

Nuevo método gravimétrico, esencialmente modificado, para la determinación de sílice en silicatos atacables por ácido, basado en los nuevos conocimientos descubiertos en el estudio del comportamiento de los geles de sílice deshidratados en soluciones ácidas

Prof. Dr. F. GOMA

Director del Laboratorio Zona Cataluña, de la Cía. Gral. de Asfaltos y Portland «ASLAND»

RESUMEN

Se investigan, en primer lugar, las causas de error en la determinación de sílice que provienen de las condiciones *externas al método en sí*, como son: la homogeneización, el estado de la muestra en el momento de la pesada para el análisis, y la influencia que tiene el contenido de los álcalis, parcialmente volátiles, sobre la determinación de la cantidad de materia fija después de la calcinación. Se establecen las condiciones previas del tratamiento de la muestra, según su naturaleza, para obtener siempre resultados reproducibles.

Un estudio sistemático del comportamiento de los geles de sílice, *obtenidos en las mismas condiciones que los que se producen en el análisis*, ha permitido explicar, por primera vez, las causas que producen las llamadas "segundas sílices" y permite ver que el paso de sílice a la solución es debido a una disolución verdadera y no a un fenómeno coloidal.

La aplicación al procedimiento clásico, de todos estos hechos experimentales hallados en estas investigaciones, ha permitido establecer un método simplificado y *esencialmente modificado*, que se describe.

Se compara su alcance con los actuales métodos de mayor autoridad y se concluye que, con una sola extracción, se consigue: una recuperación prácticamente total de sílice y conocer la cantidad "mínima y constante" de sílice que pasa al filtrado, con lo que se ha conseguido, además de la simplificación del método, un mayor grado de exactitud y un margen de reproducibilidad que es más estrecho en cualquier caso y cuando la sílice es componente mayoritario, como en los clínkeres y cementos portland, se estima es $\pm 0,05$.

INTRODUCCION

En nuestros trabajos de investigación técnica en el campo de los silicatos de calcio, orientada hacia la fabricación de aglomerantes hidráulicos, y en el campo de los silicatos de aluminio, dirigida a la preparación de materiales refractarios y cerámicos, hemos necesitado constantemente conocer, con la mayor exactitud posible, la composición química, tanto en sus componentes mayoritarios: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 y “pérdida al fuego”, como en la de los minoritarios: P_2O_5 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Na_2O y K_2O que integran fundamentalmente aquellos silicatos.

Esta necesidad de conocer con gran exactitud su composición es esencial, particularmente cuando se trata de determinar las cinéticas de reacción en la clinkerización de crudos de clínker de cemento portland, y ver, en función de su composición química, la influencia de cada componente; o para la determinación más exacta posible de la cantidad de cemento en hormigones endurecidos, o para el calibrado de métodos instrumentales, siendo este punto el de mayor interés analítico y de aplicación directa y necesaria.

A tal fin, hemos realizado, como paso previo, un estudio crítico de los antecedentes de todos los métodos químicos y físicos existentes en la bibliografía para la determinación general de sílice, tanto en silicatos atacables como no atacables por ácido, y con especial atención a los gravimétricos, previa insolubilización en medio ácido. Los antecedentes de estos últimos arrancan de HILLEBRAND (1) y constituyen, en conjunto, seguramente el material de investigación más amplio en el análisis inorgánico sobre un tema concreto.

Hemos tratado de ver, en este estudio crítico, cuál, de entre todos los diferentes métodos propuestos, puede ser el que, siendo de aplicación general, dé resultados de mayor garantía y hemos visto que el método todavía más importante, más estudiado, pero aún no perfecto, por sus causas de error desconocidas, es el gravimétrico previa insolubilización. Es bien conocido de todos en sus líneas generales y del que aún no se ha logrado ni un método exacto, ni una idea completa y “coincidente” del cómo de cada una de las operaciones que la determinación lleva consigo.

El problema afecta, no sólo a las técnicas y procedimientos propiamente dichos, sino también a las mismas ideas sobre el comportamiento y propiedades del ácido silícico, o ácidos silícicos, sobre su solubilidad verdadera, o su peptización, o su polimerización, acerca de todo lo cual se tienen resultados en los que influye grandemente el tipo de sílices con las que se han hecho los estudios correspondientes y cuyas características reales de las sustancias no han sido bien definidas ni previamente establecidas.

Estos hechos y nuestro contacto diario con el problema en el ejercicio profesional nos indujeron a enfrentarnos con él y realizar un extenso trabajo de muchos años de duración, que se compone de los siguientes apartados: un estudio de las causas de error externas al método en sí; un estudio sistemático de cada uno de los procesos del análisis gravimétrico en silicatos no atacables; un estudio sistemático del comportamiento de los geles de sílice deshidratados en las soluciones de extracción empleadas. De éstos dos últimos en convergencia, se descubren las causas que producen las segundas sílices y, con ello, se establece un método simplificado con una única extracción y una función lineal que permite deducir la cuantía de las segundas sílices en función de las sílices primeras obtenidas en aquellas condiciones nuevas descubiertas como más favorables.

De la aplicación de este método a los análisis de los tipos más generales de los silicatos: areniscas, arcillas, crudos de cemento portland y α -cuarzo puro en contenidos tanto mayoritarios como minoritarios, se deduce su alcance. Finalmente, se aplica el nuevo método para los silicatos atacables por ácido y se comparan los resultados obtenidos con los de mayor autoridad.

Este trabajo, en su forma más extensa, ha constituido una tesis doctoral (2) en el Departamento de Análisis de la Universidad de Barcelona y ha sido dirigido para este fin por el profesor doctor D. Francisco Buscarons Ubeda, al que expreso mi más profunda gratitud.

Un resumen de este trabajo, en lo que se refiere fundamentalmente a los silicatos no atacables, se ha publicado en la revista CEMENTO-HORMIGÓN (3).

Trataremos ahora de exponer en la presente publicación, lo que hace referencia al análisis de sílice en los silicatos atacables por ácido y, por lo tanto, su aplicación a los clínkeres y cementos portland, que son aquí de nuestro especial interés, y lo que se refiere al estudio sistemático del comportamiento de los geles de sílice deshidratados en que se funda el nuevo procedimiento que se da.

I. ANTECEDENTES

La copiosa literatura que sobre este tema tan general existe, visto desde el ángulo de todos los métodos habidos, ha obligado a considerar una gran cantidad de citas.

En el trabajo citado (3), se da resumida la bibliografía del análisis de sílice en sus diversos métodos y variaciones para ambos tipos de silicatos, y con orientación principal al gravimétrico. Nos referiremos aquí, tan sólo ahora, a los trabajos de los autores que representan los pasos fundamentales en el avance hacia una mejor exactitud y reproducibilidad, que ha sido el objeto de nuestro trabajo.

Hemos señalado preferentemente los trabajos que se refieren a la determinación de sílice en los silicatos atacables por ácido y a su comparación de métodos. No obstante, nos es necesario hacer alusión también a los trabajos más importantes que se refieren a los silicatos no atacables, porque se interrelacionan al ser los pasos analíticos los mismos en el gravimétrico, a excepción de la disgregación.

Sobre el paso de sílice al filtrado de la extracción. Ninguno de los autores que nos preceden ha conseguido eliminar la presencia de sílice en el filtrado de la extracción, siendo los trabajos más significativos en este sentido los debidos a HILLEBRAND (1) y (4), GILBERT (5), BLOUND (6), LENHER (7) y GOOCH (8).

La búsqueda de variantes en el método para eliminar o reducir estas cantidades de sílice que pasan en el filtrado de la extracción ha sido constante a partir de estos investigadores y consideraremos aquí brevemente el alcance de las que ofrecen mayor interés.

Sobre la influencia del ácido empleado en la insolubilización, destacan el uso del ácido perclórico indicado por WILLARD y CAKE (9), empleado en lugar del ácido clorhídrico para el mismo fin. Autores como MIEHR y FLEICHMANN (10), BURGLÉN y LONGUET (11) y VOINOVITCH (12) llegan a la conclusión, en sus trabajos con perclórico, que conduce a resultados sensiblemente bajos y no evita que pase sílice en el filtrado.

Sobre la influencia que ejerce la temperatura en la insolubilización parece ser que existe una temperatura óptima, como se refleja por la tendencia general de los diferentes autores a realizarla entre 110°C a 150°C por deshidratación en estufa o sobre baño de aire.

Como medio de reducir la cantidad de sílice que pasa en el filtrado de la extracción, se ha ensayado por BLOUND (6) una temperatura mucho mayor que las anteriormente dichas, como la de 250°C. El resultado no ha sido satisfactorio porque trae consigo una fuerte contaminación de impurezas para la sílice, y tampoco evita el paso de sílice en el filtrado, como hemos demostrado en nuestro trabajo experimental (3).

