

## Contribución al análisis rápido en la industria del cemento

Contributo alla analisi rapida in cementeria

(«L'Industria Italiana del Cemento», XXXI, núm. 2, febrero 1961, pág. 66.)

SANDRO BUZZI

Sin duda alguna, el empleo de la complejona III (EDTA: etilen-diamina tetracetato disódico) para el análisis habitual de los silicatos ha sido en los últimos años, y sigue de actualidad, uno de los problemas más en boga para los laboratorios de cemento.

A consecuencia de los estudios del profesor G. Schuwarzembach, de la Universidad de Zurich, en los años de la posguerra, concluidos con la publicación «Die Komplemetrische Titration» (1), se pensó en la posibilidad de determinar, con rapidez y gran exactitud, sirviéndose de un único reactivo y de un aparato simple, casi todos los cationes interesantes en el análisis de silicatos

$\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ti}^{++++}$  reduciendo el tiempo en las determinaciones necesarias al control de producción a poco más de dos horas.

Las dificultades que este tipo de análisis lleva consigo son muchas; por ejemplo:

- virajes difíciles de reconocer;
- necesidad de operar selectivamente en presencia de cationes análogos;
- gran influencia de pequeños detalles de realización;
- inestabilidad con el tiempo de algunos indicadores, etc.

Después de las primeras determinaciones de los iones  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , realizadas a final

del año 1951 (2) en el Laboratorio Central de la Holderbank en Suiza, se trató de perfeccionar (1951-1956) la percepción visual de viraje con mezclas diversas de indicadores, iluminaciones especiales, etc. (3, 4 y 5).

En los años 1957 y 1958 se pusieron a punto aparatos sencillos para la determinación del punto de viraje, con célula fotoeléctrica y galvanómetro de precisión. De este modo se obtuvieron resultados bastante satisfactorios al determinar  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{Ti}^{++++}$ , incluso en presencia de  $\text{Al}^{+++}$  y  $\text{Fe}^{++}$ , con tal que se trabajara con cierta destreza y cierto entrenamiento.

En los dos últimos años el interés se ha centrado en la determinación del  $\text{Al}^{+++}$ , ya que, de este modo, puede extenderse la determinación complexométrica a todos los óxidos contenidos en el filtrado de la sílice con un ahorro de tiempo considerable.

Para llevar a cabo un análisis rápido y simultáneo de los óxidos resultantes del filtrado de la sílice existen dos posibilidades:

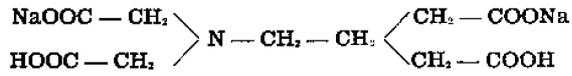
O bien determinar colorimétricamente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (8) y complexométricamente  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ .

O bien determinar complexométricamente todos los óxidos anteriores.

El autor de este trabajo elige el segundo camino por requerir medios menos costosos y resultar más simple la ejecución.

## Parte general

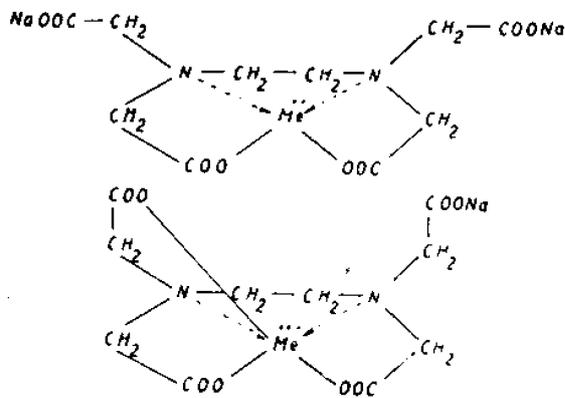
La sal disódica del ácido etilendiamino tetracético, de fórmula



es un excelente formador de complejos; en condiciones, por lo tanto, de fijar rápida y cuantitativamente muchos cationes metálicos.

El principio del análisis consiste en trabajar con dos sustancias, EDTA e indicador, capaces de dar compuestos orgánicos complejos. El complejo coloreado indicador-catión metálico puede ser destruido por el EDTA y sustituido por un nuevo complejo EDTA-catión, que permite al indicador, una vez libre, tomar su color original.

En tales compuestos, EDTA y catión están representados en la relación molecular 1 : 1. Si el metal es bivalente sustituye los dos átomos de hidrógeno, quedando unido a los carboxilos  $-\text{COO}$ ; las dos valencias secundarias se unen al nitrógeno. En el caso de metales tri- o tetra-valentes (por ejemplo  $\text{Fe}^{+++}$  y  $\text{Ti}^{++++}$ ) se realiza la valoración en pH francamente ácido; en tal caso, los iones H sustituidos son cuatro en correspondencia con todos los carboxilos:



La formación de complejos metálicos se influye notablemente por el pH y, por ello, en toda determinación se busca y mantiene exactamente un pH óptimo.

Con este fin se indican las curvas de valoración de las figuras 1, 2 y 3, que llevan en ordenadas los logaritmos negativos de la concentración de los diversos cationes (pMe, en analogía con pH).

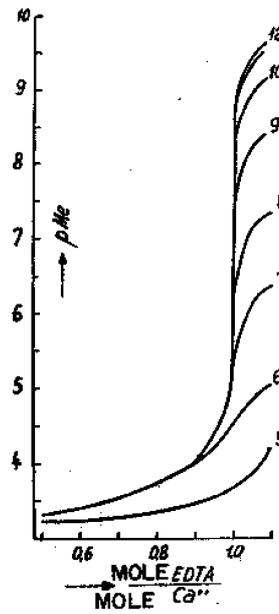


Fig. 1.—Curva de valoración del  $\text{Ca}^{++}$  a varios pH.

