

la formación de color en ladrillos rojos y amarillos

Folke Sandford and Berne Liljegen

(Transactions of Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, N.º 282, 1963.)

Es de todos conocido que los colores rojo y amarillo pueden presentarse en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, en función de la relación cuantitativa $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$. Seger (1) hizo una descripción detallada razonable de las necesidades de una arcilla a este respecto, es decir, para producir un color rojo o amarillo en la cocción.

El color del óxido férrico libre puede variar del rojo, pasando por pardo rojizo y violeta, al negro, dependiendo de la temperatura y la manera de producirse. Hedvall (2) ha mostrado que el óxido férrico hecho de sulfato de hierro es escamoso y rojo brillante, en tanto que el óxido férrico preparado a partir del oxalato de hierro, por ejemplo, tiene una estructura granular y un color rojo oscuro. De acuerdo con Hedvall, estas diferencias de color son causadas por «defectos hereditarios» e imperfecciones en la red. El óxido férrico oscurecerá si se calienta a una temperatura donde desaparecen gradualmente los defectos de la red. Calentando el óxido férrico a 1.000°C , por ejemplo, generalmente se tornará oscuro a medida que pierda oxígeno y se transformará parcialmente en $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Todos los compuestos conocidos en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ son de color pardo oscuro a negro, no teniéndose noticia de compuestos amarillos. Hedin (3) investigó las sombras de color de este sistema y de los que forman parte de él. El fue capaz de demostrar que el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede formar una solución sólida con el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que entonces el color rojo del óxido férrico se conserva y sobrevive a temperaturas relativamente altas. Una muestra de la composición $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ puede calentarse durante 1 hora a 1.300°C sin que el óxido férrico pierda su color rojo.

Dal (4), como antes lo había hecho Hedin, llegó a la conclusión de que ha de estar presente la alúmina para que puedan formarse los colores amarillos.

La formación de color en arcillas para ladrillos ha sido también estudiada por Vosknil, van der Giesen, Vermeulen (5), Piltz (6), Klaarenbeek (7) y otros. Sus investigaciones han confirmado el hecho de que el color amarillo de los ladrillos no puede adscribirse a cualquier combinación química demostrable del óxido férrico con los otros óxidos componentes de la arcilla.

Las investigaciones publicadas hasta la fecha en lo que concierne al color en el ladrillo, son prácticamente unánimes, alcanzando los siguientes resultados: En el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se presentan colores rojos cuando el contenido de óxido cálcico es relativamente bajo y el contenido en óxido férrico más bien alto. Los colores amarillos se obtienen cuando el contenido en óxido cálcico es relativamente alto, en tanto que el de óxido férrico es moderado. El color rojo es causado por el óxido férrico, bien en forma libre o como solución sólida en alúmina. No ha sido posible explicar el color amarillo como resultado de cualquier compuesto químico definido.

La tabla I da un ejemplo de dos arcillas: una, que cocida, presenta color rojo, y otra, que sometida al mismo tratamiento, aparece amarilla, según Hedin.

TABLA I

	ARCILLA COCIDA ROJA		ARCILLA COCIDA AMARILLA	
	%	Mol/1 mol Fe_2O_3	%	Mol/1 mol Fe_2O_3
SiO_2	62,8	23	41,1	15
Al_2O_3	18,6	4	16,4	4
Fe_2O_3	7,1	1	7,1	1
CaO	1,4	1	18,5	7

Las opiniones están muy divididas en lo que respecta a la importancia del contenido en sílice para que aparezcan colores amarillo o rojo en un ladrillo bien cocido. Generalmente, se considera, sin embargo, que el contenido en sílice usualmente ha de ser relativamente alto en arcillas que cuecen rojo y más bajo en arcillas que cuecen amarillo. Hedin encontró que la arcilla que se colorea de amarillo en la cocción (análisis dado en la tabla I), exhibía un color rojizo si se añadía cuarzo molido, en cantidad tal, que el contenido en sílice se elevara a 63 por 100. Otros investigadores, sin embargo, han encontrado que no se forma ningún color amarillo, excepto en sistemas donde el contenido en sílice es relativamente alto.