Sobre la influencia que ejercen los agentes insolubilizantes los métodos que emplean el anhídrido acético, sugerido por GOOCH (8) y seguido por MYSHLYAEVA (13) y LAMURE (14), tampoco evitan el paso de sílice del que hablamos.

En la extracción y en el lavado del procedimiento clásico no hemos encontrado modificaciones y tan sólo varían, de unos a otros procedimientos, las condiciones de cantidad de volumen de la solución; concentración de ácido, siendo común para todos los procedimientos la extracción en caliente y la tendencia más generalizada de emplear ácidos de poca concentración, tanto para la extracción como para el lavado, y de realizar ambos también en caliente, no encontrando especificación alguna para la temperatura que se debe emplear.

Sobre el efecto que la temperatura ejerce en la calcinación de la sílice, un paso decisivo ha sido el dado por MIEHR, KOCH y KRATZERT (15), cuando establecen que la temperatura no debe ser inferior a 1.150°C, pues de lo contrario se tiene un error positivo en los resultados de los análisis por causa de una deshidratación incompleta.

El método de análisis para silicatos solubles en ácidos que emplea el cloruro amónico como acelerante en la insolubilización para evitar así la evaporación a sequedad, fue sugerido por MACKOWSKIE (16) y variado posteriormente por VAN TONGEREN (17) con el empleo de nitrato amónico en lugar del cloruro y en medio nítrico. Con estos métodos no se consigue eliminar el paso de sílice en el filtrado de la extracción. Aunque estos autores y sus seguidores realizan una sola extracción, es a costa de despreciar el valor de las segundas sílices que se producen. Si su valor es aquí más reducido es porque se requieren menores volúmenes de solución de extracción y lavado, debido a la ausencia del cloruro sódico aportado por el disgregante, y porque el contenido de sílice para este tipo de silicatos es mucho menor.

De los ensayos de VAN DER WEELS (18), acerca de la comparación de estos procedimientos con el clásico, se desprende que el efecto de la sal amónica, de por sí, no es superior al de la evaporación a sequedad. Los trabajos más importantes que se refieren a ello han sido debidos a KRASNOUSKII (20), a ODLER y BIZON (21), al propio MACKOWSKIE (16) y a KIRILOVA (22). Se desprende de ellos que ambos son equivalentes, aunque el trabajo de éste último concluye que el método que emplea la sal amónica conduce a resultados con un sensible defecto.

El empleo de la gelatina como coloide de signo contrario al de la sílice y, por consiguiente, como favorecedor de su coagulación, fue iniciado por WEIS y SEGER (25) y utilizado por SPRONCK (26) para los silicatos que requieren disgregación. La recuperación de la sílice que pasa al filtrado de la misma ha sido estudiado por HÜGI (27), KIRILOVA (22) y MEILINGKUNG (28), BURGLEN y LONGUET (11), ODLER y BIZON (21) y por VOINOVITCH (12), y han comprobado todos ellos que este método da resultados bajos y no permite recuperar toda la sílice.

De los estudios comparativos con el gravimétrico clásico, hechos por VOINOVITCH (12), se desprende que las diferencias obtenidas en los resultados en paralelo de una misma muestra están comprendidas entre $\pm 0,5$ para contenidos de sílice del 70 % en la muestra, y la elección de este procedimiento por algunos autores (11) y (12) se justifica porque el gravimétrico clásico con el que comparan, también tenía variaciones del mismo orden e incluso mayores (12).

Otras variantes análogas, como el empleo de taninos estudiada por H. HOLNESS (29) y el empleo de resinas de óxido de etileno por BENNETT y REED (30), dejan igualmente sílice en los filtrados, aunque son métodos de interés por su rapidez.

Acerca de los métodos químicos basados en la determinación colorimétrica de los complejos silico-molíblicos en sus formas: amarillo o reducida, azul, han sido extensamente tratados en la tesis y de ellos resumimos los principales inconvenientes que presentan:

Las condiciones de estabilidad de los complejos poco definidas y conocidas: según el pH, estudiadas por STRICKLAND (36), o según la relación existente entre los iones hidrógeno y los iones molibdato estudiada por L'HEUREUX y CORNIL (37); la influencia que tiene el eventual contenido de sílice coloidal que no forma complejos sílico-molibdicos, tratada por LIODEC (38) y por VISINTIN (39); la influencia del diferente grado de polimerización de la sílice observado por APPLETON y BURNS (40); la influencia de los iones extraños que catalizan esta polimerización observada por PIRYUTKO (41), por RUF (42) y por NIKITINA (43) y de su velocidad de formación o cinética estudiada por RICHARDSON y ADDAMS (44) y de la forma de evitar este inconveniente por tratamiento en medio alcalino en caliente a pH 11 e introducción de esta solución dentro de una de molibdato a pH 1 indicado por los autores L'HEUREUX y CORNIL (37) y por FUKUI (46) en forma equivalente; la influencia que tiene el grado de polimerización del propio reactivo molibdico indicado tan sólo por MIKA (47); la interferencia que producen gran cantidad de iones y aniones que han llevado a otros investigadores, como LANGMYHR (48) y HOZDIC (49) a separar la sílice, previa destilación del tetrafluoruro de silicio formado; la influencia que los alcalinos tienen sobre todo cuando se trata de determinar pequeñas cantidades de sílice, estudiada por muchos autores, entre los que citamos tan sólo a KENYON (50), a KRATOCHVIL (51), a MULLIN y a RILEY (53); la influencia que tiene la longitud de onda a la que se hace la medición de la absorción vista por BATTI (54); la influencia que tiene la densidad óptima señalada por CHALMERS (55), y finalmente, las interferencias de múltiple origen que, eventualmente, se pueden tener, según las características del aparato utilizado señalado por ANDERSON (56), etc.

Todas estas inseguridades hacen de este método un procedimiento dudoso aún para la determinación de cantidades pequeñas de sílice y no vemos, al menos por ahora, que pueda ser un camino seguro.

La modificación del procedimiento gravimétrico mediante la determinación de sílice que pasa en el filtrado por colorimetría o fotometría, fue sugerido por BENNETT y HAWLEY (31) y consiste en la formación de complejo sílico-molibdico de color amarillo, o bien éste reducido, que da lugar a la forma azul, para determinar luego, según el caso, su absorción. No tiene en cuenta todas estas causas de error y recomienda una segunda insolubilización en el caso en que las muestras a analizar tienen titanio en cantidad aproximada o mayor al 2 % que suelen producir turbidez coloidal o efecto Tyndall notable en los filtrados por esta causa. Puede ser un paliativo del inevitable paso de sílice en el filtrado de la extracción.

Ha tenido un gran número de seguidores por la simplificación que representa. No obstante, los inconvenientes que ofrece, son los mismos que tiene el método colorimétrico en sí en esta determinación y a los que nos hemos referido al tratar de los procedimientos colorimétricos.

A pesar de todos los trabajos precedentes, de los que hemos citado tan sólo los más importantes, no se ha conseguido, pues, evitar el paso de sílice en los filtrados, atribuyéndose, en opinión general, este hecho a un fenómeno coloidal y, por tanto, cualquier método que despreja esta sílice que pasa al filtrado, es menos exacto.

Otros métodos. De los trabajos examinados: PETCOV (66), EDWARD MERCY (19), ARNAUTOV (57) y VOINOVITCH (12), que comparan diferentes métodos químicos de determinación de sílice, se puede resumir que los colorimétricos no son mejores que el gravimétrico previa insolubilización.

Los métodos volumétricos de WILSON (58) previa precipitación de los complejos sílico-molibdicos con quinoleína; los volumétricos de SAJO (59), previa precipitación de la sílice como hexafluosilicato potásico y los gravimétricos previa precipitación de los complejos sílico-molibdicos con bases orgánicas de BRABSON (60) y de ARMAND BER-

TEAUX (61), tratados en el trabajo de VOINOVITCH (12), comparativamente con el método gravimétrico clásico, previa insolubilización ácida, se deduce que todos ellos son bastante inferiores.

Los métodos basados en principios físicos, que son esencialmente procedimientos de comparación de medidas, requieren la aplicación de los métodos químicos para establecer sus curvas de calibrado y, por tanto, la posesión de un método químico correcto dará, como consecuencia, una repercusión importante en las mejoras de aquéllos.

Finalmente, después de todo lo expuesto y en época reciente, autores tan relevantes como M. MIELDS y G. SCHERING (32); A. K. BABKO (33); H. THIERGRAERTNER (34) y H. W. FARBAIN (35), indican, en sus comparaciones de resultados, que el procedimiento gravimétrico clásico tiene todavía causas de error desconocidas, e indica el propio FARBAIN la conveniencia de estudiarlo.

