

617 - 72

$$666.942 - 545.2 = 546.282 = 60$$

determinación volumétrica de la sílice en el cemento portland

J. CALLEJA

Doctor en Ciencias Químicas. Jefe del Departamento de Física y Química del I. T. C. C.

B. BACLE

Perito Industrial Químico. De la Sección de Análisis y Ensayos del I. T. C. C.

resumen

Se describe un método volumétrico para la determinación cuantitativa de la sílice en el cemento portland, basado en la precipitación de la misma como fluorosilicato potásico, hidrólisis de esta sal insoluble en las condiciones del ensayo y valoración del ácido fluorhídrico liberado, con una disolución de hidróxido sódico.

El método da valores reproducibles con muy escasa dispersión. La diferencia entre los valores más dispares de series de diez determinaciones hechas en una misma muestra por el mismo operador, son del orden de la tolerada por las normas A. S. T. M. (método gravimétrico) para valores de un mismo operador obtenidos sobre una muestra. La diferencia entre cualesquiera otros dos valores de las series, o entre uno cualquiera de ellos y la media correspondiente a dicha serie, es muy inferior al margen de tolerancia de la A. S. T. M.

Finalmente, entre el valor gravimétrico según el método de las normas A.S.T.M. y los valores volumétricos obtenidos por el método descrito, o la media de ellos, existe una concordancia aceptable.

1. Introducción

El factor tiempo tiene una importancia decisiva en el control industrial de producciones continuas, y tanto más si éstas son de gran volumen. Por ello, los métodos de análisis químico que se siguen en los laboratorios de las empresas industriales deben ser, dentro de un determinado margen de precisión garantizado, lo más simples y rápidos posible. Sólo así permiten, de una manera eficaz, introducir a su debido tiempo en el proceso de fabricación las variaciones o correcciones necesarias, según las circunstancias aconsejen, y a la vista de los datos analíticos de control, para lograr una uniformidad en la calidad del producto obtenido.

En el caso del cemento portland y de los crudos y materias primas utilizados en su fabricación, es preciso conocer en cada momento sus características químicas. El análisis completo de cualquiera de estos materiales, hecho aisladamente por los métodos clásicos adoptados por las Normas, los cuales incluyen en general procedimientos gravimétricos, suele ocupar dos jornadas de trabajo.

De aquí que tenga el mayor interés técnico la puesta a punto de métodos sencillos y rápidos para la ejecución de las tareas analíticas de control. Tales condiciones se dan, en general, en los métodos volumétricos.

El conocimiento del análisis completo de un cemento, incluidos los llamados componentes menores del mismo, es siempre interesante. Pero lo es particularmente el conocimiento de los valores analíticos correspondientes a los componentes mayores, entre los cuales se encuentran la cal, la sílice, la alúmina y el óxido férrico, puesto que en ellos se basa el cálculo de la composición potencial del conglomerante.

La cal puede determinarse por gravimetría o, alternativamente (1), por volumetría. El óxido férrico y la alúmina se suelen determinar en conjunto gravimétricamente, y el óxido férrico volumétricamente, hallándose la alúmina por diferencia. Recientemente se ha establecido un método (2) por el que el óxido férrico y la alúmina se determinan en conjunto volumétricamente por complexometría y el óxido férrico por volumetría. Resulta así la alúmina igualmente por diferencia, pero el procedimiento es mucho más cómodo y rápido e igualmente preciso que el gravimétrico.

La sílice es, en orden de abundancia, el segundo de los componentes del cemento después de la cal. Su determinación es lenta y complicada por los procedimientos clásicos de insolubilización (3), por lo cual se ha intentado acelerar éstos y facilitar dicha insolubilización de diversas maneras (4) y (5).

En general, se ha prestado gran atención a los procedimientos analíticos aplicados a los silicatos (6) y son numerosos los intentos de abreviar el análisis de los materiales silicatados, particularmente minerales y rocas (7).

En el caso de otros materiales silicoaluminosos, tales como los refractarios de este tipo (8), se ha tratado también de acelerar y facilitar la determinación de la sílice ahorrando la calcinación, pero sin abandonar el procedimiento gravimétrico. Para ello se procede por fusión con sosa, ataque con ácido clorhídrico, adición de molibdato amónico y precipitación con quinoleína del ácido sílico-molibdico complejo formado; el precipitado se filtra, deseca y pesa (9) y (10).