Naturalmente, no puede sostenerse que el sistema sintético $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ refleje perfectamente las condiciones de las arcillas para ladrillos. Entre otras cosas, una arcilla contiene un porcentaje de óxidos alcalinos que actúan como poderosos fundentes. Por lo tanto, se formarán considerables cantidades de fase vítrea al cocer una arcilla, en tanto que las reacciones en los sistemas sintéticos, libres de álcalis, tienen lugar, generalmente, en fase sólida. Es un hecho bien conocido que los vidrios ricos en álcalis se tornan amarillos en atmósfera oxidante al disolver óxido férrico, y el color amarillo de las arcillas cocidas puede fácilmente deberse, en cierto grado, a la fase vítrea amarilla del producto cocido.

A veces se introducen períodos de reducción al cocer ladrillos amarillos, con el fin de facilitar la formación del color amarillo, y esto puede ser debido al fuerte efecto fundente del óxido ferroso en la arcilla. El vidrio formado de esta manera no es amarillo por sí mismo, pero adquiere este color con una moderada oxidación.

Si hay un color de cocción amarillo es prácticamente imposible incluso detectar óxido férrico en forma libre en el producto cocido, ni materia si el color amarillo ha desarrollado en la fase sólida de una mezcla sintética de óxidos o en la fase vítrea de una arcilla cocida. Parece más bien improbable, sin embargo, que el color amarillo estaría totalmente, o al menos en su mayor parte, causado por una fase vítrea amarilla. Esto se apoya en el hecho demostrado por nuestras investigaciones, que describiremos más tarde, de que los colores amarillos brillantes pueden aparecer sin la presencia de cualquier fase vítrea, como, por ejemplo, en el sistema $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$. No hay duda alguna de que las reacciones que ocurren en el sistema $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ puedan también tener lugar en considerable extensión al cocer un ladrillo de arcilla y que el color amarillo del ladrillo pueda desarrollarse en gran escala sin cualquier participación de fusiones.

Ocurre con frecuencia que los ladrillos amarillos sufren decoloraciones de superficie rojizas. Este defecto de fabricación apareció con frecuencia creciente al entrar en el uso general, de la calefacción de hornos, aceites combustibles con apreciable contenido de azufre. Este fenómeno lo hemos discutido en un trabajo previo y demostrado de que la decoloración rojiza de los ladrillos amarillos es consecuencia de un contenido muy alto de trióxido de azufre en la atmósfera del horno (8). Un porcentaje tan elevado de trióxido de azufre se encuentra

con más frecuencia en aquellos lugares del horno donde el acceso de aire está por encima del nivel normal, por ejemplo, por avería accidental en los cierres de arena o en los intervalos entre las vagonetas en los hornos túnel. No existe óxido férrico libre en los ladrillos amarillos, como ya hemos indicado, pero sí la posibilidad de que pueda establecerse el óxido en las partes rojizas, decoloradas, de los ladrillos amarillos. El color amarillo en el ladrillo puede, consecuentemente, pasar a rojo, influido por una atmósfera del horno ácida.

Los defectos de fabricación antes mencionados hicieron renacer la cuestión de la conveniencia de una investigación más detallada de fenómenos subsidiarios que son importantes para la formación de los varios colores de cocción de los ladrillos. *Pareció merecer una investigación particular la influencia de la atmósfera del horno en el color de cocción, así como las condiciones que gobiernan la formación del color amarillo.*

Influencia de la atmósfera del horno sobre una arcilla cuya cocción produce un color amarillo

La arcilla que ordinariamente toma un tono amarillo en su cocción y cuya composición se da en la tabla I, se investigó en cuanto a la influencia de la atmósfera del horno en la formación de color; los resultados fueron los de la tabla II.