En nuestros propios contrastes de resultados entre laboratorios de la mayor autoridad profesional y centros de investigación, hemos encontrado siempre notables diferencias y más acusadas para la sílice que las obtenidas en las determinaciones de otros óxidos. Esta confirmación nuestra de las ideas de estos autores, que acabamos de citar, apoya nuestras propias hipótesis y justifica el trabajo que exponemos.

Las *conclusiones previas* que se deducen de la crítica de los antecedentes, en lo que se refiere a la determinación gravimétrica de la sílice como técnica general a cualquier tipo de silicatos, son las siguientes:

- 1.^a Que, entre las diferentes técnicas aplicadas a la determinación de la sílice, el método gravimétrico clásico por insolubilización ácida es el más seguro, a pesar de sus causas de error desconocidas, y que su error es del orden de $\pm 0,5 \%$.
- 2.^a Que el método gravimétrico ha sido aplicado con carácter general a análisis de silicatos, pero no se ha tenido en cuenta, entre otras cosas, la influencia que la preparación de la muestra y la temperatura de calcinación en la determinación de la pérdida al fuego, tienen sobre la variación de los resultados cuando éstos se expresan referidos a muestra calcinada.
- 3.^a Que no existe un método gravimétrico en el que se tengan en cuenta a la vez todas las causas de error conocidas hasta el momento presente, a través de los trabajos de los investigadores. Los mejores métodos, que consideran una mayor parte de ellas, son los dados por el A.S.T.M. con las designaciones D-323-56 (62), C-18 (63), C-114-69 (64) y el propuesto por el I.S.O. para el CEMBUREAU (65) basado en el método de MACKOWSKÉ, siendo estas dos últimas, para silicatos atacables por ácido.
- 4.^a No ha sido posible eliminar la presencia de segundas sílices en los filtrados por ninguno de los autores precedentes ni por los que han recurrido a las diversas modificaciones del mismo y no se conocen todavía los factores que influyen en la mayor o menor cuantía de estas "segundas sílices".
- 5.^a Que, hasta ahora, para tener un valor de sílice, lo más correcto posible, se requieren varias insolubilizaciones y extracciones con filtración intermedia.
- 6.^a Que las coincidencias, en algunos casos, entre el valor real y el hallado, es sólo aparente y consecuencia de la distribución y compensación de errores sistemáticos (temperaturas de calcinación, temperaturas no especificadas de extracción y lavado, contenido de impurezas, etc.), y
- 7.^a La frecuente contradicción de opiniones y resultados, y la ausencia de una investigación metódica y completa de los varios procesos participantes en la gravimetría de la sílice, especialmente en lo que se refiere a su aplicación a distintos materiales.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Operaciones externas al método

Homogeneización

Las primeras investigaciones hechas se refieren a las operaciones externas al método en sí, como son la homogeneización y el estado de partida de la muestra, que son decisivas, y que hemos visto que en los estudios precedentes, no se tienen en cuenta de una forma explícita.

De entre los varios procedimientos que hemos ensayado para la homogeneización, hemos conseguido resultados satisfactorios empleando una cápsula vibratoria de amplia y enérgica oscilación con introducción de un reducido número de elementos molturadores esféricos, conjuntamente con la muestra completamente deshidratada.

Llegar a este conocimiento nos ha sido posible ideando un método para hallar el grado de homogeneización y que consiste en la determinación, en diversas muestras tomadas del producto homogeneizado, del CaO soluble en medio ácido, ClH (1:10), por complexometría, previa eliminación de CO₂ por ebullición; con una concentración de solución de E.D.T.A. próxima a 0,05 M; empleo de NaOH exento de CO₂ y frente a H.H.S.N.N. como indicador.

La reproducibilidad conseguida en los ensayos en paralelo, en mezclas binarias y poli-componentes de distinto peso específico, ha sido inferior a $\pm 0,05$. Ello representa un paso indispensable para la valoración de los resultados y errores obtenidos en todos los estudios que se describen a continuación.

Estado de partida de la muestra

Es evidente que, para la determinación de cualquier óxido componente mayoritario, no es posible obtener resultados verdaderamente comparativos, si no se tiene un método establecido con el que, para cualquier tipo de muestra, se pueda hallar un valor constante y reproducible de "materia fija" a la cual debemos referir forzosamente los resultados.

Afecta a la cantidad de materia fija: el estado de la preparación de la muestra, ya sea por deshidratación o por calcinación.

Nosotros hemos visto que la simple desecación a 110°C, que es adecuada para calizas de alto título, o rocas con elevado contenido en alcalinos, no suministra muestras de peso constante permanente, cuando se trata de arcillas y materiales llamados "meteorizables", como son: los aglomerantes hidráulicos, los clínkeres, los cementos y pastas de cemento en estado de hidratación, o en el estudio de diagramas de fases de materiales silíceos o no, en el caso de materiales que, habiendo sufrido un tratamiento a temperatura elevada en su obtención, son capaces de volver a tomar agua y carbónico y asociarlas en la formación de fases cristalinas.

Para ellos es necesario calcinar previamente la muestra antes de la pesada y, como es lógico, hemos determinado la influencia de la temperatura a que se hace esta calcinación o “pérdida al fuego” sobre el valor de la misma. Respecto a este punto cabe destacar dos aspectos:

Primero: es necesario asegurar que la temperatura real del material sea la indicada por el pirómetro y que ésta, a su vez, sea la verdadera. Para ello es necesario el empleo de *muflas con elementos calefactores en la base y en el techo*; colocación del pirómetro lo más cerca posible del material y calibrar el pirómetro con sustancias puras de punto de fusión conocido.

Segundo: el valor de la “pérdida al fuego” es función creciente con el aumento de la temperatura que ha alcanzado el material a tiempo constante. En la siguiente tabla se exponen los resultados para diferentes muestras:

TABLA I
Temperatura de la calcinación

	850°C (%)	950°C (%)	1.050°C (%)	1.500°C (%)
Caliza del cámbrico	36,04	36,42	36,58	37,62
	36,10	36,38	36,42	37,46
Caliza magnesiana	31,20	31,50	31,54	32,42
	31,40	31,48	31,60	32,68
Caliza que contiene feldspatos	14,40	14,58	15,10	16,02
	14,16	14,34	14,90	15,84
Caliza que contiene arcilla (marga)	16,20	16,62	16,74	17,58
	15,98	16,60	16,80	17,70
Pizarra	5,76	6,08	6,62	7,40
	5,82	6,12	6,70	7,98
Crudo de cemento portland	35,10	35,36	35,70	36,42
	34,84	35,28	35,92	36,36
Clínker de cemento portland	0,56	0,62	0,60	0,68
	0,52	0,62	0,64	0,70
Cemento portland	2,22	2,42	2,46	2,50
	1,88	2,40	2,42	2,70

Hemos tratado de poner de manifiesto cómo estas diferencias son debidas, en su mayor parte, a la pérdida parcial de óxidos alcalinos, a partir de los 950°C, a medida que la temperatura aumenta.

Para ello, hemos determinado por fotometría de llama, el contenido de óxidos alcalinos Na_2O y K_2O en la muestra deshidratada a 120°C y en la muestra después de calcinada a distintas temperaturas, con objeto de conocer la pérdida de óxidos alcalinos en función de la temperatura a tiempo constante.

La técnica empleada ha sido la de SCHUHKNECHT (45) que usa el ion Al^{+++} para evitar la interferencia del Ca^{++} en la determinación del Na^+ .

En la tabla siguiente podemos ver el valor de estas pérdidas parciales de álcalis en un material de considerable contenido para ellos, como es una pizarra, cuando la temperatura aplicada es de 950° y de 1.050°C:

TABLA II
(PIZARRA)

	Pérdida al fuego en %			R ₂ O en la muestra desecada a 120°C	Este contenido referido a muestra calcinada sería en %	R ₂ O determinados en muestra calcinada a 950°C	R ₂ O perdidos durante la calcinación a 950°C	R ₂ O determinados en muestra calcinada a 1.050°C	R ₂ O perdidos en calcinación a 1.050°C
	a 950°C	a 1.050°C							
Ensayo 1	6,08	6,62	K ₂ O	3,51	3,74	3,68	0,06	2,90	0,84
			Na ₂ O	0,20	0,22	0,20	0,02	0,20	0,02
Ensayo 2	6,12	6,70	K ₂ O	3,68	3,92	3,60	0,32	3,00	0,92
			Na ₂ O	0,20	0,22	0,18	0,04	0,18	0,04

De estas experiencias hemos concluido los criterios adoptados para establecer cuál debe ser el estado de partida de las muestras en función de su naturaleza.