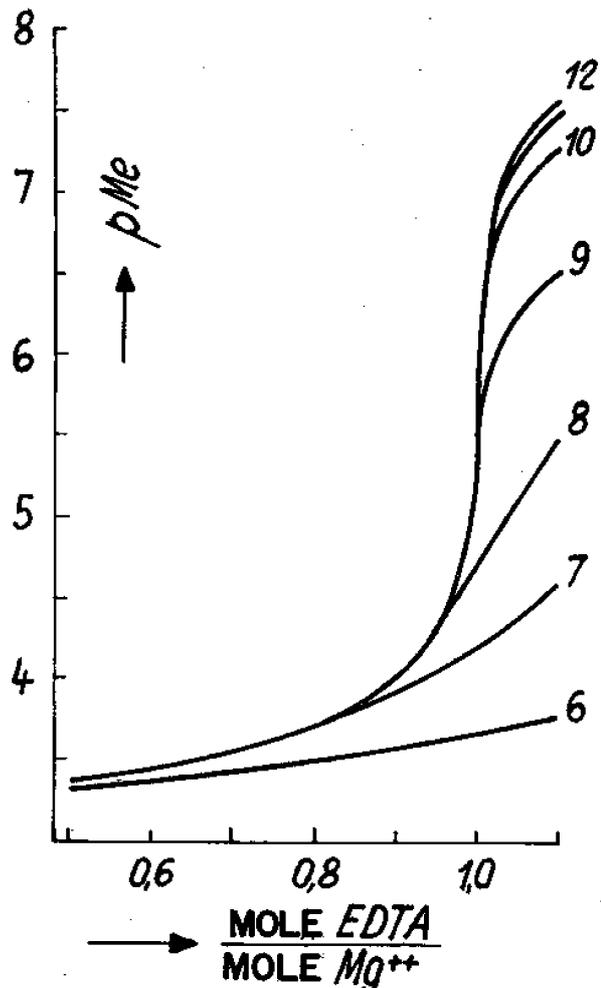


Fig. 2.—Curva de valoración del  $\text{Mg}^{++}$

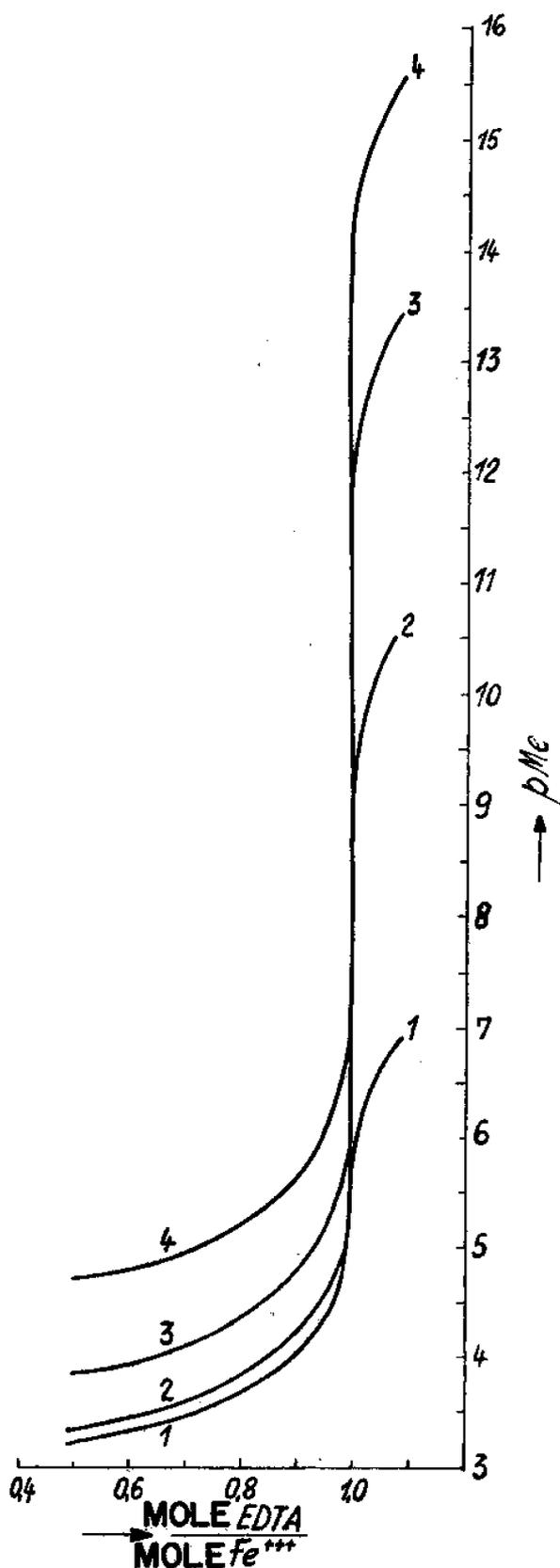


Fig. 3.—Curva de valoración del Fe<sup>+++</sup>

El punto de equivalencia es tanto más exacto cuanto más fuerte es el salto en pMe. Por ejemplo, se observa que para Ca<sup>++</sup> y Mg<sup>++</sup> solamente se obtienen concentraciones iónicas residuales netamente bajas a pH elevados.

Por analogía con las valoraciones por neutralización, en las valoraciones complexométricas se emplean como indicadores sustancias sensibles al pMe, capaces de fijar o ceder iones metálicos cambiando de color: *indicadores metálicos*.

\*\*\*

En la figura 4 se representa el aparato empleado en la determinación del punto de viraje al valorar Ca, Mg y Ti.

La elección del filtro de interferencia se basa en el contraste de las curvas de extinción del indicador puro y del complejo indicador-ión Me.

Para los indicadores Murexida y Eriocromo T, usados en la valoración de Ca y Mg, las curvas de extinción de las figuras 5 y 6 señalan, en correspondencia con la longitud de onda 620 m/μ, notable distancia entre la extinción del colorante y la del complejo metálico; con luz monocromática 620 m/μ, la célula resulta particularmente sensible alrededor del punto de viraje.

### Valoración del aluminio

Para esta determinación se han propuesto varios métodos, índice del interés que despierta el análisis de este ión, unos de valoración directa y otros indirecta.

El autor estudia los métodos propuestos y en todos ellos encuentra deficiencias, ya sea de incertidumbre en el viraje, de excesiva sensibilidad al pH, de soluciones muy delicadas, de resultados en defecto, etc., inadecuados, por lo tanto, para el trabajo en serie en un laboratorio.