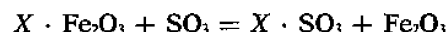
TABLA II.—Arcilla de cocción normal amarillo

Atmósfera del horno	COLOR DESPUES DE COCER 4 HORAS A:		
	850° C	900° C	950° C
Aire (seco)	Amarillo (ligeramente rojizo)	Amarillo	Amarillo
Aire + vapor	Amarillo (ligeramente rojizo)	Amarillo	Amarillo
Aire + SO ₂	Rojo	Rojo	Rojo
Aire + SO ₂ + H ₂ O	Rojo	Rojo	Rojo
Oxígeno	Amarillo (ligeramente rojizo)	Amarillo	Amarillo
Nitrógeno	Ligeramente gris	Ligeramente gris	Ligeramente gris
N ₂ + SO ₂ + vapor	Ligeramente gris	Ligeramente gris	Ligeramente gris

Si las piezas de ensayo rojas se recocían un tiempo suficientemente largo al aire, a temperaturas comprendidas entre 900 y 1.000° C, el color rojo palideció gradualmente y al final volvía al amarillo. Al recocer la pieza de ensayo en atmósfera reductora, el color rojo desaparecía más tarde que en el caso anterior, pero entonces se sustituía por varias tonalidades de gris.

De los resultados experimentales se deducirá que el color rojo puede aparecer en una arcilla que ordinariamente cuece amarillo, sólo si en la atmósfera del horno se encuentran presentes simultáneamente dióxido de azufre y aire, es decir, si puede formarse trióxido de azufre en el horno. Este óxido, fuertemente ácido, desplazará al óxido férrico, débilmente ácido, de sus compuestos, en el ladrillo amarillo, y, como el óxido férrico libre es rojo a una temperatura de cocción moderada, se formará una película superficial roja.

En la siguiente fórmula se da una expresión esquemática de la reacción:



En atmósferas neutra o reductora se obtienen colores grises a medida que el óxido férrico se transforma parcialmente en $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ negro, por reducción o por pérdida directa de oxígeno por disociación térmica.

Influencia de la atmósfera del horno sobre el color de cocción del óxido férrico puro

El óxido férrico rojo fuerte, puro, se obtuvo calentando SO_4Fe y tratándolo posteriormente a distintas atmósferas de horno. Los resultados se encuentran en la tabla III.

TABLA III.—Óxido férrico

ATMOSFERA DEL HORNO	COLOR DESPUES DE LA COCCION DURANTE 4 HORAS A:					
	600° C	700° C	800° C	850° C	900° C	950° C
Aire	Rojo	Negro	Negro	Negro	Negro	Negro
Aire + vapor (1 : 1)	Rojo-amarillento	Rojo-amarillento	Rojo-amarillento	Rojo-amarillento	Rojo	Pardo-rojizo
Aire + SO_2 (2 : 1)	Blanco	Rojo	Rojo	Rojo	Pardo	Negro
Aire + vapor + SO_2 (2 : 2 : 1)	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo
Vapor	Rojo	Rojo	Rojo	Pardo-rojizo	Pardo-rojizo	Negro
Vapor + SO_2 (2 : 1)	Blanco	Rojo	Rojo	Rojo	Pardo	Pardo oscuro
Vapor + N_2 (2 : 1)	Rojo-amarillento	Rojo-amarillento	Rojo-amarillento	Rojo-amarillento	Pardo	Pardo oscuro
Vapor + N_2 + SO_2 (2 : 2 : 1)	Blanco	Rojo	Rojo	Rojo	Pardo	Pardo oscuro
SO_2	Blanco	Rojo	Rojo	Rojo	Pardo-rojizo	Pardo oscuro
SO_2 + N_2 (2 : 1)	Blanco	Rojo	Rojo	Rojo	Pardo	Negro
N_2	Rojo	Rojo	Rojo	Pardo	Negro	Negro
N_2 + gas de ciudad (10 : 1)	Rojo	Negro	Negro	Negro	Negro	Negro
N_2 + gas de ciudad + SO_2 (20 : 10 : 2)	Blanco-verdoso	Rojo	Pardo	Pardo	Pardo oscuro	Pardo oscuro
O_2	Rojo	Rojo	Negro	Negro	Negro	Negro
Gas de ciudad	Negro	Negro	Negro	Negro	Negro	Negro

Los gases y mezclas gaseosas se secaron en aquellos casos en que ello era posible, excepto el gas de ciudad ordinario, que se tomaba directamente de la tubería. El nitrógeno y el dióxido de azufre se purificaron en cuanto a oxígeno.