Conclusiones

En la preparación de la muestra

Una etapa decisiva para la obtención de resultados reproducibles es la homogeneización, cuya técnica en cápsula vibratoria y cuya comprobación del grado de homogeneidad mediante la determinación por complexometría de un componente mayoritario, el calcio, ya hemos citado.

En el tratamiento térmico previo a la pesada de la muestra

Se establece una clasificación de los materiales en dos grupos:

Grupo A: Feldespatos y rocas con elevado contenido en álcalis, calizas de alto título (80 % a 100 % en CO₃Ca), y materiales que por su contenido en álcalis (3 % a 7 %) o en caliza sean semejantes a éstos.

Grupo B: Arcillas y materiales meteorizables, como algunos materiales cerámicos, clínkeres, aglomerantes hidráulicos y sus pastas hidratadas, escorias, etc.

Las sustancias del segundo grupo requieren, y es imprescindible, una calcinación previa a la pesada, a 950°C ± 10°C, para tener una composición del material de partida constante y reproducible a la que se deben forzosamente referir los resultados hallados para que sean verdaderamente comparables.

Se concluye, además, que cuando interesa conocer la llamada “pérdida al fuego” por sí misma, o, análogamente, cuando sirve como tratamiento previo a la pesada antes aludido, debe hacerse, para cualquier tipo de muestra, a una temperatura de 950°C ± 10°C y

medida en la proximidad del material, con 1 g de muestra en atmósfera de aire y con una duración de 20 minutos, con lo que se logra que su valor sea suficientemente reproducible incluso en aquellas muestras cuyo contenido en óxidos alcalinos esté comprendido entre 3 % y 7 %.

III. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS GELES DE SILICE DESHIDRATADOS

Con objeto de conocer mejor cómo influye cada una de las variables consideradas que intervienen en la extracción, operación que condiciona las segundas sílices, hemos trabajado de manera sistemática haciendo intervenir cada una de ellas aisladamente sobre geles de sílice, *pero preparados en las mismas condiciones que las que tienen lugar en el análisis gravimétrico* de un material silíceo, o sea, partiendo de un silicato sódico hidrolizado con ácido; insolubilizado en medio clorhídrico en presencia de cloruro sódico, y deshidratado en estufa durante 90 minutos a temperaturas de 120°C a 140°C.

El análisis químico del producto obtenido revela la siguiente composición química: 5,4 % H₂O, 53,4 % SiO₂ y 41,2 % ClNa.

La información previa sobre la constitución del gel de sílice contenido en esta sustancia, ha sido obtenida por Análisis Térmico Diferencial. Pone de manifiesto que el agua fijada se desprende a una temperatura baja (de 130°C), por lo que es lábilmente fijada.

Por difracción de rayos X, según la técnica de polvo de Debye Sherrer, la sustancia del gel de sílice se presenta como amorfa, al no aparecer ningún pico distinto de los característicos que corresponden a la estructura de la alita con sus propias y relativas intensidades.

Para ver el efecto de las soluciones sobre los geles de sílice, la técnica empleada ha sido la siguiente: 2 g del producto insolubilizado ha sido lavado a eliminación de Cl⁻ con agua en frío e introducido en un erlenmeyer de 300 ml con 200 c.c. de la solución a ensayar en cada caso, tapado y puesto dentro de un termostato a temperatura constante.

Las soluciones de estudio han sido: agua; agua-ácido; agua-ClNa; agua-ClNa-ácido y agua-ClNa-ácido-gelatina; todas ellas a diferentes temperaturas y a tiempos breves, como los que se tienen en el análisis, y a otros suficientemente largos para tratar de ver si se establece un equilibrio en la "disolución" o pseudodisolución del gel.

El método utilizado para la determinación de las pequeñas cantidades de sílice, ha sido el gravimétrico ya modificado por las condiciones de extracción y lavado más favorables descubiertas en nuestro trabajo citado (3).

Con objeto de reducir en lo posible esta exposición, nos vemos obligados a dar, tan sólo, los principales resultados de este extenso estudio sobre geles y sus conclusiones principales.

Comportamiento en agua

En la siguiente tabla se exponen los resultados hallados cuando el disolvente es agua, a las temperaturas de 60°C y 2°C alrededor:

T A B L A III

N.º ensayo	Temperatura	Período de tiempo	Sílice en disolución mg/100 ml
1	60°C	20 minutos	4,8
2	»	» »	6,0
3	»	1 hora	1,5
4	»	4 horas	1,5
5	»	1 día	5,5
6	»	» »	10,6
7	»	» »	11,4
8	»	2 días	13,5
9	»	» »	5,8
10	»	» »	7,9
11	»	» »	16,2
12	»	» »	16,0
13	»	8 »	19,2
14	»	» »	20,0
15	»	10 »	21,6
16	»	» »	22,8
17	»	20 »	22,4
18	2°C	20 minutos	0,8
19	»	» »	0,2
20	»	4 horas	0,2
21	»	» »	0,3
22	»	1 día	1,1
23	»	» »	1,2
24	»	2 días	1,0
25	»	» »	0,9
26	»	8 »	3,5
27	»	» »	4,1

De estos resultados se concluye:

- que la cantidad de sílice disuelta se estabiliza al cabo de 2 a 8 días;
- y que las temperaturas bajas (alrededor de 2°C) disminuyen extraordinariamente la cantidad de sílice disuelta, que es de unos 4 mg/100 c.c. frente a la de 20 mg/100 ml que se obtiene tratando a 60°C.

En los siguientes ensayos tratamos de ver cómo influye la cantidad de sílice que se tiene en el ensayo y seguimos utilizando agua:

T A B L A IV

N.º ensayo	Cantidad de gel	Temperatura	Período de tiempo	Sílice en disolución mg/100 ml
28	0,1 g	60°C	20 minutos	Trazas
29	»	»	» »	»
30	»	»	8 días	15,6
31	»	»	» »	20,2
32	0,4 g	»	20 minutos	0,6
33	»	»	» »	1,2
34	»	»	8 días	19,4
35	»	»	» »	15,6
36	1,0 g	»	20 minutos	1,8
37	»	»	» »	1,6
38	»	»	8 días	14,6
39	»	»	» »	23,0

— Las cantidades de sílice disuelta a 60°C, alcanzando el equilibrio, no dependen de la cantidad de gel de sílice para las relaciones sílice/agua comprendidas entre 0,1 g a 200 c.c. y 1 g a 200 c.c., que son las estudiadas, lo que permite concluir que la solubilidad depende de la temperatura y del volumen y no de la cantidad de sílice presente.

Comportamiento en ácido clorhídrico diluido (1:10)

A las mismas temperaturas ensayadas los resultados han sido:

T A B L A V

N.º ensayo	Temperatura	Período de tiempo	Sílice en disolución mg/100 ml
40	60°C	20 minutos	6,8
41	»	» »	11,8
42	»	1 hora	6,8
43	»	» »	9,4
44	»	4 horas	10,2
45	»	» »	7,6
46	»	1 día	13,6
47	»	8 días	12,6
48	2°C	20 minutos	1,6
49	»	» »	1,0
50	»	1 hora	1,8
51	»	» »	1,6
52	»	4 »	1,6
53	»	» »	2,0
54	»	1 día	2,2
55	»	8 días	5,4

— Las cantidades de sílice que pasan a la solución, dependen de la temperatura con valores análogos al caso anterior, en que el disolvente era agua, sin que se aprecie influencia del ácido a la concentración estudiada.

Comportamiento en agua más ClNa (4 %), más ácido clorhídrico (1:10)

Los resultados obtenidos a 60°C y 2°C han sido análogos a los casos anteriores, por lo que exponemos tan sólo los obtenidos a 90°C.

T A B L A VI

N.º ensayo	Temperatura	Período de tiempo	Sílice en disolución mg/100 ml
76	90°C	20 minutos	16,5
77	»	» »	21,0
78	»	1 hora	22,0
79	»	» »	19,6
80	»	4 horas	20,2
81	»	1 día	21,8
82	»	» »	22,4
83	»	8 días	24,2
84	»	» »	22,2

A 90°C, que es aproximadamente la temperatura de la digestión de la "extracción" normalmente recomendada, se obtiene prácticamente el valor de estabilización de 22 a 24 mg/100 c.c. ya en 20 minutos. En cambio, a bajas temperaturas y a plazos cortos como 20 minutos, la cantidad de sílice disuelta es insignificante, lo que muestra, por otro camino, que la temperatura es la causa de las cantidades importantes de sílice en los filtros de la extracción.

En esta misma solución hemos ensayado el efecto de la gelatina a distintas temperaturas, ya que corresponde a las condiciones en las que se emplea, y a 70°C porque es la más recomendada para su óptima efectividad, como coagulante.