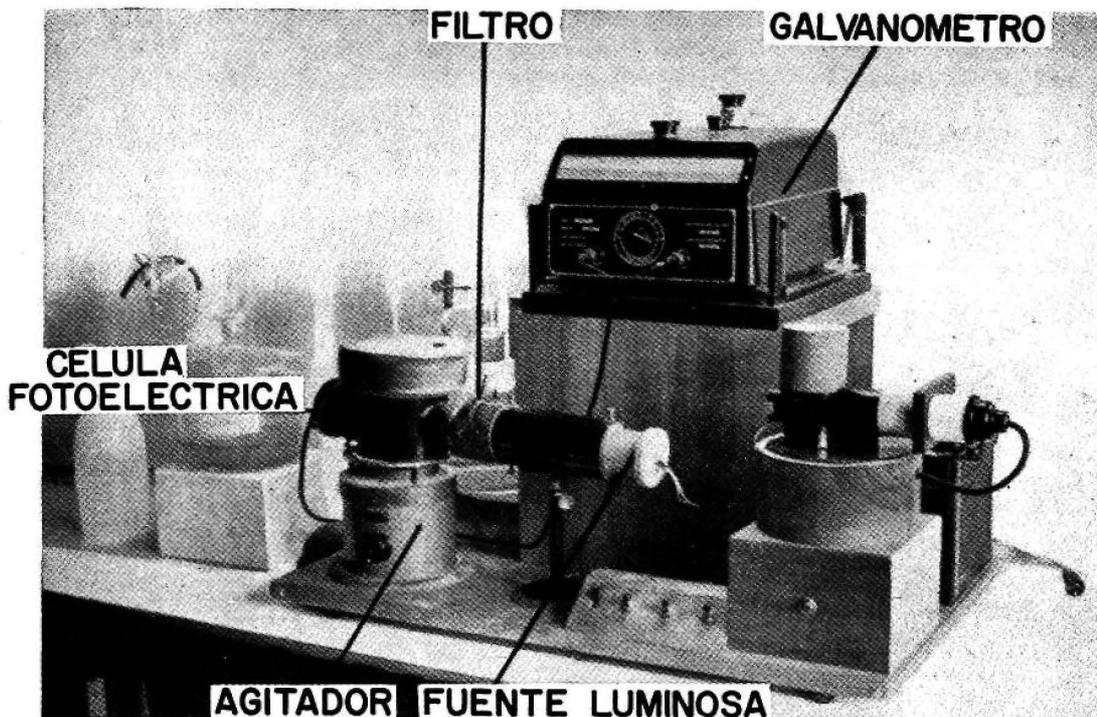
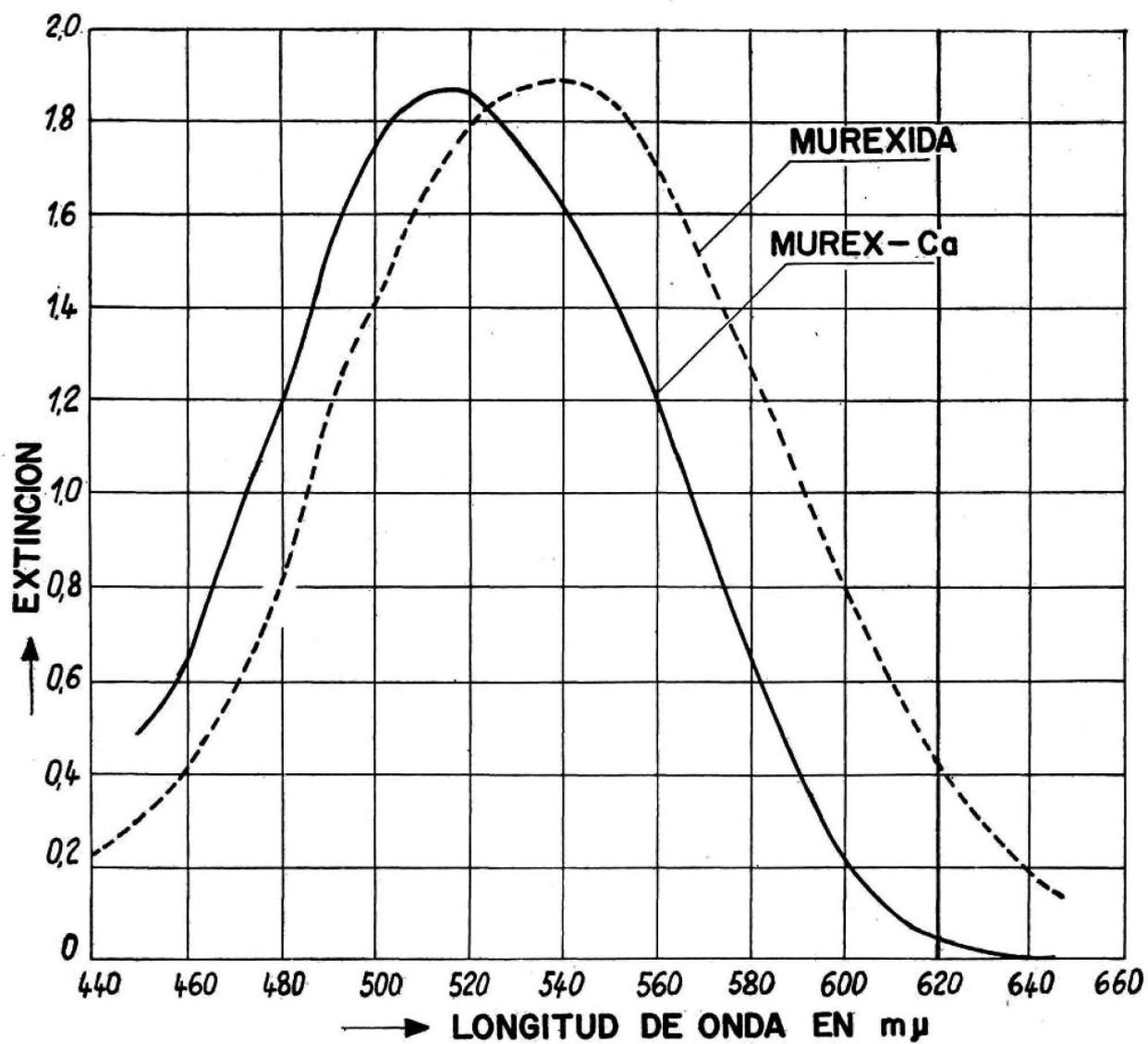


Fig. 4.

Fig. 5. — Curva de extinción de la Murexida y su complejo cálcico.



