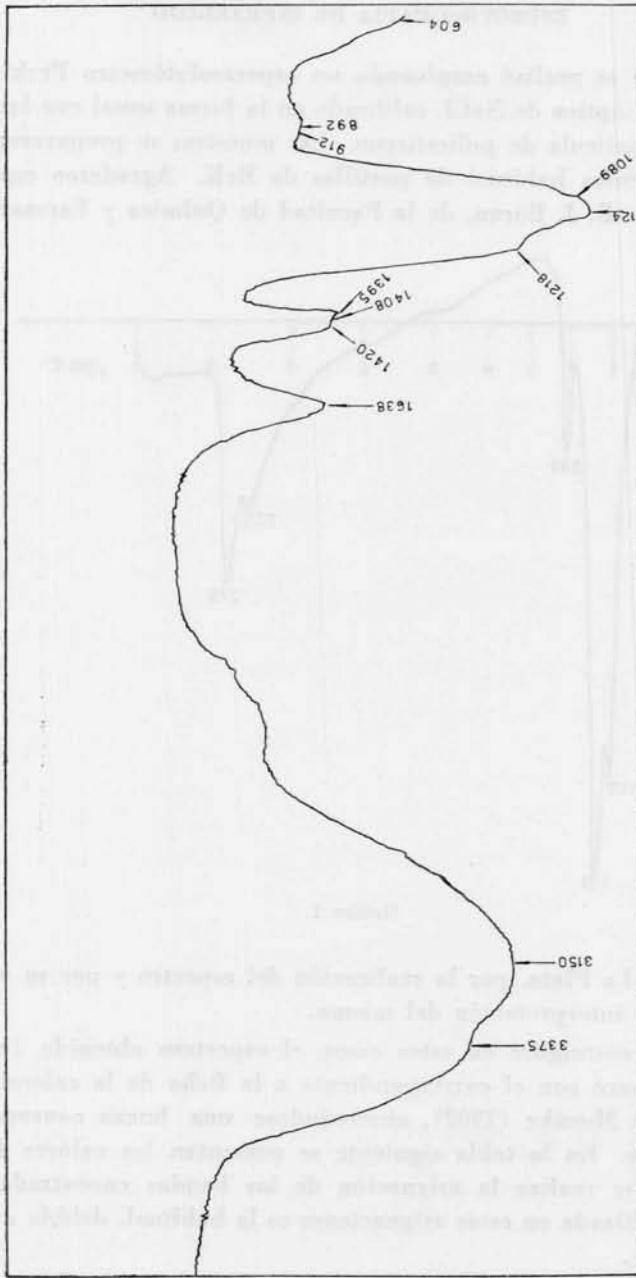


Gráfico 1

la U. N. de La Plata, por la realización del espectro y por su valiosa ayuda en la interpretación del mismo.

Como es costumbre en estos casos, el espectro obtenido (gráfico 2), se comparó con el correspondiente a la ficha de la colección de espectros de Moenke (1962), observándose una buena concordancia entre ambos. En la tabla siguiente se presentan los valores de frecuencias y se realiza la asignación de las bandas encontradas. La notación utilizada en estas asignaciones es la habitual, debida a Herzberg (1945).



FRECUENCIA (cm⁻¹)

Gráfico 2

TRANSMITANCIA (%)

Mineral de estudio	Moenke	Asignación
3375.....	3400	$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$
3150.....	3120	$\nu_3 \text{NH}_4^+$
1638.....	1640	$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$
1420.....	1446	
1408.....	1410	$\nu_4 \text{NH}_4^+$
1395.....		
1218.....	—	
1124.....	1100	$\nu_3 \text{SO}_4^-$
1089.....	—	
892.....	930	

Además, la forma general del espectro, en cuanto a la relación de intensidades y ancho de bandas, concuerda también satisfactoriamente. Las dos bandas en las zonas de altas frecuencias ($3.375 - 3.190 \text{ cm}^{-1}$) no están bien definidas por ser muy anchas. La primera de ellas corresponde al modo ν_3 del agua (estiramiento antisimétrico del enlace O—H) y la segunda es asignada al modo ν_3 del ión amonio (estiramiento antisimétrico del enlace N—H). Esta banda fue discutida previamente por Mathieu y Poulet (1960) en un interesante trabajo sobre compuestos de amonio; estos autores dan al valor de 3.200 cm^{-1} para el modo ν_3 del amonio en el alumbre. En esta zona cabría esperar todavía una tercera banda, que se presenta habitualmente en la zona de $3.000 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$ y que se debe al modo ν_1 (estiramiento simétrico del enlace O—H del agua). Evidentemente esta banda no alcanza a verse, pues debe estar cubierta por las otras dos.

La banda en 1.638 cm^{-1} corresponde a la deformación H—O—H (modo ν_2). La banda siguiente, centrada en 1.408 cm^{-1} corresponde a la deformación antisimétrica (modo ν_4) del ión amonio, aunque no puede justificarse con claridad la estructura fina de esta banda.

La banda centrada en 1.124 cm^{-1} y que en el espectro en estudio posee algunos detalles estructurales que no aparecen en el de Moenke, corresponde al modo ν_3 (estiramiento antisimétrico) del ión sulfato.

Menos claro resulta el significado de la banda en 892 cm^{-1} , aunque posiblemente se trate de una combinación. La zona final del espectro está menos clara y definida que en el de Moenke, debido en parte a que en esta zona el equipo usado no responde con mucha precisión.

De la breve discusión anterior se desprende claramente que prácticamente todas las bandas observadas pueden interpretarse como debidas a un compuesto que tiene en su constitución iones sulfato, amonio y moléculas de agua.

ESPECTRO DE LA SAL PURA

A efecto de lograr una confirmación plena de lo expuesto, se realizó un espectro de una muestra pura de alumbre de amonio (Merck, p.a.). Se encontró así que el espectro de la sal pura es prácticamente idéntico al del diagrama 2, salvo algunos pequeños desplazamientos en los valores de frecuencias y algunas pequeñas alteraciones en la estructura general de las bandas; la más notable de estas variaciones se presenta en la banda atribuida al modo v_4 del amonio, que aparece perfectamente desdoblada en dos componentes (1.429 y 1.389 cm^{-1}). Por otro lado, es importante mencionar el hecho de que la banda de 892 cm^{-1} aparece también en la sal pura (mejor definida y en 910 cm^{-1}), lo que quita toda duda respecto a su origen.

CONCLUSIONES

En base a la información obtenida por la observación microscópica, análisis químico, roentnográficos, diferencial térmico y espectrografía de infrarrojo, se puede afirmar que el cristal estudiado corresponde al alumbre de amonio, de tamaño poco habitual en la naturaleza para este tipo de sulfato.

La Plata, noviembre de 1966.

BIBLIOGRAFIA

1. HERZBERG, G. *Infrared and Raman Spectra*. — Van Nostrand, New York, 1945.
2. MATHIEU, I. P. y POULETI, H. *Las frecuencias fundamentales del ion amonio*. — Spectrochim. Acta, 16, 696, 1960.
3. MOENKE, HORST. *Mineralspektren*. — Akademie-Verlag, Berlin, 1962.
4. PALACHE, CH., BERMAN, H. y FRONDEL, C. *The System of Mineralogy*. II, J. Wiley, New York, 1951.