El color blanco que aparece a 600° C en una atmósfera que contiene dióxido de azufre es motivado por la formación de sal y no debe considerarse como un color de cocción verdadero.

En la tabla III puede observarse que el color rojo del óxido férrico es inestable en una atmósfera fuertemente reductora (gas de ciudad) a todas las temperaturas de cocción empleadas en estos experimentos. Esto era de esperar. A 600° C se desarrolla un color rojo caso de emplear una atmósfera débilmente reductora de nitrógeno + gas de ciudad; a temperaturas más altas el color se vuelve negro. Si se añade dióxido de azufre más tarde a la mezcla gaseosa, el óxido férrico retiene su color rojo hasta unos 700° C, aproximadamente. En consecuencia, la presencia de dióxido de azufre ejerce un cierto efecto estabilizador sobre el óxido férrico rojo.

El color rojo es estable en aire seco a 600° C, pero se torna negro a mayores temperaturas. Si el calentamiento tiene lugar en una mezcla de aire y dióxido de azufre (relación 2 : 1 en volumen), el color es estable hasta 850° C. El vapor de agua también ejerce un efecto estabilizador y el color rojo permanece estable hasta 900° C en una mezcla de aire y vapor de

agua (relación en volumen 1 : 1). Si están presentes dióxido de azufre y vapor de agua, junto con aire, el color rojo se conserva hasta 950° C y, a veces, aún a temperaturas más altas. En la tabla IV se encuentran las temperaturas máximas a que el color rojo es retenido por el óxido férrico en las varias atmósferas de horno.

TABLA IV.—Óxido férrico

Temperatura máxima en °C a que el color rojo es mantenido al calentar óxido férrico durante 4 horas	ATMOSFERA DEL HORNO
< 600	Gas de ciudad.
600	Aire (seco); N ₂ + gas de ciudad (10:1).
700	Oxígeno (seco); N ₂ + gas de ciudad + SO ₂ (10:5:1).
800	N ₂ (seco y libre de oxígeno); vapor.
850	Aire + SO ₂ (2:1); vapor + SO ₂ (2:1); vapor + N ₂ (2:1); vapor + N ₂ + SO ₂ (2:2:1); SO ₂ ; SO ₂ + N ₂ (1:2).
900	Vapor + aire (1:1).
≥ 900	Aire + vapor + SO ₂ (2:2:1).

Las preparaciones negras en la tabla III han perdido más peso al calentar que las rojas y han sinterizado también más que estas últimas. La pérdida de oxígeno en las preparaciones promueve, en consecuencia, la formación de manchas de color negro o pardo-negruzco.

Cuando el óxido férrico rojo brillante se calienta a 1.000° C, en aire a la presión atmosférica durante 8 horas, la preparación mostró una pérdida de peso de 0,8 por 100 y su color cambió a negro. Si el experimento se lleva a cabo en oxígeno a 100 atmósferas de presión, la pérdida de peso era 0,1 por 100 y la preparación mantuvo su color rojo. Evidentemente, el color rojo es estable hasta temperaturas relativamente elevadas, sólo si puede prevenirse cualquier apreciable pérdida de oxígeno en la preparación.

Asimismo se encontró experimentalmente que tabletas de óxido férrico comprimidas mostraron una contracción (lineal) del 14 por 100 cuando se calentaban al aire a presión atmosférica, pero no contraían nada cuando se calentaban en oxígeno a 100 atmósferas. Los espacios de la red vacíos de oxígeno significan, en consecuencia, una capacidad de sinterización muy aumentada en el óxido.

Las condiciones que gobiernan la formación del color amarillo

Mezclas de óxido cálcico y óxido férrico rojo brillante fueron calentadas durante 4 horas en aire, aire + anhídrido sulfuroso, nitrógeno y nitrógeno + hidrógeno (25 : 1), respectivamente, a varias temperaturas. Los colores que se formaron se encuentran en la tabla V.