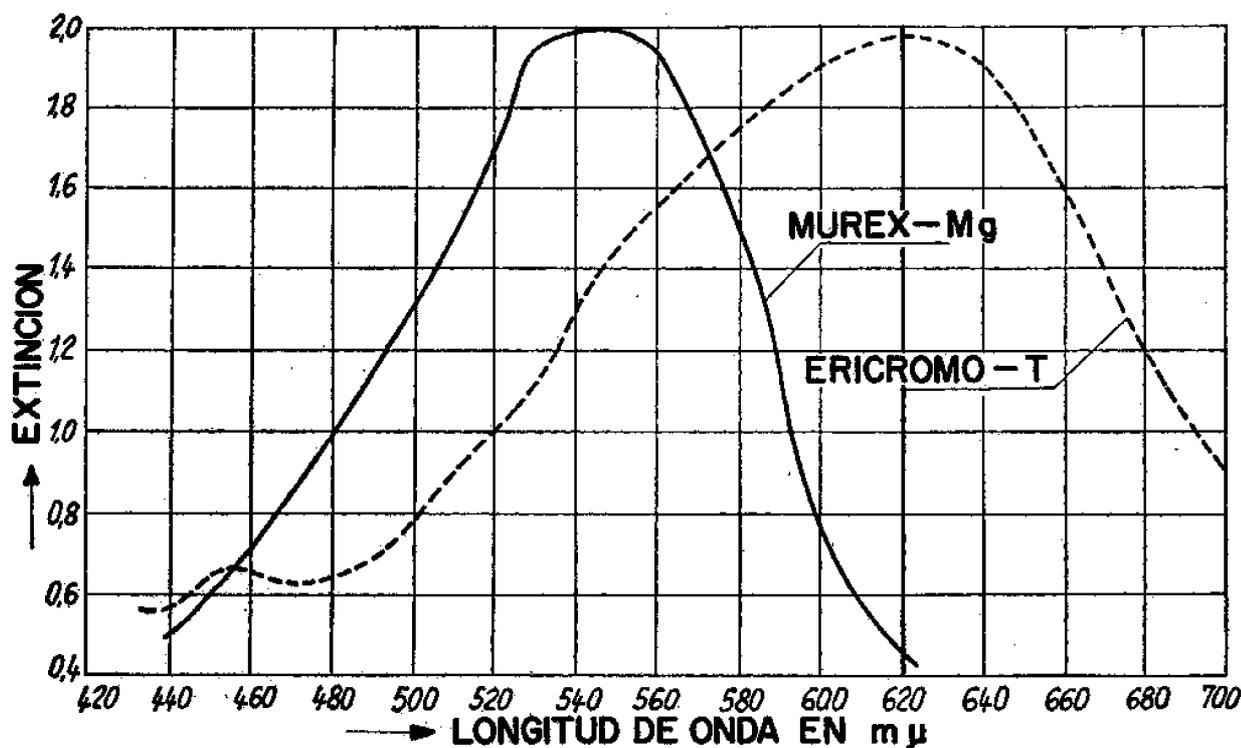


Fig. 6.—Curva de extinción del Ericromo T y de su complejo — Mg.

Trata de buscar, en consecuencia, un análisis del  $Al^{+++}$  que reúna las siguientes condiciones:

- rapidez en la preparación de la solución de reactivo;
- viraje suficientemente claro y reproducible por una persona entrenada;
- poco influenciado por ligeras variaciones en el procedimiento, y
- suficientemente sensible que permita la apli-

cación del EDTA 0,01M. concentración adoptada por nosotros para otras valoraciones.

### Valoraciones adoptadas

El autor propone dos procedimientos puestos a punto en sus laboratorios y que, pareciendo cumplir los requisitos enunciados, pueden ser interesantes para el químico de las fábricas de cemento.

1) La valoración indirecta del  $Al^{+++}$  con solución valorada del mismo  $Al^{+++}$  e indicador PAN + complexonato de Cu, a pH 3 y a ebullición.

2) Valoración indirecta con solución de Pb de factor conocido e indicador  $Cr_2O_7K_2$ , a pH 4,5, en frío.

La determinación del ión  $Al^{+++}$  con uno de estos dos métodos no requiere más de quince minutos.

### **Valoración del $Al^{+++}$ con solución de $Al^{+++}$ e indicador PAN**

Para realizar la valoración a bajo pH, favorable a la formación rápida y cuantitativa del complexonato de  $Al^{+++}$  y evitar la separación del Al del mismo, se pensó valorar en retroceso el EDTA en exceso con el mismo  $Al^{+++}$ .

Se ha contrastado este procedimiento con soluciones conocidas de Al, (Al + Fe), (Al + Fe + Ca + Mg + Ti +  $P_2O_5$ ) y sobre caliza, crudo y un gran número de muestras de clínker de la producción normal.

Incluso se examinó la influencia de porcentajes variables de Mn sobre el viraje.

Como consta en la tabla 1, el Fe se valora simultáneamente. También el Ti queda unido al EDTA como complejo 1 : 1 molar.

El Mn perturba a veces la valoración: cantidades de 0,10 mg en solución (caso frecuente en los análisis del autor) no se advierten; de 0,10 a 0,60 mg da valores de  $Al_2O_3$  en exceso; cantidades superiores a 0,60 mg no permiten diferenciar exactamente el punto de viraje.

Analizando clínker y crudo, encontramos para la alúmina valores siempre netamente inferiores a los obtenidos por diferencia entre  $R_2O_3$  (gravimétricamente) y  $Fe_2O_3$  (determinación todavía muy empleada en fábricas de cemento). Poniendo a punto la determinación de  $P_2O_5$  y  $TiO_2$ , encontramos que la determinación complexométrica del Al no daba valores en defecto, sino que la diferencia se debía precisamente a la presen-

cia de estos elementos en cantidad notable (tabla 2).

El autor emplea este método de análisis desde julio de 1960, con notables ventajas en relación con el procedimiento gravimétrico: rapidez, precisión y coherencia de los resultados.

De esta y otras series de valores se deduce poder concluir que la valoración complexométrica no da, respecto al análisis gravimétrico (por diferencia), valores en defecto.

Si esto sucede en los análisis habituales de clínkeres, se debe a la presencia de una cantidad notable de elementos extraños; en nuestro caso, Ti y P.

Veamos algunas particularidades del procedimiento:

### **Reactivos**

Solución EDTA 0,01 M: 3,7295 g de EDTA, secados 1 hora a 90° C, en 1.000 c. c. de agua destilada.

Indicador PAN (1-2 piridil-azo-2-naftol):

0,1 g en 100 c. c. de alcohol etílico de 95° C.

Complexonato de cobre 0,05 M: 1,8612 g de EDTA en 50 c. c. de  $H_2O$ ; 1,2485 g de  $SO_4Cu \cdot 5H_2O$  puro en 50 c. c. de agua destilada. Mezclar cuantitativamente las dos soluciones, llevando el pH a 3 con ácido acético y acetato amónico y agitando bien. La solución es estable por largo tiempo.

Solución tapón: 15 g de acetato amónico sólido y 10 c. c. de ácido acético glacial. Llevar hasta 100 c. c. con agua destilada.