El empleo de molibdato amónico, así como el de azul de molibdeno como reactivo (11), permite también la determinación colorimétrica de sílice en silicatos y cementos (12). Se han utilizado incluso los molibdatos de base orgánica para la determinación del silicio (13) y (14).

Entre los métodos físicoquímicos no faltan los espectroquímicos aplicables a la determinación de sílice en silicatos (15), así como los polarográficos (16) y los micrométodos (14).

Especial atención se ha prestado a la determinación de silicio o sílice en materiales que contienen flúor (fluosilicatos) (17) o fósforo (18), o bien han sido descompuestos por ácido fluorhídrico (19), por las pérdidas que se ocasionan y los errores por defecto a que induce.

También en el caso de la sílice se ha intentado, y al parecer con éxito, la determinación volumétrica (20), particularmente en el caso de vidrios, arenas y silicatos en general, siendo el punto de partida de estos intentos los trabajos de Sajo (21), continuados por Voinovitch (22), Maxwell y Budd (23) y Louvrier (24).

Los métodos volumétricos (alcalimétricos) se han aplicado incluso a la determinación de sílice en crudos de cemento, clínker y cemento (25), (26), (27) y (28).

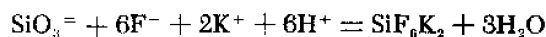
No se tienen antecedentes de que tales procedimientos hayan sido utilizados en nuestro país, concretamente para el control de materias primas y productos acabados, tanto en la industria de los conglomerantes hidráulicos y de la construcción como en los laboratorios oficiales dedicados al estudio e investigación de estos materiales.

Se intenta en este trabajo dar a conocer un procedimiento volumétrico rápido para la determinación de la sílice en el clínker y en el cemento portland, y demostrar, con datos originales relativos a los materiales españoles, que la rapidez no es la única ventaja del método, puesto que la precisión del mismo es comparable a la del gravimétrico convencional preconizado por las normas A.S.T.M. (29).

2. Fundamento del método

El método, tal como lo estableció Sajo (21), consiste en:

- a) Precipitación cuantitativa de la sílice en forma de fluosilicato potásico, según el esquema:



Esta precipitación debe hacerse en medio ácido y con un exceso de iones potasio, en cuya presencia es insoluble el fluosilicato formado.

- b) Filtración, lavado hasta eliminación de todo el ácido, e hidrólisis del precipitado con agua caliente, según el esquema:



El lavado debe hacerse con una disolución acuosa al 50 % de etanol de 96 grados, saturada de cloruro potásico. La insolubilidad del precipitado es mayor en medio alcohólico.

- c) Valoración con hidróxido sódico del ácido fluorhídrico liberado por la hidrólisis:



Como se ve por las reacciones anteriores, la equivalencia es de cuatro moles de hidróxido sódico por cada mol de sílice SiO_2 .

En esta valoración se utiliza fenolftaleína como indicador.

Se adoptó el método operatorio expuesto, teniendo en cuenta, además de las indicaciones de Sajo (21), algunas de las señaladas en el trabajo de Louvrier y Voinovitch (24).

3. Parte experimental

Por el método descrito se han analizado cementos nacionales y extranjeros, elegidos de tal modo que sus contenidos de SiO_2 fuesen distintos y cubriesen prácticamente el margen de valores de dicho componente en los citados materiales.

Se eligieron como valores extremos del tanto por ciento de SiO_2 en los cementos, 20 y 24 aproximadamente, y se consideró un valor intermedio del orden del 22 %.

Se efectuaron en todos los casos ensayos dobles: uno de determinación de SiO_2 por insolubilización, siguiendo el método clásico gravimétrico de las Normas españolas para análisis de cemento portland, sustancialmente en consonancia con el método de la A. S. T. M. (30); otro, empleando el método descrito, con las particularidades que se detallan en 3.1.

3.1. Detalles del método adoptado.

En los primeros intentos de adaptación del método a la determinación de sílice en el cemento portland, se procedió atacando la muestra con ácido clorhídrico concentrado y precipitando acto seguido la sílice en forma de fluosilicato potásico, por adición de ácido fluorhídrico y cloruro potásico en exceso.

Operando de esta manera se obtenían resultados por exceso, en comparación con los valores hallados por el procedimiento gravimétrico clásico de insolubilización, según el cual el residuo insoluble en una disolución caliente de carbonato sódico al cinco por ciento se descuenta del total insolubilizado en medio clorhídrico, considerándose el resto como sílice soluble.