T A B L A VII

N.º ensayo	Temperatura	Período de tiempo	Sílice en disolución mg/100 ml
112	70°C	20 minutos	1,2
113	»	» »	2,0
114	»	» »	2,0
115	»	» »	2,6
116	»	» »	1,6
117	»	» »	8,6
118	»	1 hora	6,1
119	»	» »	1,4
120	»	1 día	9,2
121	»	2 días	15,0
122	»	8 »	6,0
123	»	» »	10,8
124	2°C	20 minutos	2,2
125	»	» »	0,8
126	»	1 hora	2,6
127	»	1 día	4,0
128	»	2 días	4,9
129	»	8 »	5,2
130	»	» »	3,8

De los resultados deducimos que la cantidad de sílice que pasa a la solución a temperatura alta, 70°C, al plazo de 20 minutos es, tan sólo algo frenada, pero no anulada, por la presencia de la gelatina, y a largo plazo no se aprecia ningún efecto a ninguna de las temperaturas ensayadas.

Efecto de la concentración de ácido

Se ha estudiado el comportamiento del gel tratado en: agua, cloruro sódico (4 %) con dos concentraciones de ácido distintas, ClH (5:95) y ClH (50:50) y cada una de ellas a las temperaturas de 2°C y de 80°C, cuyos resultados se dan en la siguiente tabla:

T A B L A VIII

N.º ensayo	Concentración de ácido	Temperatura	Período de tiempo	Sílice en disolución mg/100 ml
135	5/95 partes	80°C	20 minutos	7,6
136	» »	»	» »	7,8
137	» »	»	» »	8,4
138	» »	»	» »	7,8
139	» »	»	60 »	8,0
140	» »	»	4 horas	10,2
141	» »	»	1 día	16,8
142	» »	»	» »	12,4
143	» »	»	10 días	17,8
144	» »	»	» »	20,6
145	» »	»	» »	20,6
146	» »	»	» »	22,0
147	50/50 »	»	20 minutos	5,0
148	» »	»	» »	4,2
149	» »	»	» »	4,6
150	» »	»	» »	3,8
151	» »	»	» »	5,2
152	» »	»	60 »	4,6
153	» »	»	4 horas	4,0
154	» »	»	24 »	2,8
155	» »	»	» »	4,0
156	» »	»	10 días	1,8
157	» »	»	» »	2,0
158	5/95 »	2°C	20 minutos	4,8
159	» »	»	» »	5,6
160	» »	»	1 hora	3,8
161	» »	»	24 horas	6,2
162	» »	»	» »	4,8
163	» »	»	10 días	7,6
164	» »	»	» »	5,8
165	50/50 »	»	20 minutos	2,0
166	» »	»	» »	2,4
167	» »	»	» »	1,3
168	» »	»	1 hora	2,4
169	» »	»	4 horas	2,6
170	» »	»	24 »	2,0
171	» »	»	10 días	0,6
172	» »	»	» »	0,8

De ellos se concluye que tanto a temperatura alta como baja, la cantidad de sílice disuelta disminuye al aumentar la concentración de ácido clorhídrico.

A las temperaturas de alrededor de dos grados y a la concentración de ácido clorhídrico (1:1), se consigue el mínimo valor de sílice disuelta que es inferior a 1 mg en 100 c.c. de solución.

Efecto de la concentración de ClNa

Hemos tratado de ver la influencia del ClNa en dos concentraciones, 0,8 g y 15 g en 100 ml de solución de ClH (1:10). Los resultados han sido análogos a los obtenidos en la tabla V para aquellas mismas temperaturas, y de los que concluimos que las cantidades de sílice disueltas no son influidas, prácticamente, por la presencia de cantidades variables de ClNa incluso de 15 g.

Variación de la solubilidad con la temperatura

Hemos tratado de averiguar si una vez conseguida la saturación en la disolución de ClH (1:10) con ClNa 4 % a 70°C, disminuía la cantidad de sílice disuelta al enfriar a 2°C y en los resultados obtenidos en la siguiente tabla, se ve cómo existe efectivamente este retroceso, aunque con relativa lentitud.

T A B I A IX

N.º ensayo	Concentración de ácido	Temperatura	Período de tiempo	Sílice en disolución mg/100 ml
197	1:10	70°C	3 días	14,6
198	»	»	» »	15,0
199	»	»	» »	14,8
200	»	»	» »	15,2
201	»	»	» »	n.d.
202	»	»	» »	»
203	»	»	» »	»
(enfriados)				
201	»	2°C	10 días	6,6
202	»	»	» »	7,2
203	»	»	» »	5,8

La cantidad de sílice disuelta disminuye al enfriar.

Se concluye, en resumen, que:

- Las principales variables que deciden la cantidad de sílice que pasa a la solución, teniendo las otras condiciones estudiadas constantes, son la temperatura y la concentración del ácido clorhídrico. La primera aumentándola y la segunda disminuyéndola a medida que aumenta la concentración del ácido.

- El efecto de la gelatina es apenas sensible y únicamente a cortos plazos; es insignificante comparado con el de un ácido más concentrado (1:1), o por el de la temperatura baja y mucho más por ambos efectos a la vez, condiciones que proporcionan las menores solubilidades.
- Por el contrario, la solubilidad mayor la ocasionan las temperaturas altas y el ácido clorhídrico diluido.
- La disolución máxima de sílice se alcanza lentamente, pero el tiempo empleado para llegar a la saturación es acortado sensiblemente por la presencia de iones hidrógeno y sodio y por la temperatura, de modo que ya se alcanza en unos 20 a 30 minutos cuando la temperatura es próxima a los 80-90°C, lo que explica la cantidad de segundas sílices que se tienen en los métodos usuales.

Considerando ahora, en relación con el problema de si la formación de “segundas sílices” es debida a un proceso de disolución o a uno de peptización, parece que pueden ser tenidas en cuenta, las siguientes experiencias recogidas en nuestro trabajo que apuntan en pro de la disolución:

- La solubilidad mínima en agua a baja temperatura y máxima a elevada.
- El aumento progresivo de la solubilidad en agua con el volumen de ésta.
- La nula variación de la solubilidad de la sílice, al aumentar la cantidad de ésta, manteniéndose constante el volumen de agua.
- El aumento progresivo de la solubilidad con el tiempo hasta una estabilización.
- La disminución de la solubilidad de la sílice al enfriar soluciones estabilizadas a temperaturas superiores.
- El efecto dudoso o insignificante de la adición de coloides, y
- La disminución de la solubilidad con el aumento de la concentración de ácido.

La velocidad de la disolución de la sílice viene condicionada, a su vez, por la despolimerización de los ácidos silícicos, de acuerdo con los esquemas y equilibrios propuestos por HAUSER (23) y TAI-ANG-PANG (24), hecho que, a nuestro modo de ver, justifica que los valores máximos de disolución de sílice se alcancen con relativa lentitud.

Determinaciones gravimétricas en silicatos atacables por ácido

Desde el punto de vista analítico incluimos en este capítulo únicamente a aquellos materiales cuya descomposición con el ácido fuerte es *prácticamente cuantitativa*, puesto que cuando no lo sea, una fracción más o menos importante quedaría como impurezas junto con la sílice separada y sus interferencias en el resultado falsearían éste.

De esta *acumulación de impurezas* se tiene idea muy aproximadamente por el valor del residuo insoluble en ácido clorhídrico (1:3) del silicato que se trate.

Nosotros consideramos que cuando este *residuo insoluble es menor que 0,5 %*, la muestra puede considerarse incluida en este grupo de “silicatos atacables por ácidos”, y que cuando este residuo es mayor de 0,5 %, se debe emplear para determinar su sílice, el procedimiento descrito en la cita (3), o sea, considerarlo como silicatos no atacables por ácidos.

Son atacables un reducido número de silicatos naturales cuando se presentan puros y muchos silicatos artificiales, las escorias de alto horno, los clínkeres de cementos portland y algunos de sus aglomerantes hidráulicos.

Los clínkeres de cemento portland, por su interés técnico, han dado importancia a la investigación de sus procesos de análisis, porque con ellos obtenemos el conocimiento de su composición química que *se requiere con exactitud*, tanto para la tecnología del proceso de su obtención, como para la investigación de los factores que afectan a las cinéticas de reacción de sus crudos. Así, en la parte expositiva hemos visto abundante bibliografía de trabajos de interés sobre el análisis de SiO_2 en estos materiales.

Destaca el dado como procedimiento preceptivo por A.S.T.M., C-114-69, (64), que insolubiliza la sílice por la evaporación a sequedad seguida de deshidratación en estufa a 110°C , y como opcional, el método de MACKOWSKE (16) que emplea el ClNH_4 como acelerante para la insolubilización.