Solución de  $Cl_2Al$ : de 0,40 a 0,50 g de aluminio puro en hojas (Merck) y disolver en 10 c. c. de  $H_2O$  + 30 c. c. de  $ClH$  de 1.000 c. c. Ajustar el pH de 2,5 a 3 con  $NH_4OH$  concentrado y  $ClH$ . Enfriar, enrasar y calcular el factor por la fórmula:

$$f = \frac{\text{pesada}}{\text{pm Al} \cdot 0,01}$$

**TABLA 1.—Valoración del Al<sup>+++</sup> en presencia de iones diversos.**

EDTA c. c.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mg encontrados	Dif.	Nota
	mg medidos con bureta (*)									
12	4,75	—	—	—	—	—	—	4,73 4,78 4,75 4,73	— 0,02 + 0,03 0,00 — 0,02	
17	6,75	—	—	—	—	—	—	6,83 6,75 6,71 6,70	+ 0,08 0,00 — 0,04 — 0,05	(2)
50	19,00	—	—	—	—	—	—	19,00 19,12 18,99 18,94	0,00 + 0,12 — 0,01 — 0,06	
22	6,75	3,51	—	—	—	—	—	6,75 6,73 6,79 6,73	0,00 — 0,02 + 0,04 — 0,02	(3)
22	6,75	3,51	64,00	1,80	—	—	—	6,82 6,97 6,77 6,60 6,69 6,78	+ 0,07 + 0,22 + 0,02 — 0,15 — 0,06 + 0,03	(4)
22	6,75	3,51	64,00	1,80	0,20	—	—	6,80 (1) 6,87 6,75 6,85	+ 0,05 + 0,12 0,00 + 0,10	
22	6,07	3,29	64,00	1,80	0,20 0,60 1,20 1,60 2,00	— — — — —	— — — — —	6,06 6,06 6,12 6,08 6,24	— 0,01 — 0,01 + 0,05 + 0,01 + 0,17	(5)
22	6,75	3,51	64,00	1,80	0,40	0,20	—	6,65 6,57 6,73 6,90	— 0,10 — 0,18 — 0,02 + 0,15	(6)
56	20,25	10,53	192,00	5,40	0,20	0,10	—	20,28 6,75	+ 0,03 0,00	(7)
22	6,75	3,51	64,00	1,80	0,20	0,10	0,10	6,75	0,00	(8)
22	6,75	3,51	64,00	1,80	0,20	0,10	0,20	7,08 7,14 6,98 6,96	+ 0,33 + 0,39 + 0,23 + 0,21	
							0,60	7,22 7,16 7,21 7,32	+ 0,47 + 0,41 + 0,46 + 0,57	(9)

**Notas de la tabla 1**

- (\*) 1 mg medido con bureta corresponde también a “%” sobre 1 g de clínker en el caso de tomar 1/10.
- (1) Valores calculados teniendo cuenta del TiO<sub>2</sub> a razón de 1 mg TiO<sub>2</sub> cada 1,25 c. c. de EDTA 0,01 M.
- (2) La desviación media en la valoración sobre solución pura es inferior a ± 0,10 mg.
- (3) El Fe se valora siempre cuantitativamente con Al.
- (4) Ca y Mg (presentes en cantidades análogas a las del clínker) no perturban.
- (5) El Ti se valora también cuantitativamente con Al y Fe. Si se calcula el Al no teniendo en cuenta la eventual presencia de TiO<sub>2</sub>, se comete un error igual a:  
c. c. EDTA consumidos por TiO<sub>2</sub> × 0,5097, es decir:  
mg TiO<sub>2</sub> × 1,25 × 0,5097 = mg TiO<sub>2</sub> × 0,637.
- (6) La presencia de P, también en cantidad muy inferior a la referida en la tabla, no perturba la valoración.
- (7) El análisis resulta exacto, incluso con fuertes cantidades de Al y Fe.
- (8) El Mn no se advierte si se encuentra en pequeña cantidad: de lo contrario, da siempre valores en exceso.

TABLA 2.—Comparación entre la determinación de:

— Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por vía complexométrica.  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como diferencia R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre clínker y crudo.

OBJETO	TiO <sub>2</sub> A	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> B	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> grav. D	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> E	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> complex. F	E - F	A + B
Clínker 1	0,17	0,80	3,91	10,60	6,69	5,76	0,93	0,98
Clínker 2	0,17	0,86	4,11	10,60	6,49	5,64	0,85	1,03
Clínker 3	0,17	0,77	4,07	10,80	6,73	5,56	1,17	0,94
Clínker 4	0,17	0,92	3,95	10,30	6,35	5,55	0,80	1,09
Clínker 5	0,17	0,90	3,74	10,80	7,05	5,94	1,11	1,07
Clínker 6	0,17	0,64	3,51	10,00	6,49	5,51	1,09	0,81
Valores medios de las diferencias sobre los seis clínkeres							0,99	0,99
Crudo 1	0,11	0,64	2,87	6,90	4,03	3,41	0,62	0,76
Crudo 2	0,10	0,60	2,55	6,95	4,40	3,62	0,78	0,70
Crudo 3	0,11	0,50	2,55	6,80	4,25	3,63	0,62	0,61
Crudo 4	0,11	0,49	2,55	6,85	4,30	3,72	0,58	0,60
Crudo 5	0,12	0,49	2,49	6,90	4,41	3,77	0,64	0,61
Crudo 6	0,11	0,46	2,27	6,60	4,33	3,75	0,58	0,57
Crudo 7	0,13	0,46	2,55	7,20	4,65	4,01	0,59	0,60
Valores medios de las diferencias sobre los siete crudos							0,63	0,64

NOTA.—Por R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se entiende la suma de los óxidos precipitados con hidróxido amónico.

## Método

De los 500 c. c. del filtrado de la sílice (\*), tomar con pipeta aforada 50 c. c. de líquido. Añadir EDTA 0,01 M en exceso. En la práctica, se aconseja un exceso del 30 % sobre el consumo teórico previsto para la alúmina, es decir:

$$E = 2,6A + n_f$$

E = c. c. de EDTA a añadir con la bureta.

A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se presupone presente, en mg.

n<sub>f</sub> = c. c. de EDTA consumidos por el Fe presente en los 50 c. c. (determinado previamente).

Controlar con papel que el líquido se encuen-

tra en un pH 3. En caso contrario, reajustar con unas gotas de NH<sub>3</sub> o ClH diluidos (1 : 4).

Añadir 30-40 gotas de solución tampón de modo que el pH resulte 4-4,5 y, luego, unos 4 c. c. de ácido acético (80-90 gotas), volviendo a llevar el pH a 3 (\*\*), controlado rigurosamente.