Se pensó que estos resultados altos podrían ser debidos a un ataque parcial del residuo insoluble por el ácido fluorhídrico en exceso existente en el momento de la precipitación. Para eludir este inconveniente, se verificó la precipitación del fluosilicato potásico en los líquidos resultantes de filtrar el residuo insoluble y de tratarlo después con una disolución de carbonato sódico al cinco por ciento, tal como se hace en el método clásico para obtener lo que según dicho método se considera como verdadero residuo insoluble.

Procediendo en estas condiciones se logra que los resultados obtenidos por el método volumétrico concuerden con los hallados por el gravimétrico, tanto como los de éste concuerdan entre sí.

En vista de ello se adoptó el siguiente procedimiento operatorio:

Se pesa un gramo de cemento y se coloca en una cápsula de porcelana o en un vaso de vidrio de 100 ml de capacidad. Se añaden 25 ml de agua destilada fría y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado ($d = 1,19$). Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se calienta en baño maría, removiendo con frecuencia el contenido con una varilla de vidrio para deshacer los grumos hasta que el ataque de la muestra sea total.

Se diluye con unos 20-25 ml de agua destilada y se deja en digestión sobre el baño maría durante 15 minutos.

Se filtra en caliente y se lava el residuo 4 ó 5 veces con pequeñas cantidades de agua destilada y caliente, recogiendo el filtrado y las aguas de lavado en un matraz aforado de 100 ml.

El filtro con el residuo se pasa al recipiente —cápsula o vaso— en que se ha efectuado el ataque, se añaden 30 ml de disolución de carbonato sódico al cinco por ciento y se mantiene a temperatura próxima a la de ebullición durante 15 minutos.

Se filtra y se lava el residuo 4 ó 5 veces con agua destilada y caliente, se vierten sobre el filtro unas gotas de ácido clorhídrico (1 : 9) y se sigue lavando con agua caliente—otras 4 ó 5 veces— hasta que el agua de lavado no da reacción sensible de cloruros. El filtrado y las aguas de lavado se recogen en un vaso de 250 ml de forma baja.

El residuo retenido por el filtro constituye la parte insoluble del cemento.

Hasta aquí el procedimiento es el mismo que se utiliza para la determinación del residuo insoluble del cemento portland por el método clásico (30).

El vaso de 250 ml, con su contenido, se cubre con un vidrio de reloj para evitar pérdidas por salpicadura y, con ayuda de una varilla de vidrio, se añaden 2 ó 3 ml de ácido clorhídrico concentrado ($d = 1,19$) para neutralizar el carbonato sódico.

Se calienta suavemente para facilitar la reacción, y cuando ha cesado el desprendimiento de CO_2 se lava el vidrio de reloj con agua destilada, sobre el vaso, y el contenido de éste se concentra hasta un volumen que permita su inclusión en el matraz aforado de 100 ml en que se recogió el filtrado y los lavados del ataque con ácido clorhídrico.

De este matraz, después de enrasar y homogeneizar el contenido, se toman 50 ml para la determinación de la sílice. El resto del líquido puede servir para determinar el contenido de trióxido de azufre del cemento, tal como se hace según el método clásico (30).

Los 50 ml de líquido se pasan a un vaso de material plástico resistente al ácido fluorhídrico (polietileno), y se añaden 10 ml de ácido clorhídrico concentrado ($d = 1,19$). Se agita con una varilla de material plástico de la misma clase y se enfría el líquido introduciendo el vaso en agua circulante, puesto que la precipitación del fluosilicato potásico debe hacerse a la temperatura ambiente (alrededor de 18°C).

Se añaden 1,5 ml de ácido fluorhídrico (40 %), se agita y, a continuación, se añade cloruro potásico sólido pulverizado, hasta saturación del líquido, procurando que quede un exceso de un gramo de sal sólida, aproximadamente.

Se agita durante un minuto, se deja sedimentar el precipitado formado y se filtra el líquido. Para ello se puede emplear un papel Schleicher y Schüll número 589¹ banda negra, o Albet número 238, adaptado a un embudo Buchner de forma que cubra las paredes y sobresalga algo de los bordes del mismo. Tiene esto por objeto filtrar con vacío —pues, de lo contrario, la filtración es demasiado lenta— y evitar pérdidas de precipitado. Antes de comenzar la filtración debe humedecerse el papel de filtro con la disolución de lavado. El frasco de succión donde se recoge el filtrado puede cubrirse interiormente con una capa de parafina o de cera de abejas para evitar un posible ataque del ácido fluorhídrico sobre las paredes.