En Europa este último procedimiento para determinar SiO_2 ha sido recientemente propuesto como proyecto de recomendación por la Asociación Europea de Cemento: "CEM-BUREAU", publicado en París en abril de 1967 (65).

Actualmente en España, para esta misma determinación, está en vigor el procedimiento expuesto en las Normas y Manuales del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, PCCH-64 (52), actualizado en RC-75 (67), que es equivalente al procedimiento dado por el A.S.T.M. (64) citado.

Como hemos visto, todos estos procedimientos emplean como soluciones para la "extracción" o "lavado" el clorhídrico diluido y caliente o hirviendo, condiciones que acabamos de ver que no son precisamente las más indicadas.

Ello da lugar al origen de cantidades "importantes" y "variables" de "segundas sílices" y se debe, pues, recurrir a una nueva insolubilización en el filtrado para su recuperación, o bien renunciar a ello admitiendo una limitación en la exactitud del método, como hemos deducido de los antecedentes.

El estudio sistemático de cada uno de los pasos analíticos del método gravimétrico en su forma más general, que se ha realizado en la tesis (2) y publicado resumido en (3), ha permitido descubrir, por otro camino, el origen de estas segundas sílices y las variables que influyen en su cantidad, llegando a las mismas conclusiones que en el estudio del comportamiento de geles deshidratados precedentemente expuesto. Se ha visto, además, que es *imprescindible* la deshidratación en "estufa" a una temperatura de 130°C - 140°C para lograr una insolubilización correcta y proceder a la calcinación de la sílice a una temperatura no inferior a 1.150°C , de acuerdo con las experiencias de MIEHR (15).

En el resumen de nuestro trabajo citado (3), se da un método gravimétrico para el análisis de silicatos no atacables por ácido, esencialmente modificado, al tener en cuenta todas estas conclusiones que acabamos de decir.

En estas nuevas condiciones operatorias la cantidad de segundas sílices es muy reducida y "constante" para un valor dado de sílice en la muestra, como se ha visto al aplicar este nuevo método al análisis de α -cuarzo puro en cantidades variables, desde los 3 a los 1.000 mg, y ha permitido establecer una función lineal que da la cantidad de segundas sílices en función del contenido de SiO_2 (3).

Para la aplicación de este nuevo método al caso de los silicatos atacables por ácido, se han tenido en cuenta: las conclusiones expuestas para las causas de error, ajenas al método en sí, como son la homogeneización, la determinación de la pérdida al fuego y el estado de partida de la muestra; la temperatura de insolubilización y ésta llevada a sequedad en atmósfera cerrada y las condiciones de lavado más favorables expuestas en

nuestro trabajo citado (3) y las condiciones más indicadas para la extracción, vistas en el estudio de geles. Todo ello ha dado lugar al nuevo método que proponemos y exponemos seguidamente.

Descripción del método operatorio

Dado que, generalmente, los silicatos atacables corresponden al grupo B que hemos establecido para la preparación de la muestra, se parte: o de la substancia recientemente calcinada a $950^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ y enfriada en desecador, o bien de la substancia en otro estado cualquiera, con la condición de pesar “inmediatamente” después de la toma de muestra para el análisis, otra fracción para determinar el valor de su pérdida al fuego, que corresponde a este mismo instante y realizada a la misma temperatura.

Se toma 1 g de muestra en una cápsula de platino (o en su defecto en una de Pyrex); se deslíe hasta eliminación de cualquier grumo con la “mínima” cantidad de agua destilada ($\simeq 1,5$ ml) y se añaden 5 ml de solución concentrada de ácido clorhídrico (d: 1,19) haciendo resbalar el líquido por la pared de la cápsula previamente cubierta con un vidrio de reloj; terminada la reacción, se remueve la masa para asegurar el contacto total del reactivo, y se coloca bajo calor epirradiado en vitrina protegida de cualquier ambiente de polvo, para conseguir la evaporación completa a sequedad (unos 30 min). La altura adecuada del epirradiador con respecto a la cápsula, es la que consigue una temperatura máxima en el fondo de la cápsula no superior a los 95°C .

Hacia el final de la evaporación es conveniente aumentar algo la distancia del epirradiador para asegurar el evitar cualquier salpicadura. Antes de la desecación completa, se humedece con 0,5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se lleva a sequedad completa desmenuzando las partículas groseras que se aglomeran. Seguidamente se introduce la cápsula en una estufa a $130\text{-}140^{\circ}\text{C}$ durante unos cuarenta minutos. Se retira luego y se enfría.

Se procede a la extracción adicionando a la cápsula “ya fría” 25 ml de ácido clorhídrico (1 a 1), a la temperatura de 0°C a 2°C ; se desmenuzan las partículas mayores y se deja la solución en el frigorífico unos 20 minutos. Se filtra por un papel de textura media a esta misma temperatura y seguidamente se lava con agua destilada a la misma temperatura de 0 a 2°C hasta la eliminación del ion Cl^- .

Se procede a la introducción del filtro dentro de un crisol de platino con tapa, limpios y tarados. Se introduce en la estufa para su deshidratación preliminar, luego se introduce, tapado, en un horno de incineración a baja temperatura (400°C a 500°C) y se calcina elevando la temperatura lentamente hasta el cese de humos. Luego se destapa parcialmente para conseguir la combustión “completa”, a baja temperatura, del carbón y finalmente se introduce, tapado, en una mufla (*) para su calcinación a 1.200°C (unos 45 minutos son necesarios para conseguir constancia de peso). Se pesa luego de su enfriamiento dentro de un pequeño desecador con pentóxido de fósforo e hidróxido potásico recientes.

Se requieren normalmente unos siete minutos para el enfriamiento y es conveniente pesar inmediatamente.

Se sigue con la determinación del residuo de impurezas por ataque con ácidos fluorhídrico y sulfúrico en la forma usual y posterior calcinación a 1.200°C durante 20 minutos y pesada como anteriormente.

(*) La mufla debe tener las características que se indican en el apartado II.

La misma función dada para el caso de los silicatos no atacables por ácido (3) para obtener el valor de la “segunda sílice” en función de la primera sílice hallada, no es aplicable aquí a los silicatos atacables, porque la ausencia de disgregante permite reducir el volumen del líquido de extracción y el del lavado, por lo que han variado estos parámetros.

Por otra parte, toda vez que el mayor interés de este procedimiento está para el análisis de los clínkeres y cementos portland, como hemos indicado, y el porcentaje de sílice en estos materiales oscila en un reducido margen, del 19 % al 25 % aproximadamente, hemos hallado experimentalmente el valor de las segundas sílices, que en estos casos y operando en las condiciones propuestas, resulta ser de 0,0007 g, con escasa variación cuando se ha tomado *un gramo de muestra* para hacer el análisis.

Determinaciones experimentales

Hemos tomado una muestra representativa de este tipo de silicatos: un clínker de cemento portland. La muestra ha sido la misma para todos los ensayos y ha sido preparada y homogeneizada según las condiciones expuestas. El estado de partida corresponde, en todos los casos, al de la muestra recientemente calcinada a $950^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Por consiguiente, todos los resultados obtenidos son comparables con respecto a su mismo contenido de materia fija. Se han empleado cápsulas de platino como en todos los restantes ensayos del trabajo.

En la Tabla X damos los resultados obtenidos, para aquella misma muestra homogeneizada, de las series más representativas:

En la *primera serie* se dan los resultados hallados con el nuevo método propuesto. En la *segunda serie* se observa la influencia que ejerce en la extracción del empleo de un ácido diluido (1 a 10) en vez de uno concentrado a razón de (1:1). Las temperaturas, tanto de la extracción como del lavado, han sido bajas. Los resultados, con una única extracción, presentan, con respecto a la serie 1, una sensible tendencia a ser más bajos, así como un aumento del contenido de impurezas.

En la *tercera serie*, se puede apreciar el doble efecto desfavorable en la extracción debido al empleo, además de un ácido diluido, una temperatura elevada. Se obtienen, en este caso, cantidades notables de “segundas sílices”, que es necesario recuperar.

En la *cuarta serie* se pueden observar los resultados obtenidos por nuestro *método propuesto para silicatos no atacables por ácido*, con una sola extracción, expuesto en la cita (3) y que hemos aplicado aquí a esta muestra, procediendo a una disgregación alcalina previa. En los resultados se puede observar una buena coincidencia con los obtenidos por el método que proponemos aquí para los silicatos atacables por ácido. Esta coincidencia de resultados parece confirmar por otro camino la no influencia específica de las sales en los resultados, como se ha visto en los ensayos con geles deshidratados.