Añadir 2-3 gotas de Cu-EDTA 0,05 M y 18-20 gotas de PAN. La solución se colorea de amarillo-limón. Hervir moderadamente durante un minuto y valorar inmediatamente con la solución valorada de Al<sup>+++</sup>, usando bureta de 25 c. c., dividida en 1/20 de c. c.

Al final de la valoración, señalada por un oscurecimiento del color amarillo hacia el naranja pálido, calentar de nuevo hasta ebullición incipiente y completar la valoración lentamente hasta viraje del amarillo al rojo-naranja.

(\*) Es aconsejable añadir al filtrado ácido, clorato potásico en pequeñísima cantidad y, a continuación, llevar el pH alrededor de 3 con amoníaco; la solución queda ya lista para todas las valoraciones siguientes.

(\*\*) Según Flaschka (14), este modo de proceder para llegar a un pH 3 (por retroceso de un pH mayor) es importantísimo; en caso contrario, se obtienen, muy a menudo, valores en defecto.

## Cálculo

$$\text{mg Al}_2\text{O}_3 = (E - n_f - n_a f) 0,597,$$

donde:

$E$  = c. c. de EDTA medidos con la bureta.

$n_f$  = c. c. de EDTA consumidos por el hierro.  
(ver valoración del hierro)

$n_a$  = c. c. de solución valorada de  $\text{Al}^{+++}$  de factor  $f$ .

*Nota.*—Si existe titanio y en el cálculo del Al no se considera su presencia, se comete un error por exceso igual a:

$$\text{mg TiO}_2 \text{ presente} \times 0,637 \text{ (ver nota 5, tabla 1).}$$

Para el cálculo exacto del Al conviene determinar, por consiguiente, el titanio y tenerlo en cuenta sabiendo que 1 mg de  $\text{TiO}_2$  consume 1,25 c. c. de EDTA 0,01 M.

## Valoración del $\text{Al}^{+++}$ con Pb y EDTA 0,01 M - Indicador $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

Hemos pensado en aprovechar:

- la fuerte tendencia del Pb a formar cromato;
- la mayor estabilidad del complexonato de plomo respecto a la del cromato de plomo para individualizar, con aparición de una ligera opalescencia, la desaparición del EDTA libre.

También, este modo de proceder responde a nuestro entender, a las exigencias de reproducibilidad y de exactitud propuestas (ver tabla 3).

T A B L A 3

c. c. EDTA	mg $\text{Al}_2\text{O}_3$ medidos con bureta	mg $\text{Al}_2\text{O}_3$ valorados	Diferencia mg.	
12,4	4,75	4,74	— 0,01	También para esta determinación, el exceso de EDTA más favorable corresponde al 30 por 100 sobre el consumo previsto para el Al.
		4,84	+ 0,09	
		4,84	+ 0,09	
		4,94	+ 0,18	
18,5	7,12	7,13	+ 0,01	
		7,08	— 0,04	
		7,07	— 0,05	
24,7	9,50	9,61	+ 0,11	
		9,71	+ 0,21	
		9,43	— 0,07	
		9,53	— 0,03	
49,4	19,00	18,76	— 0,14	
		18,86	— 0,04	

Hemos indagado sobre la influencia de los iones  $\text{SO}_4$  presentes en solución y sobre el efecto que tienen las variaciones del pH sobre la valoración.

De la tabla 4 se deduce que los sulfatos, aun en elevadas concentraciones, no perturban la valoración.

T A B L A 4.—Comportamiento de los sulfatos en la valoración con Pb.

c. c. EDTA	mg $\text{Al}_2\text{O}_3$ medidos con bureta	mg $\text{Al}_2\text{O}_3$ valorados	Diferencia mg	mg $\text{SO}_4$ presentes
18	7,01	7,01	0,00	2
		7,05	+ 0,04	4
		7,03	+ 0,02	8
		7,01	0,00	25
		7,01	0,00	50

Para examinar el efecto del pH se ha precipitado el  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  de una solución pura de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  por adición de iones Pb a diversos pH. Se obtiene:

- para pH = 0,0- 1,5 ninguna opalescencia;
- para pH = 2,0- 3,5 opalescencia en aumento con el pH;
- para pH = 4,0- 7,0 abundante enturbiamiento con precipitado;
- para pH = 7,0- 8,0 opalescencia en disminución;
- para pH = 8,0-14,0 redisolución completa del cromato.

El pH 4,5 y la temperatura de 20° C elegidos para la valoración evitan la sustitución del Al con Pb alrededor del punto de viraje.

La valoración se logra bien si se sigue con orden el siguiente procedimiento:

## Reactivos

EDTA 0,01 M: 3,7225 g desecados una hora a 90° C, en 1.000 c. c. de agua destilada.

Indicador: Solución de unos 4 g de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  en 100 c. c. de agua destilada—5 gotas de  $\text{ClH}_2\text{N}$ .

Solución tampón: 62,5 g de ácido acético glacial + 77 g de acetato amónico, llevado todo a 1.000 c. c.

Solución de acetato de plomo, 0,01 M de factor conocido.

## Procedimiento

— Usar un exceso del 30 %, aproximadamente, de EDTA sobre el consumo previsible para el Al.

— Llevar a pH 4-4,5 con acetato amónico y ácido acético: no usar ClH.

— Hervir de 4 a 5 minutos; diluir después a 100 c. c. de solución: enfriar el vaso en agua corriente hasta 20° C.

— Añadir 20 gotas de indicador.

— Valorar lentamente agitando constantemente con varilla de vidrio hasta débil opalescencia amarilla. El viraje es muy visible (principio de la opalescencia) si el vaso se coloca sobre un papel negro brillante.

— Cálculo: ver valoración precedente.

La valoración proporciona valores óptimos también en el caso del clínker y del crudo con desviaciones del mismo orden de magnitud que la valoración precedente.

## Valoración del calcio

La valoración es posible:

- Después de la eliminación del  $R_2O_3$ ;
- en presencia de  $R_2O_3$  (Al, Fe, Ti, Mn, P).

## Parte experimental

Puesto que la valoración, seguida con célula fotoeléctrica y galvanómetro (6 y 7) no presenta dificultades particulares, nos limitaremos aquí a controlar repetidamente la correspondencia con el análisis gravimétrico.