Una vez pasado todo el precipitado y el exceso de cloruro potásico al embudo, se lava hasta eliminar toda traza de acidez. Es conveniente doblar hacia el interior del embudo el borde sobresaliente del papel de filtro, a fin de poderlo lavar bien y arrastrar los restos de ácido que, de no hacerlo así, sin duda quedan retenidos, y que serían motivo de errores por exceso en el valor hallado para la sílice.

Se considera bien lavado el filtro con su contenido, cuando el líquido que filtra no decolora una disolución de sosa con la alcalinidad precisa para dar un tinte débilmente rosado con una gota de fenolftaleína, o si presenta reacción neutra frente a un papel indicador de pH con suficiente sensibilidad.

El líquido de lavado es una disolución saturada de cloruro potásico en una mezcla a partes iguales en volumen de alcohol etílico y agua destilada.

Se pasa el filtro con el precipitado a un matraz Erlenmeyer de 500 ml que contiene 300 ml de agua destilada y hervida, a punto de ebullición, a la que previamente se han añadido 4 ó 5 gotas de indicador (disolución alcohólica de fenolftaleína al 1 %) y las gotas necesarias de la disolución de valoración (hidróxido sódico de normalidad y factor conocidos) para que el líquido tome un tinte débilmente rosado. El filtro debe estar bastante enjugado y el matraz conviene que sea de tal forma que el agua puesta en él presente la máxima superficie libre y el mínimo espesor en relación con su volumen. Esto es a fin de evitar que, al sumergir el filtro en el agua, el vapor de alcohol que se desprende tumultuosamente pueda arrastrar líquido fuera del matraz.

Se agita enérgicamente el filtro con el precipitado, en el seno del líquido, y se determina el ácido fluorhídrico de éste, liberado por hidrólisis, mediante una disolución valorada de hidróxido sódico. Debe utilizarse para ello una bureta de pico y llave en codo, con objeto de evitar que reciba directamente el vapor que se desprende del matraz.

La hidrólisis del precipitado ha de hacerse a temperatura muy próxima a la de ebullición, y la valoración debe ser inmediata, antes de que el líquido comience a enfriarse.

Conviene de vez en cuando, y sobre todo si se cambia de reactivo, efectuar un ensayo en blanco.

Respecto de la normalidad de la disolución de hidróxido sódico para la valoración, véase lo indicado en 3.2.

El factor de la disolución se determina por contraste frente a ftalato ácido de potasio, tomando como valor la media de los de tres determinaciones concordantes llevadas a cabo del modo siguiente: Se pesan tres muestras de un gramo cada una, aproximadamente, y se pasan a sendos vasos de 250 ml de capacidad, de forma alta. Se añade a cada uno 50 ml de agua destilada y hervida, a una temperatura de 40-50°C. Se agita hasta disolución del ftalato, se añaden 2 ó 3 gotas de fenolftaleína y se valora con la disolución de sosa preparada. A 204,216 gramos de ftalato ácido de potasio corresponden 40,005 gramos de hidróxido sódico.

La equivalencia entre la sosa gastada y la sílice que se determina, deducida de las reacciones expuestas en el apartado 2, es la siguiente:

1 ml de disolución de NaOH 0,5 N equivale a 0,00751 g de SiO₂.

1 ml de disolución de NaOH 0,25 N equivale a 0,00375 g de SiO₂.

El tanto por ciento de sílice en el cemento analizado viene dado, por lo tanto, por la siguiente expresión:

$$\text{SiO}_2 \% = 1,502 \frac{V \cdot N \cdot f}{P},$$

en la que V es el volumen gastado de sosa; N y f, la normalidad y factor de la misma, y P, el peso de la muestra de cemento. Si la sosa es 0,5N ó 0,25N, en cada caso se tiene:

$$\text{SiO}_2 \% = 0,751 \frac{V \cdot f}{P} \quad \text{y} \quad \text{SiO}_2 \% = 0,3755 \frac{V \cdot f}{P}$$

3.2. Resultados.

Se determinó la sílice en cuatro cementos portland, tanto por el método gravimétrico clásico (30), como por el volumétrico que se propone.