Se observará que los colores amarillos se forman ya a unos 500° C, en atmósferas oxidante, neutra o reductora, si no está presente en estas atmósferas el anhídrido sulfuroso y si el contenido en óxido férrico es igual o superior al 3 por 100. Las mezclas que contienen 3 por 100 de óxido férrico toman colores gris en atmósfera reductora y probablemente ocurra lo mismo si el contenido en óxido férrico es menor del 3 por 100. La experiencia demostró, además, que el anhídrido sulfuroso impedirá la formación de colores amarillos en atmósfera oxidante, en tanto que promoverá la creación de un color amarillo o gris-amarillento en atmósfera neutra (nitrógeno).

TABLA V.—Óxido cálcico + óxido férrico

Atmósfera del horno	%, Fe_2O_3	Color después de la cocción durante 4 horas a:	
		500 - 1.000° C	1.000 - 1.100° C
Aire	15,0	Amarillo	Amarillo-grisáceo
N_2		Amarillo	Amarillo-grisáceo
$\text{N}_2 + \text{H}_2$ (25 : 1)		Amarillo	Amarillo-grisáceo
Aire + SO_2 (2 : 1)		Rojo	Rojo
Aire	10,0	Amarillo	Amarillo-gris
N_2		Amarillo	Amarillo-gris
$\text{N}_2 + \text{H}_2$ (25 : 1)		Amarillo	Amarillo-gris
Aire + SO_2 (2 : 1)		Rojo	Rojo
$\text{N}_2 + \text{SO}_2$ (2 : 1)		Amarillo-gris	Amarillo
Aire	5,0	Amarillo-claro	Amarillo
N_2		Amarillo-claro	Amarillo-gris
$\text{N}_2 + \text{H}_2$ (25 : 1)		Amarillo-claro	Amarillo-gris
Aire + SO_2 (2 : 1)		Rojo grisáceo	Rojo grisáceo
Aire	3,0	Amarillo pálido	Amarillo-gris
N_2		Amarillo pálido	Amarillo pálido
$\text{N}_2 + \text{H}_2$ (25 : 1)		Gris	Gris
Aire + SO_2 (2 : 1)		Rojo grisáceo	Rojo grisáceo

La mezcla de 5 por 100 de Fe_2O_3 y 95 por 100 de CaO mantuvo su color amarillo después de calentarse en aire durante 4 horas a 1.300° C, lo que demuestra que el color amarillo que se formó en esta mezcla de óxido es razonablemente estable.

Si en los experimentos antes mencionados (ver tabla V) el óxido cálcico se cambia por CO_3Ca puro, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puro—ambos obtenidos por precipitación—y mármol, respectivamente, se obtiene un color amarillo al calentar al aire en las correspondientes condiciones. No obstante, el hidróxido cálcico dio un color de cocción amarillo ligeramente más oscuro que el obtenido con los otros compuestos cálcicos. Un aumento del contenido en óxido férrico en las mezclas resultó en un color amarillo más fuerte para los porcentajes más bajos, pero si el contenido en óxido férrico era relativamente alto (> 20 por 100), porcentajes crecientes en él produjeron colores amarillo aún más oscuros y finalmente negro-parduzcos.

Las preparaciones amarillas que se han calentado a varias temperaturas se estudiaron por rayos X, y los exámenes indicaron que contenían CaO libre y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$. En estas preparaciones amarillas no se encontraron ni óxido férrico libre ni soluciones sólidas de Fe_2O_3 en CaO . Las preparaciones rojas contenían Fe_2O_3 en su variedad α .

Como ni el $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ ni el $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ son de hecho amarillos, sino de marrón oscuro a negro, los colores amarillos en las cocciones de CaO y Fe_2O_3 no pueden ser motivados directamente por los ferritos en cuestión. Sin embargo, puede concebirse que estos ferritos puedan dar lugar a un color amarillo en presencia de óxido cálcico libre, por lo que se calentaron mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ y CaO , a varias temperaturas, en aire, en nitrógeno, y en nitrógeno + hidrógeno, respectivamente. En ningún caso apareció ningún color amarillo, sólo ligeras sombras grises. El mismo resultado se obtuvo al calentar mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ y SiO_2 (cuarzo) y de $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ y Fe_2O_3 , respectivamente.