Para obtener valores exactos en el caso en que la valoración sea precedida de la precipitación de  $R_2O_3$  en ambiente amoniacal, es importante «acidificar» con ClH el filtrado amoniacal; sólo una vez neutralizado el amoníaco libre se lleva el pH a 12-13 con NaOH (ver procedimiento).

En una serie de valoraciones de comparación según los «modos de proceder» que más adelante se mencionan, se obtienen, por ejemplo, los siguientes valores:

Cemento standard VDZ (análisis gravimétrico)	Valoración complexométrica
CaO 63,87 %	Caso a): 64,17; 64,12; 64,00; 63,90; 64,00.
	Caso b): 64,00; 63,84; 63,90; 63,84; 63,90.

## Reactivos

— Solución EDTA 0,01 M.

— Indicador murexida (purpureato de  $NH_4$ ): se aconseja mezclar 0,1 g de murexida y 100 g de ClNa finamente molidos. A juicio del autor, el mejor medio de conservar el colorante y obtener coloraciones similares en todas las pruebas es usar la murexida tal cual empleando, cada vez, una pequeña cantidad.

Las soluciones de murexida no son estables.

— Solución de NaOH aproximadamente 2N.

— Trietanolamina p. a.

## Procedimiento

a) En ausencia de Al, Fe, Ti, etc.

— De los 500 c. c. del filtrado de la sílice se toman 100 c. c., de los que se elimina, con ClNH<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>OH, el  $R_2O_3$ . Se separa el precipitado, después de haber lavado con agua amoniacal caliente conteniendo 1 % de ClNH<sub>4</sub> y con agua destilada caliente, y se lleva nuevamente el filtrado a 500 c. c. (enfriar el matraz con agua corriente).

Tomar 50 c. c. (\*) en un vaso de 500 c. c. Acidular débilmente con 10-15 gotas de ClH (1 : 4) y añadir alrededor de 10 c. c. de EDTA (exactamente medidos).

Diluir abundantemente con agua destilada hasta 400 c. c., añadir NaOH 2N hasta un pH 12-13, poner un extremo de indicador hasta coloración

(\*) Muy cómodo es también tomar de aquí 100 c. c. con una bureta y valorar con solución de EDTA 0,02 M: la exactitud de la valoración es la misma, pero la sensibilidad del galvanómetro es mayor.

ción rojo-vino (la coloración óptima se elegirá en cada laboratorio en función de la fuente de luz y del diafragma del propio aparato). Valorar, a continuación, sobre agitador magnético (a la mínima velocidad para que el «cono» de la solución en rotación no perturbe la transmisión de la luz) con EDTA 0,01 M hasta que el índice del galvanómetro permanece inmóvil con dos gotas sucesivas.

La solución pasa progresivamente a violeta intenso, hasta coloración estable. Al final de la valoración (en la que se observan mayores variaciones de luminosidad en cada gota) esperar, después de cada adición de solución titulante, a que el galvanómetro quede parado.

### Cálculo

$\text{mg CaO} = 0,5608 \times (\text{c. c. consumidos de EDTA; c. c. de EDTA en el ensayo en blanco}).$

### Nota importante

Es necesario una prueba en blanco para saber qué fracción en c. c. de EDTA es necesario para hacer virar del rojo al violeta un vaso de agua destilada y sosa en las mismas condiciones de la valoración normal.

En nuestro caso (agua desionizada), encontramos normalmente 0,35 c. c. de EDTA para la murexida.

b) En presencia de Al, Fe, Ti, etc.

— Del filtrado de la sílice tomar exactamente 10 c. c. o bien 20 c. c. en vaso de 500 c. c. Añadir 2-3 c. c. de trietanolamina agitando con agitador magnético. Añadir 10 c. c. (ó 20 c. c., respectivamente) de EDTA (para evitar la formación de hidróxidos con la adición de NaOH), diluir, llevar a pH, añadir el indicador y proceder después como se ha descrito anteriormente.

Al, Fe y Ti en la cantidad habitual para los análisis de fábricas de cemento, se defienden bien de la trietanolamina.

El P no perturba si se encuentra en pequeña cantidad.

Para evitar la oxidación del Mn en ambiente

alcalino, con influencia sobre el indicador, conviene valorar de prisa después de la adición del NaOH.

Sr y Ba se valoran simultáneamente y hacen el viraje menos limpio.

Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pt, eventualmente presentes, pueden imbibirse con CNK.

Bi, Pb, Zn, Cu, Cd, pueden esgrimirse con 2-3 dimercapto-propanol.

### Valoración del magnesio

(Suma Ca + Mg).

### Parte experimental

La valoración del Ca + Mg se logra con facilidad si no están presentes en solución los iones  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ti}^{+++}$ , etc.

A veces hemos encontrado notables dificultades al realizarla en presencia de  $\text{R}_2\text{O}_3$ , según Wallraf (6) y Ottenbein (7).

Tal como se describe la valoración no se presta a nuestro juicio a un seguro y fácil control de laboratorio; no siempre se obtiene un color final neto.

Procediendo en su lugar con el procedimiento b, se obtienen virajes netos y resultados convincentes, alguno de los cuales exponemos a continuación a título de ejemplo:

	MgO %	
	Gravimétrico	Complexométrico
Solución sin Al, Fe, Ti ...	1,51	1,51-1,50-1,51
Cemento VDZ (sin Al, Fe, etcétera) ...	1,14	1,16-1,21-1,16
Cemento VDZ (con Al, Fe, etcétera) ...	1,14	1,28-1,21-1,26
		1,21-1,15-1,21

### Reactivos

Solución EDTA 0,01 M.

Indicador eriocromo T (sal disódica del colorante diazoico-hidroxi-naftilazo-nitronaftolsulfo-

nato): 0,1 g. de eriocromo + 15 c. c. de trietanolamina + 10 c. c. de alcohol isopropílico (solución estable durante un mes al menos).

Solución tampón: 35 g  $\text{ClNH}_4$  + 570 c. c. NaOH llevado a 1.000 c. c. (pH = 10).

Solución de NaOH ~ 2N.

Acido ascórbico: sólido, puro.

Cianuro potásico: sólido, reactivo análisis.

## Procedimiento

a) En ausencia de Al, Fe, Ti, etc.

De los 500 c. c. del filtrado de la sílice, tomar 100 c. c. y eliminar los óxidos como se describe en la valoración del calcio, caso a).

Del filtrado de los óxidos, tomar 50 c. c. (\*) en vaso de 500 c. c., diluir a 400 c. c. con agua destilada, añadir 5-10 c. c. de solución tampón (pH 10), agitando con el dispositivo magnético. El pH no debe, normalmente, pasar de 10,5.