Los resultados del método gravimétrico en cada cemento son la media de los de tres determinaciones, en los que la diferencia entre los extremos es inferior a la máxima de 0,24 tolerada por las normas A. S. T. M. para valores obtenidos por un mismo operador (29). Cada dos de los tres valores diferían, además, en menos de 0,16, que es la tolerancia máxima de dichas normas para los valores hallados también por un mismo operador.

Con el método volumétrico se hicieron series de diez determinaciones para cada uno de los cuatro cementos estudiados. Los resultados se indican en el cuadro 1.

Si se toma como valor de referencia el gravimétrico medio de cada cemento y se calculan las diferencias de los resultados volumétricos con dicho valor, y se tiene en cuenta que la diferencia máxima tolerada por las normas A. S. T. M. para dos valores obtenidos por un mismo operador siguiendo el método clásico es de 0,16, se pueden apreciar los siguientes hechos:

En primer lugar, que el método volumétrico da, al parecer de una manera sistemática, resultados por exceso con relación al gravimétrico para valores bajos del contenido de sílice, y resultados por defecto para valores altos de la misma. Para valores intermedios hay tendencia a resultados por exceso, si bien la tendencia es tanto menor cuanto más se eleva el contenido de sílice.

En segundo lugar, que los casos en que las diferencias entran dentro de la tolerancia de las normas A. S. T. M. son más numerosos cuando los valores de la sílice son intermedios o altos (un caso para el cemento 1, siete para el 2, ocho para el 3 y seis para el 4).

En tercer lugar, que las medias de las diferencias encajan en la tolerancia de las normas A. S. T. M. en los casos de los cementos 2, 3 y 4 (en el mismo límite para el cemento 4).

Finalmente, que las diferencias entre los valores extremos obtenidos por el método volumétrico se salen en todos los casos del margen de tolerancia de las normas A. S. T. M. para dos valores de un mismo operador. También rebasan, salvo en el caso del cemento número 4, el valor 0,24, que es la diferencia máxima tolerada entre valores extremos de tres determinaciones de un mismo operador siguiendo el método gravimétrico.

Estos resultados indican que el método volumétrico, al menos en la forma en que se ha aplicado, no está a la altura del gravimétrico clásico.

Se trató, por ello, de darle una mayor precisión con objeto de poder encajar los resultados dentro de las tolerancias admisibles; para lo cual se efectuó, con los mismos cementos, una segunda serie de otras diez determinaciones en cada caso. En esta ocasión se redujo a la mitad (0,25N) la concentración del hidróxido sódico utilizado en la valoración del ácido fluorhídrico liberado en la hidrólisis.

Los resultados de esta segunda serie de determinaciones se exponen en el cuadro 2, en el que no constan los relativos al cemento número 4 por falta de muestra del mismo.

Repitiendo las consideraciones hechas a propósito del cuadro 1, son observables los mismos hechos en los valores del cuadro 2, con las salvedades siguientes:

La primera, que excepto dos diferencias en el caso del cemento número 1, las restantes están dentro de la tolerancia de las normas A. S. T. M. para dos valores de un mismo operador siguiendo el método gravimétrico.

La segunda, que las medias de las diferencias encajan en la tolerancia de las normas A. S. T. M. en todos los casos.

La tercera, que las diferencias entre los valores extremos obtenidos por el método volumétrico son inferiores en todos los casos a las máximas admisibles entre valores extremos de tres determinaciones de un mismo operador siguiendo el método gravimétrico.

No se observa tan claramente el hecho de que las diferencias tiendan a ser casi siempre positivas, aunque sigan predominando éstas sobre las negativas, particularmente cuando el contenido de sílice de los cementos analizados es bajo.

Parece a primera vista que pudiera tratarse de un error sistemático inherente al método. Ahora bien, como los resultados de los cuadros 1 y 2 corresponden a un mismo operador, se repitieron cinco análisis volumétricos con cada uno de los cementos 1, 2 y 3 por parte de un segundo operador. En este caso se obtuvieron los resultados del cuadro 3.

En él se aprecia que las diferencias salen con signo al azar, si bien predominan algo las de signo positivo, aunque en valor absoluto son, en todo caso, insignificantes y perfectamente admisibles.