En la *quinta serie* están los resultados obtenidos por el método del A.S.T.M. Los valores de sílice total son análogos o sensiblemente inferiores a los dados en la primera serie y la cantidad de “segundas sílices” es importante, como consecuencia de las condiciones desfavorables en la extracción y lavado a temperatura alta, ya comprobadas.

T A B L A X

Determinación de SiO₂ en clínker de cemento portland

Serie	Método	EXTRACCION		LAVADO		1. ^a		2. ^a		SiO ₂ % total	
		Concentración ácido	T°C	Concentración ácido	T°C	SiO ₂ %	RFH % (1)	SiO ₂ %	RFH %		
1	Método propuesto para silicatos atacables (extracción en frío)	1:1	0-1°	Agua	0-1°	20,59	0,17	0,06	0,10	20,65	
	»	»	»	»	»	20,59	0,18	0,10	0,04	20,69	
	»	»	»	»	»	20,63	0,18	—	—	20,63	
	»	»	»	»	»	20,62	0,17	—	—	20,62	
	»	»	»	»	»	20,58	0,25	—	—	20,58	
2	Con CIH (1:10) y en frío	1:10	0-1°	»	»	20,51	0,28	—	—	20,51	
	»	»	»	»	»	20,59	0,28	—	—	20,59	
	»	»	»	»	»	20,56	0,44	—	—	20,56	
	»	»	»	»	»	20,65	0,40	—	—	20,65	
	»	»	»	»	»	20,42	0,57	—	—	20,42	
	»	»	»	»	»	20,51	0,77	—	—	20,51	
3	Con CIH (1:10) y en caliente	»	80°	»	»	20,24	0,12	0,35	0,01	20,59	
	»	»	»	»	»	20,18	0,16	0,62	0,20	20,80	
	»	»	»	»	»	20,15	0,16	0,60	0,12	20,75	
	»	»	»	»	»	19,97	0,18	0,66	0,20	20,63	
4	Método propuesto para silicatos inatacables (disgregación previa)	1:1	0-1°	»	»	20,68	0,05	—	—	20,68	
	»	»	»	»	»	20,55	0,15	—	—	20,55	
5	Método del A.S.T.M. (64)	1:3	80°	CIH 1 %	80°	20,14	0,06	0,40	0,00	20,54	
	»	»	»	»	»	19,92	0,03	0,64	0,00	20,56	
	»	Temperatura efectiva del gel	»	»	»	20,36	0,04	0,29	0,04	20,65	
	»	»	»	»	»	20,53	0,05	0,05	0,00	20,58	
6	Método de MACKOWSKÉ (16)	92°	1:5	70°	1:10	70°	20,50	0,07	—	20,50	
	»	»	»	»	»	»	20,51	0,02	—	20,51	
	CINH ₄	84°	»	»	»	»	20,40	0,09	—	20,40	
	»	»	»	»	»	»	20,47	0,09	—	20,47	
	»	80°	»	80°	»	80°	20,34	0,14	0,31	0,13	20,65
	»	»	»	»	»	»	20,14	0,11	0,41	0,13	20,55
	»	60°	»	»	»	»	20,32	0,09	—	—	20,32
»	»	»	»	»	»	20,31	0,07	—	—	20,31	
7	Método de MACKOWSKÉ	90°	»	0-1°	Agua	0-1°	20,51	0,05	—	20,51	
	»	»	»	»	»	»	20,53	0,08	—	20,53	
	modificado mediante	»	»	»	»	»	20,52	0,15	—	20,52	
	extracción y lavado	»	»	»	»	»	20,62	0,05	—	20,62	
	en frío (CINH ₄)	»	»	»	»	»	20,60	0,05	—	20,60	
	»	1:1	»	»	»	»	20,59	0,11	—	20,59	
	»	»	»	»	»	»	20,62	0,09	—	20,62	
	»	»	»	»	»	»	20,61	0,08	—	20,61	
	»	»	»	»	»	»	20,57	0,10	—	20,57	
8	Método de la Gelatina. Precipitación a 70°C	»	»	CIH 1 ‰	70°	20,19	0,20	—	—	20,19	
	»	»	»	»	»	20,21	0,20	—	—	20,21	
	»	»	»	»	»	20,24	0,19	—	—	20,24	
	»	»	»	»	»	20,11	0,23	—	—	20,11	

(1) RFH es el residuo de impurezas de la sílice después de su volatilización como F₂Si.

La sexta serie expone los resultados obtenidos empleando el método de MACKOWSKÉ (16) que hemos modificado tan sólo elevando la temperatura de calcinación de la sílice, que ha sido de 1.200°C, en lugar de los 1.000°C, según los trabajos ya citados de MIEHR

(15). Hemos dado cuenta, además, de la temperatura real que ha alcanzado el gel de sílice durante su insolubilización con ClNH_4 en cada caso, porque no hemos visto tratada, en los antecedentes, su influencia en los resultados y tiene, como se ve, un efecto importante.

Los resultados con una única extracción revelan una tendencia a ser inferiores a los que da el método que se propone y más aún cuando la temperatura del gel en su insolubilización ha sido baja. La sílice que pasa al filtrado es también alta, como corresponde al efecto de sus temperaturas de extracción y lavado.

En la *séptima serie* damos los valores que da el mismo método de MACKOWSKE (16), habiendo modificado, además de la temperatura citada, las condiciones de temperatura de extracción y de lavado encontradas en nuestro trabajo. Ha sido corregida también la concentración de ácido por la que se propone (1:1) en los últimos cuatro ensayos y en todos ellos la temperatura alcanzada por el gel en la insolubilización ha sido de 90°C .

Estos últimos resultados son análogos a los obtenidos por nuestro método propuesto, dados en la primera serie, aunque revelan una tendencia a quedar sensiblemente bajos, explicable, a la luz del estudio general sistemático (3) por la distinta acción insolubilizante del ClNH_4 .

Por último, en la *serie octava* se exponen los resultados del discutido método de la gelatina, que se ve es bastante inferior.

Hemos descartado ya el empleo del ClO_4H o del SO_4H_2 , porque sus elevados calores de disolución impiden o dificultan mantener una temperatura baja en la extracción.

De la observación de los resultados precedentes se deducen las siguientes conclusiones:

- Que el procedimiento que proponemos es el que consigue, con una única insolubilización, los resultados más altos.
- Que el empleo de soluciones de baja acidez y en caliente conduce a resultados muy bajos en la primera sílice, lo que hace ineludible recurrir a determinar “segundas”. Ello se refleja en el caso del procedimiento de A.S.T.M. (64).
- Que con la extracción y lavado en frío se consiguen buenos resultados, aún en las primeras sílices y el aumento del residuo de impurezas que acompaña a la sílice no es significativo.
- Que el procedimiento propuesto para los silicatos inatacables (3) da, aplicado a los atacables resultados equivalentes a los del propuesto específicamente para ellos.
- Que el procedimiento de la gelatina ha dado resultados muy bajos, de acuerdo con lo indicado en el apartado en que consideramos este método.
- Y, finalmente, que para el procedimiento de MACKOWSKE (16) existe una variable que puede influir en los resultados y es la temperatura que alcanza el gel de sílice durante la insolubilización. Las condiciones que influyen en esta variable son:

Producción de vapor por unidad de superficie; espesores y conductividad térmica de los materiales que constituyen la cápsula y corrientes eventuales de aire frío exterior procedentes del mayor o menor tiro de las vitrinas. Estas variables pueden ser muy distintas de uno a otro laboratorio. Tenidos estos factores en cuenta, este procedimiento ha dado resultados algo más bajos que el propuesto. Cuando se emplean para el procedimiento de MACKOWSKE, la técnica de extracción y de lavado en frío descubierta por nosotros produce resultados prácticamente equivalentes a los de nuestro método.

En resumen, el método propuesto es el que da mejores resultados con una única insolubilización y extracción sin recurrir a la determinación de "segundas sílices", y la variación de sus resultados es de $\pm 0,05$ %. Esta pequeña variación de resultados, a nuestro modo de ver, hace de por sí ya innecesario un tratamiento matemático de errores. La cantidad de sílice que pasa al filtrado sigue una función análoga a la hallada anteriormente, pero con una ordenada de origen sensiblemente más baja, porque la cantidad de líquido que se requiere para eliminar el ion cloruro es, en estos análisis de silicatos atacables por ácido, algo menor como hemos visto al no tener el cloruro sódico debido al disgregante.

Como el interés del análisis para este tipo de materiales se centra prácticamente en los clínkeres y cementos portland, cuyo contenido en sílice es siempre del orden de 19 a 25 %, hemos hallado únicamente el valor de la segunda sílice para el promedio de este contenido en sílice. Esta segunda sílice, operando en las condiciones del nuevo método, es muy "constante", y deducido de una gran cantidad de análisis, ha resultado ser de 0,0007 g, habiendo tomado un gramo de muestra. Por tanto, se debe añadir esta cantidad al valor de la primera sílice hallada para evitar una segunda insolubilización ya innecesaria.