Como es obvio, una de las condiciones para la formación del color amarillo es la presencia desde el principio, tanto de óxido cálcico como de óxido férrico libres. Los experimentos demostraron asimismo, como se mencionó anteriormente, que el óxido cálcico debe estar presente en cantidades que excedan las del óxido férrico en un grado adecuado. Si el exceso de CaO es innecesariamente alto, el color de cocción será amarillo pálido y, si es muy bajo, el color será de pardo oscuro a negro.

Calentando una mezcla de CaO + Fe₂O₃ con 10 por 100 de Fe₂O₃, durante 8 horas a 1.000° C, primero al aire a presión atmosférica y después en oxígeno a 1.000 atmósferas, podríamos establecer que la mezcla calentada al aire tomó un color amarillo, como era de esperar, mientras que al calentarla después en oxígeno a alta presión se coloreó en rojo. La muestra amarilla contenía CaO y Fe₂O₃ · 2CaO; la preparación roja, CaO y α-Fe₂O₃, pero no ferritos que pudieran detectarse en un examen por rayos X. Evidentemente, el óxido cálcico reacciona sólo en un grado insignificante con el óxido férrico en presencia de oxígeno, a 100 atmósferas de presión y a 1.000° C de temperatura; el óxido férrico pierde comparativamente poco oxígeno, permanece rojo y tiene sólo una débil tendencia a la reactividad.

TABLA VI

MATERIAL	CONDICIONES DE CALENTAMIENTO	MATERIALES CALENTADOS	
		Constituyentes	Color
Fe ₂ O ₃ (rojo brillante)	1.000° C, 8 horas, aire, presión atm.	α-Fe ₂ O ₃	Negro
Fe ₂ O ₃ (rojo brillante)	1.000° C, 8 horas, oxígeno, 100 atm.	α-Fe ₂ O ₃	Rojo
90 % en peso CaO + 10 % Fe ₂ O ₃ ...	900° C, 8 horas, aire presión atm.	CaO, Fe ₂ O ₃ · 2CaO	Amarillo
90 % en peso CaO + 10 % Fe ₂ O ₃ ...	900° C, 8 horas, oxígeno, 10 atm.	CaO, Fe ₂ O ₃ · 2CaO	Amarillo
90 % en peso CaO + 10 % Fe ₂ O ₃ ...	900° C, 8 horas, oxígeno, 100 atm.	CaO, α-Fe ₂ O ₃	Rojo
90 % en peso CaO + 10 % Fe ₂ O ₃ ...	1.000° C, 8 horas, aire presión atm.	CaO, Fe ₂ O ₃ · 2CaO	Amarillo
90 % en peso CaO + 10 % Fe ₂ O ₃ ...	1.000° C, 8 horas, oxígeno, 100 atm.	CaO, α-Fe ₂ O ₃	Rojo
2 mol. CaO + 1 mol. Fe ₂ O ₃	1.000° C, 8 horas, aire presión atm.	Fe ₂ O ₃ · CaO, Fe ₂ O ₃ · 2CaO	Pardo-negruzco
2 mol. CaO + 1 mol. Fe ₂ O ₃	1.000° C, 8 horas, oxígeno, 100 atm.	CaO, α-Fe ₂ O ₃	Rojo
2 mol. CaO + 1 mol. Fe ₂ O ₃	1.000° C, 8 horas, oxígeno, 100 atm. (Calentado a 1.000° C, 8 horas, en aire a presión atmosférica y recalentado en las condiciones anteriores.)	Fe ₂ O ₃ · CaO, Fe ₂ O ₃ · 2CaO	Pardo-negruzco
90 % en peso CaO + 10 % Fe ₂ O ₃ ...	1.000° C, 8 horas, oxígeno, 100 atm. (Calentado a 1.000° C, 8 horas, en aire, a presión atmosférica y recalentado en las condiciones anteriores.)	CaO, Fe ₂ O ₃ · 2CaO	Amarillo
Ladrillo amarillo	1.000° C, oxígeno y 100 atm. (Cocido en horno industrial y recalentado en las condiciones anteriores.)		Amarillo

La misma mezcla se volvió amarilla al calentarla en oxígeno a 10 atmósferas, durante 8 horas, a 1.000° C y demostró contener CaO y Fe₂O₃ · 2CaO.