4. Conclusiones

Se trata de introducir un método analítico volumétrico para la determinación de la sílice en el análisis tecnológico del cemento portland.

Las ventajas del método estriban en su mayor sencillez y en el considerable ahorro de tiempo. Además, el grado de precisión que con él se alcanza en los resultados es análogo al de los métodos gravimétricos clásicos preconizados por las normas de mayor curso.

El método, basado en la precipitación de la sílice en forma de fluosilicato potásico, hidrólisis del mismo y valoración con sosa del ácido fluorhídrico liberado, ahorra las enojosas y repetidas evaporaciones del procedimiento gravimétrico, así como las calcinaciones y pesadas, y permite reducir considerablemente la duración del análisis total de un cemento y, en particular, la de la determinación de la sílice.

El interés que estas ventajas representan para los laboratorios de control de fabricación es bien evidente.

cuadro núm. 1

CEMENTO NUM.		SiO ₂ %											
		1			2			3			4		
Determinación núm.	Grav.	Vol.	Dif.	Grav.	Vol.	Dif.	Grav.	Vol.	Dif.	Grav.	Vol.	Dif.	
1	19,86	19,90	+ 0,04	20,55	20,31	— 0,24	22,32	22,17	— 0,15	24,39	24,10	— 0,29	
2		20,03	+ 0,17		20,33	— 0,22		22,26	— 0,06		24,10	— 0,29	
3		20,04	+ 0,18		20,46	— 0,09		22,28	— 0,04		24,17	— 0,22	
4		20,11	+ 0,25		20,57	+ 0,02		22,30	— 0,02		24,18	— 0,21	
5		20,11	+ 0,25		20,57	+ 0,02		22,33	+ 0,01		24,25	— 0,14	
6		20,12	+ 0,26		20,64	+ 0,09		22,35	+ 0,03		24,26	— 0,13	
7		20,18	+ 0,32		20,66	+ 0,11		22,46	+ 0,14		24,28	— 0,11	
8		20,19	+ 0,33		20,69	+ 0,14		22,46	+ 0,14		24,30	— 0,09	
9		20,23	+ 0,37		20,70	+ 0,15		22,58	+ 0,26		24,31	— 0,08	
10		20,23	+ 0,37		20,77	+ 0,22		22,60	+ 0,28		24,31	— 0,08	
Medias		20,11	+ 0,25		20,57	+ 0,10		22,38	+ 0,06		24,23	— 0,16	
Dif. máx. entre re- sultados vol. (ex- tremos)		—	0,33		—	0,46		—	0,43		—	0,21	

cuadro núm. 2

CEMENTO NUM.			SiO ₂ %						
			1		2		3		
Determinación núm.	Grav.	Vol.	Dif.	Grav.	Vol.	Dif.	Grav.	Vol.	Dif.
1	19,86	19,87	+ 0,01	20,55	20,40	— 0,15	22,32	22,23	— 0,09
2		19,90	+ 0,04		20,45	— 0,10		22,27	— 0,05
3		19,90	+ 0,04		20,50	— 0,05		22,29	— 0,03
4		19,91	+ 0,05		20,50	— 0,05		22,31	— 0,01
5		19,94	+ 0,08		20,52	— 0,03		22,33	+ 0,01
6		19,98	+ 0,12		20,54	— 0,01		22,40	+ 0,08
7		20,02	+ 0,16		20,54	— 0,01		22,40	+ 0,08
8		20,02	+ 0,16		20,57	+ 0,02		22,44	+ 0,12
9		20,07	+ 0,21		20,57	+ 0,02		22,46	+ 0,14
10		20,07	+ 0,21		20,60	+ 0,05		22,46	+ 0,14
Medias		19,97	+ 0,11		20,52	— 0,03		22,36	+ 0,04
Dif. máx. entre re- sultados vol. (ex- tremos)		—	0,20		—	0,20		—	0,23

cuadro núm. 3

CEMENTO NUM.		SiO ₂ %								
		1			2			3		
Determinación núm.	Grav.	Vol.	Dif.	Grav.	Vol.	Dif.	Grav.	Vol.	Dif.	
1	19,86	19,71	— 0,15	20,55	20,59	+ 0,04	22,32	22,25	— 0,07	
2		19,84	— 0,02		20,59	+ 0,04		22,32	0,00	
3		19,86	0,00		20,60	+ 0,05		22,33	+ 0,01	
4		19,88	+ 0,02		20,62	+ 0,07		22,41	+ 0,09	
5		19,89	+ 0,03		20,65	+ 0,10		22,44	+ 0,12	
Medias		19,84	— 0,02		20,61	+ 0,06		—	+ 0,03	
Dif. máx. entre re- sultados vol. (ex- tremos)		—	0,18		0,06	—		0,19	—	