Agradezco a la Compañía General de Asfaltos y Portland ASLAND, S. A., la facilidad de materiales que ha puesto a disposición para poder llevar a cabo este estudio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HILLEBRAND: J. Am. Chem. Soc. 24-362, 1902.
- (2) F. GOMA: "Acerca de la determinación gravimétrica de sílice". Tesis Doctoral. Departamento de Análisis, Universidad de Barcelona. Dic. 1975.
- (3) F. GOMA: "Nuevo método gravimétrico para la determinación de sílice en materiales silíceos basado en el procedimiento clásico, cuyo estudio sistemático ha permitido su simplificación y un mayor grado de exactitud y reproducibilidad". Revista CEMENTO-HORMIGON, N.º 505, marzo 1976.
- (4) HILLEBRAND: U. S. Geol. Survey Bull. 422-92-97. 1910.
- (5) GILBERT: Tech. Quart. Vol. 3, p. 61, 1890.
- (6) BERTRAND BLOUD: Jour Soc. Chem. Ind. Vol. 21, p. 1.217, 1902.
- (7) LENHER y TROUG: J. Am. Chem. Soc., 38-1.050, 1916.
- (8) GOOCH RECKERT y KUZIRIAN: J. Am. Sci., 186-598, 1913.
- (9) WILLARD y CAKE: J. Am. Chem. Soc., 7, vol. 42, p. 2.208, 1920.
- (10) F. W. MIEHR y O. FLEISCHMANN: Z. Anal. Chem., 88-88, 1932.
- (11) L. BURGLIN y P. LONGUET: Rev. Mat. Const., n.º 474-59, 1954.
- (12) VOINOVITCH: Chim. Analyst, 40/9-332-339, 1958.
- (13) T. A. MYSHLYAEVA, OSOKINA y T. M. SAUKO: Nauchn. svobshch, Gos, Uses Nauchn. Issled Inst. Tsement Prom, (18), 39-41, 1964.
- (14) LAMURE y D. HENRIET: Chim. Anal., 34-88, 1952.
- (15) MIEHR, KOCK, KRATZERT: Z. Angew Chem., 43-250, 1930.
- (16) E. E. MACZKOWSKA: Schnellverfahren für die Bestimmung der Kieselsäure im portland-Zement. Jovr. Res. Nat. Bur. Standard, n.º 16, 549, 1936.
- (17) VAN TONGEREN: Chem. Weekblad, 34-774, 1937.
- (18) VAN DER WEELS: Chem. Weekblad, 47-845-8, 1951.
- (19) L. P. EDWARD MERCY: (Imperial Coll. Scie. Techno. London). Geochimica et Cosmochimica Acta, 9, 161-73, 1956.
- (20) V. KRASNOUSKII: Trudy. Inst. Stekia. (URSS), Khim. Refract Zhor 1, n.º 89-131, 1938.
- (21) J. ODLER y P. BIZON: Zement-Kalk-Gips, 20, S. 325, 1967.
- (22) D. KIRILOVA GEORGIEVA: Khim. i Ind. Sofía, 29, n.º 151-7, 1957.

- (23) E. A. HAUSER: Massachusetts Institute of Technology Silicic Science, D. van Kostrand Company Inc., 1955.
- (24) TAI-ANG-PANG: Scientia Sinica. Vol. XII, n.º 9, 1963.
- (25) WEISZ y SIEGER: Z. Anal. Chem. 119-245, 1940.
- (26) S. J. H. SPRONCK: Chem. Weekblad, 43-259, 1947.
- (27) Th. HÜGLI: (Univ. Bern. Swirz). Schweiz Minerlog. Petrog. Mitt. 25-534-7, 1946.
- (28) MELLING KUNG: Hva Hsueh Tung Pao, 5-54, 56-8, 1965.
- (29) H. HOLNESS: Anal. Chim. Acta, 3-315-19, 1949.
- (30) H. BENNETT y R. A. REED: Brit. Ceramic Res. Assoc. Stoke-On-Trent Analyst London, 92 (1.056), 466-7, 1967.
- (31) BENNETT y HAWLEY: Trans. Brit. Ceram. Soc., 61 8-433, 1962.
- (32) MARTIN MIELDS y GRHARD SCHERIN: Silikat, Tech., 6 142-4 y 241-7 ibit., 1955.
- (33) A. K. BABKO: —Zavodskaya— Lab., 21 269-77, 1955.
- (34) HANNES. THIERGRAERTNER: Z. Angew Geol., 11 (9) 495-500, 1965.
- (35) H. W. FAIRBAIN: (Massachusetts Inst. of Technol. Cambridge). Geochim. et Cosmochim. Acta, 4 143-53, 1953.
- (36) J. D. M. STRICKLAND: Journal Amer. Chem. Soc., 74, n.º 4, febrero, 862-876, 1952.
- (37) M. L'HEUREUX y J. CORNIL: Ind. Chim. Bleg. 24/6 634, 1959.
- (38) N. LIODEC y J. DEBRAS-GUEDON: Bull. Soc. Franc. Céram. (81), pp. 15-20, 1968.
- (39) B. VISINTIN y N. GANDOLFO: Ann. Chim. Applicata, 31-503-22, 1941.
- (40) D. APPLETON, RICHARD y J. BURNS: Proc. Penna Acad. Sci., 32-69-73, 1958.
- (41) M. M. PIRYUTKO: (Inst. Silicate Chem. Leningrado). Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel Khim. Nauk. 379-84, 1959.
- (42) ENRIC RUF: 2 Anal. Chem., 161-1-6, 1958.
- (43) O. N. NIKITINA: Optika y Spektroskopya, 1-1.013-16, 1956.
- (44) E. RICHARDSON y J. A. ADDAMS: (Research Correspondence Suppl. to Research, London), n.º 7. S. 42-4, 1954.
- (45) W. SCHUNKNECHT: Análisis químico por fotometría de llama. Ediciones Atlas. Madrid. 1963.
- (46) S. FUKUI, Y. MIZUMOTO y M. FUJII: (Hiroshima Tech. Inst., Hiroshima, Japan). Tech. Rev., Mitsubishi Heavy Ind. 6 (3), 212-18 (Engl), 1969.
- (47) MIKA: Mikrochemie ver Mikrochim. Acta 29, 219-34, 1941.
- (48) LANGMYHR: Analyst Chim. Acta 21/5, 429-31, 1953.
- (49) Ch. HOZDIC: Anal. Chem. 38 (11), 1626-7, 1966.
- (50) O. A. KENYON y H. A. BEWIK: Anal. Chem. 25-145-8, 1953.
- (51) V. KRATOCHVIL: Chem. Listy. 60 (9), 1.238-42, 1966.
- (52) "Pliego de condiciones para la recepción de conglomerantes hidráulicos" PCCH-64, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. Madrid 1964.
- (53) J. B. MULLIN y J. P. RILEY: (Univ. Liverpool). Anal. Chim. Acta 12-162-76, 195.
- (54) G. BATA y H. LECOQ: Silicate Ind. 18, 187-90, 1953.
- (55) R. A. CHALMERS: The Chemistry of Cements. H. F. W. TAYLOR: Ac. Press Inc. Londres Led., 1964.
- (56) L. H. ANDERSSON: Acta Chim. Scaud. 12-495-502, 1958.
- (57) N. V. ARNAUTOV, M. I. ZERKALOVA y A. D. KIREEV: (Inst. Geofiz., Novosibirsk, USSR). Spektrosk., Tr. Sib. Soveshch., 4th 1865 (Pub. 1969) 407-8 (Russ).
- (58) H. N. WILSON: Analyst 74-243, 1949.
- (59) SAJO: Acta Chim. Acad. Sci. 6/3, 4-243-249, 1954.
- (60) J. A. BRABSON: Determinación de la sílice en presencia de F⁻ y P₂O₅ Analyt. Chem. 20. 504, 1948.
- (61) M. ARMAND y J. BERTHOUX: Anal. Chim. Acta 8-510, 1953.
- (62) A.S.T.M.: D-323-56.
- (63) A.S.T.M.: C-18.
- (64) A.S.T.M.: D-114-69.
- (65) CEMBUREAU: Projet de Recommendations ISO 773, n.º 4, París, abril 1967.
- (66) R. PETCOV y G. RADUCANU: Rev. Chem. (Bucharest), 8-259.
- (67) RC-75: Pliego de prescripciones técnicas generales para la recepción de cementos, 1975.