La mezcla de óxido cálcico y óxido férrico en relación molar 2 : 1 (correspondiente al Fe₂O₃ · 2CaO) tomó un color marrón-negruzco al calentarla en aire, a presión atmosférica, durante 8 horas, a 1.000° C. La resultante marrón-negruzca demostró consistir en una mezcla de Fe₂O₃ · CaO y Fe₂O₃ · 2CaO. Al calentarla en oxígeno a 100 atmósferas, pero sin cambiar las demás condiciones, resultó en una preparación roja consistente en CaO y α-Fe₂O₃.

No había cambio de color de estas preparaciones pardo-negruzca y amarilla obtenidas, respectivamente, al calentar mezclas de CaO y Fe₂O₃ con 10 por 100 de este último, si se reca-

lentaban en oxígeno a 100 atmósferas de presión. Las preparaciones conservaban aún $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ y $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$, respectivamente. No pudo detectarse la presencia de óxido férrico libre. Consecuentemente, los ferritos cálcicos son termodinámicamente estables a 1.000°C , en oxígeno a 100 atmósferas. La baja reactividad del óxido férrico es motivada por el pequeño número de espacios de oxígeno vacantes en la red, y este estado no reactivo es, probablemente, la razón por la que no se observó la formación en cantidades apreciables de ferritos al calentar la mezcla CaO y Fe_2O_3 en estas condiciones.

Los resultados de los experimentos al calentar mezclas de estos dos óxidos en aire a presión atmosférica, y en oxígeno a 100 atmósferas, se resumen en la tabla VI. Las fórmulas en la tabla no son exactas en el sentido estequiométrico en relación con el óxido férrico—en forma libre o en forma de ferritos—, habida cuenta del mayor o menor déficit de oxígeno que siempre ocurre en las condiciones experimentales empleadas en estos casos.

Se establece con frecuencia en la literatura que la presencia de alúmina, óxido magnésico y óxidos alcalinos, bien individualmente o combinados, sería una condición para obtener un color amarillo en la cocción. En nuestros experimentos no hemos sido capaces de confirmar este aserto; por el contrario, hemos obtenido colores de cocción amarillo en el sistema puro $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, sin la participación de fundentes.

La tabla VII demuestra los resultados de la formación de color en una mezcla de óxidos que contiene 7 por 100 de Fe_2O_3 , 48 por 100 de SiO_2 y 45 por 100 de CaO . Las proporciones en que se encuentran estos óxidos en el experimento son, aproximadamente, las mismas en que se encuentran en una arcilla que al cocer tome color amarillo. Los resultados indican que la presencia de sílice lleva consigo una tendencia hacia los colores rojos a temperaturas de cocción más bajas, en comparación a los obtenidos en mezclas de CaO y Fe_2O_3 solos. Consecuentemente, los componentes ácidos tienen un efecto favorable de colores rojos si están presentes en la mezcla de óxidos o son un ingrediente de la atmósfera del horno, como, por ejemplo, el anhídrido sulfuroso. Hemos observado este fenómeno en muchos otros experimentos con mezclas de óxidos puros, y también resulta cierto para una arcilla que ordinariamente cuece en color amarillo, como mostró Hedin y nosotros hemos confirmado (tabla V).