bibliografía

- (1) A. S. T. M.: Standards C114-58. Parte 4, páginas 70 y 86 (1958).
- (2) CALLEJA, J., y FERNÁNDEZ PARIS, J. M.: *Materiales de Construcción* (I. T. C. C.), número 96 (1959), Revista de Ciencia Aplicada.
- (3) A. S. T. M.: Standards C114-58. Parte 4, página 66 (1958).
- (4) *Ibid.*, pág. 85.
- (5) BURGLEN, L., y LONGUET, P.: *Rev. des Matériaux* (Ed. C.), núm. 474, págs. 59-69 (1955).
- (6) VOINOVITCH, I. A.: *Contribution aux Analyses des Silicates*. Publ. de la Soc. Française de Céramique, París, 1956.
- (7) RILEY, J.: *Analyt. Chim. Acta*, 19 (5), 413-428 (1958).
- (8) KLASSE, F., y BOSCH, H.: *Tonindustrie Zeitung*, 83 (2), 30 (1958).
- (9) BENNETT, H.: *Journ. Soc. Glass Tech.*, XLIII (210), 59T-61T (1959).
- (10) ARMAND, M., y BERTHOUX: *Analyt. Chim. Acta*, 8, 510 (1953).
- (11) BURRIEL, F.; JIMÉNEZ, S., y RODRÍGUEZ, M.: *An. R. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, en prensa, 1960.
- (12) HEDIN, R.: *Proceedings Swedish Cement and Concrete Res. Inst.*, núm. 8 (1947).
- (13) MAC DONALD, A.: *Industrial Chem.*, 35 (409), 142-144 (1959).
- (14) GONZÁLEZ CARRERO, J., y CARBALLIDO, O.: *An. R. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, LIV (B) (3), 191-208 (1958).
- (15) VOINOVITCH, I. A.: *Bull. Soc. Franc. Céram.*, 39, 66-68 (1958).
- (16) SUNDARAN, A.: *Analyt. Chim. Acta*, 19 (6), 601 (1958).
- (17) THOMAS, F.: *Silkattechnik*, 10 (3), 129-130 (1959).
- (18) BRABSON, J. A., y otros: *Anal. Chem.*, 20, 504 (1948).
- (19) LANGMYHR, F.: *Analyt. Chim. Acta*, 21 (4), 334 (1959).
- (20) WILSON, H. N.: *Analyst*, 74, 243 (1949).
- (21) SAJO, I.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hungar.*, 6 (3-4), 243-249 (1954).
- (22) VOINOVITCH, I. A.: *Chimie Analytique*, núm. 9, 332-339 (1958).
- (23) MAXWELL, M. R., y BUDD, S. M.: *Journ. Soc. Glass Tech.*, XL (197), 509 (1956).
- (24) LOUVRIER, J., y VOINOVITCH, I. A.: *L'Industrie Céramique*, núm. 510, 243 (1959).
- (25) KORDON, F.: *Arch. f. Eisenhüttenwesen*, 18, 139 (1945).
- (26) HALFTER, G.: *Zeitsch. f. Anal. Chem.*, 128, 266 (1948).
- (27) ZYMNY, E.: *Zement-Kalk-Gips*, 8, 59 (1955).
- (28) BOCK, D., y SIMCHEN, H. S.: *Silkattechnik*, 9 (2), 79-82 (1958).
- (29) CALLEJA, J.: *Materiales de Construcción* (Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento), núm. 81, págs. 3-7 (1957).
- (30) CALLEJA, J.: *Curso para la Formación de Auxiliares de Laboratorio en la Industria del Cemento* (I. T. C. C.), Madrid, 1954.

REFRACTARIO
RESISTENTE A
ALTAS
TEMPERATURAS

GRES
DE ALTA CALIDAD.
PARA INDUSTRIAS
QUÍMICAS

TUBERIA
DE GRES.
INATAKABLE
A LOS ÁCIDOS

CUCURNY
CALLE PRINCESA, 58 Y 61
BARCELONA