TABLA VII.—Mezcla de óxidos: 45 % CaO ; 48 % SiO_2 y 7 % Fe_2O_3

ATMOSFERA DEL HORNO	Color después de la cocción de 4 horas a:	
	500 - 800° C	800 - 950° C
Aire	Rojo	Amarillo
Aire + vapor (1 : 1)	Amarillo-rojizo	Amarillo
Aire + SO_2 (2 : 1)	Rojo	Rojo
Aire + SO_2 + vapor	Rojo	Rojo
Vapor	Amarillo-rojizo	Amarillo-rojizo
Vapor + SO_2 (2 : 1)	Rojo	Rojo
Oxígeno	Amarillo-rojizo	Amarillo
Nitrógeno	Amarillo-rojizo	Amarillo
Nitrógeno + vapor	Amarillo-rojizo	Amarillo
Nitrógeno + SO_2 (2 : 1)	Amarillo-rojizo	Amarillo-rojizo
Nitrógeno + SO_2 + vapor (2 : 1 : 2)	Amarillo-rojizo	Amarillo-rojizo
Nitrógeno + gas de ciudad (10 : 1)	Amarillo-rojizo	Amarillo
SO_2 + N_2 + gas de ciudad	Amarillo-rojizo	Gris
Anhídrido sulfuroso	Rojo-amarillento	Rojo-amarillento
Gas de ciudad	Gris	Gris

Resumen

Los resultados experimentales demuestran que los productos que al cocer toman color amarillo no contienen óxido férrico libre, sino $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$. Este último compuesto no es en sí amarillo, sino de pardo-negruzco a negro y, en consecuencia, no puede ser causa directa del color amarillo en la cocción.

El óxido cálcico, sin embargo, debe estar presente siempre en exceso (en un grado relativamente importante) en relación con el contenido en óxido férrico, si se ha de formar un color de cocción amarillo; el color amarillo parece estar motivado por un recubrimiento muy fino de los granos de óxido cálcico con ferrito cálcico. Esta capa posee, naturalmente, una red estructural imperfecta y el color de ella puede desvariar del de la sustancia correspondiente con una red desarrollada normalmente y libre de tensiones.

De este modo, el color amarillo se formaría de la misma manera como ocurre en el producto amarillo obtenido al secar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que ha sido precipitado sobre óxido cálcico o caolín. El caolín y el óxido cálcico, en este caso actúan como «soportes» del color amarillo, lo mismo que hace el óxido de estaño, por ejemplo, en los «colores pink» y en los colores amarillo limón a alta temperatura. El óxido crómico, de por sí verde, da color rojo en los «colores pink» y el pentóxido de vanadio, negro, hace a altas temperaturas colores amarillo limón.

Estas investigaciones han demostrado también que la creación de un color amarillo en la cocción de ladrillos no presupone ni la presencia de alúmina, magnesia u óxidos alcalinos, ni la aparición de fusiones.

Se demostró que el óxido férrico libre estaba presente en los ladrillos y en mezclas de $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ cuando el producto tomaba un color rojo. La estabilidad de los colores rojos dependen en gran medida de la atmósfera del horno. El vapor de agua y el anhídrido sulfuroso ejercen, por lo tanto, un efecto estabilizador pronunciado del color rojo, especialmente cuando el aire está en gran exceso.

El óxido férrico rojo brillante retiene su color rojo a 1.000°C , si se calienta en oxígeno a 100 atmósferas.

No ocurre ninguna reacción demostrable entre los óxidos cálcico y férrico en la mezcla de estos óxidos calentada a 1.000°C , en oxígeno, a 100 atmósferas. La mezcla conserva su color rojo original.

Estas investigaciones se realizaron en el Instituto Sueco de Investigación de Silicatos.

Bibliografía

- (1) SEGER, H. A.: *Gesammelte Schriften*. Hrg. Hecht u. Cramer. Berlín, 1908.
- (2) HEDVALL, J. A.: *Z. anorg. Chem.*, 121 (1922), 217.
- (3) HEDIN, C.: *Trans. Chalmers Univ. Techn.*, 64 (1948).
- (4) DAL, P. H.: *Klei*, 6 (1956), 572.
- (5) VOSKIL, J.; VAN DER GIESEN, D. M.; VERMEULEN, P. C. B.: *Spreksaal*, 20 (1959), 529.
- (6) PILTZ, G.: *Ziegelind.*, 13 (1960), 474.
- (7) KLAARENBECK, F. W.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60 (1961), 738.
- (8) SANDFORD, F.: *Trans. Chalmers Univ. Techn.*, 227 (1960), 19.