Añadir 18-20 gotas de indicador: la solución aparece rojo-violeta.

Valorar con célula fotoeléctrica y galvanómetro como para el calcio; se pueden introducir rápidamente los c. c. ya consumidos por el calcio, moderando la marcha después de realizar esto.

El complexonato de Ca es más estable y se forma antes que el de  $\text{Mg}^{++}$ . La solución final es azul limpio.

## Cálculo

$\text{mg MgO} = (E_t - E_c - E_b) \times 0,4032$ ,  
donde:

(\*) Se ha estudiado la influencia de la concentración en Mg sobre la exactitud de la valoración. Aun con porcentajes muy reducidos se obtienen valores exactos (con tal de que se tenga en cuenta la prueba en blanco) como se deduce de esta serie de valores:

mg MgO técnicos	mg MgO valorados
8,06	8,06
4,03	4,03
1,61	1,64
0,81	0,82
0,32	0,32

$E_t$  = c. c. de EDTA 0,01 M consumidos en total.

$E_c$  = c. c. de EDTA limpios (restado el ensayo en blanco de la murexida) correspondiente al CaO.

$E_b$  = c. c. de EDTA consumidos en el ensayo en blanco con eriocromo T y solución tampón.

b) En presencia de Al, Fe, Ti, etc.

Tomar 20 c. c. de los 500 c. c. del filtrado de la sílice, diluir con agua destilada y añadir  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 4) hasta precipitación incipiente; disolver más tarde, con unas gotas de  $\text{ClH}$ .

El pH es del orden de 4; la solución es amarilla, más o menos intensa según el contenido en  $\text{Fe}^{+++}$ .

Añadir ácido ascórbico (unas dos puntas de espátula) hasta que la solución se decolora perfectamente por reducción de los iones  $\text{Fe}^{+++}$  a  $\text{Fe}^{++}$  (\*\*); mejor, esperar unos segundos a la completa solución del ácido ascórbico y añadir un ligero exceso.

Añadir unas gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido hasta coloración u opalescencia estable (que puede resultar débilmente rosácea, gris-sucio o verde), sin influir en las sucesivas valoraciones.

Añadir CNK (una punta de espátula) hasta que la solución se aclara tendiendo al amarillo (aunque no necesariamente limpia); 20 c. c. de solución tampón, y 5-10 c. c. de trietanolamina.

Diluir a 200 c. c. y recalentar a 60° C.

La solución se aclara y se hace amarilla limpia.

Inmediatamente, y antes de valorar, se añaden todavía 1 c. c. de NaOH y 20 gotas de indicador. Prestar particular atención al galvanómetro, porque el viraje se realiza improvisada y rápidamente; es conveniente añadir dos gotas cada vez y esperar a que el galvanómetro se pare.

La temperatura mejor para la valoración es 40° C.

Para el cálculo vale lo dicho en el apartado a).

\* \* \*

(\*\*) Los iones ferrosos forman con CNK un complejo más estable que el EDTA- $\text{Fe}^{++}$ . Si estuvieran presentes los iones  $\text{Fe}^{+++}$ , formarían en su lugar un complejo más estable con EDTA y se consumiría EDTA, a causa del hierro.

Para completar el trabajo describimos brevemente el procedimiento para valorar Fe y Ti [o mejor la suma  $\text{Fe}^{+++} + (\text{TiO}_2)^{++}$ ] adoptado por el autor, omitiendo tablas y datos de confrontación, restituyendo las reglas a la literatura correspondiente (15 y 16).

La determinación del Fe es simple y segura, incluso sin la ayuda del aparato; la del  $\text{Fe}^{+++}$  más  $(\text{TiO}_2)^{++}$  se caracteriza, por el contrario, por un viraje entre colores afines que pueden revelarse con precisión, usando solución 0,01 M, sólo con fotocélula y galvanómetro.

Por eso es bueno seguir con el galvanómetro también la determinación del  $\text{Fe}^{+++}$  cuando no es final por sí misma, pero es seguida de la valoración de la suma  $\text{Fe}^{+++} + (\text{TiO}_2)^{++}$ .

## Valoración del hierro

### Reactivos

Solución de EDTA 0,01 M.

Solución diluida de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 : 4.

Solución diluida de  $\text{ClH}$  1 : 4.

Indicador: ácido sulfosalicílico sólido.

### Procedimiento

De los 500 c. c. del filtrado de la sílice, tomar con bureta 50 ó 100 c. c. de solución: Calentar a 40-50° C, diluir con unos 30 c. c. de agua destilada y cuidar de que el pH sea 3.

Eventualmente, corregir el pH con  $\text{NH}_4\text{OH}$  ó  $\text{ClH}$  llevándolo a 3.

Añadir una punta de espátula de indicador: la solución se colorea de rojo-violeta. Valorar lentamente a 40° C hasta decoloración: la decoloración debe ser completa (no debe temerse sobrepasar el punto de equivalencia).

Un control con el galvanómetro indica con precisión qué se entiende por decoloración perfecta: el índice del galvanómetro alcanza en este punto su máximo.

## Cálculo

$$\text{mg Fe}_2\text{O}_3 = \text{c. c. de EDTA} \times 0,7984.$$

## Valoración del titanio

### Reactivos

Solución de EDTA 0,01 M.

Solución diluida de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 : 4.

Solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 volúmenes.

Acido sulfosalicílico sólido.

### Procedimiento

De los 500 c. c. del filtrado de la sílice se toman 100 c. c. de solución en vaso de 500 c. c. Se añade en frío y gota a gota  $\text{NaOH}$  hasta precipitación del Fe y del Al (pH  $\approx$  8).

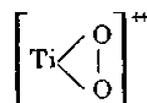
Se acidifica hasta un pH 1-2 con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , redisolviendo el precipitado.

Añadir ahora 1 c. c. de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , agitar y calentar a 50° C en baño: el líquido se colorea de amarillo claro debido a la formación de ácido pertitánico.

Diluir con agua destilada hasta unos 350 c. c., llevar a pH 2,5-3 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado gota a gota. Añadir una punta de espátula de indicador: la solución se hace rojo-violeta.

Diluir más con agua hasta vaso lleno, calentar a baño maría hasta unos 50° C y valorar con fotocélula y galvanómetro con EDTA 0,01 M hasta una indicación fija del galvanómetro. La solución vira al amarillo verdoso y el punto de equivalencia no se percibe mediante el ojo con certeza.

El titanio se determina con ión pertitánico.



## Cálculo

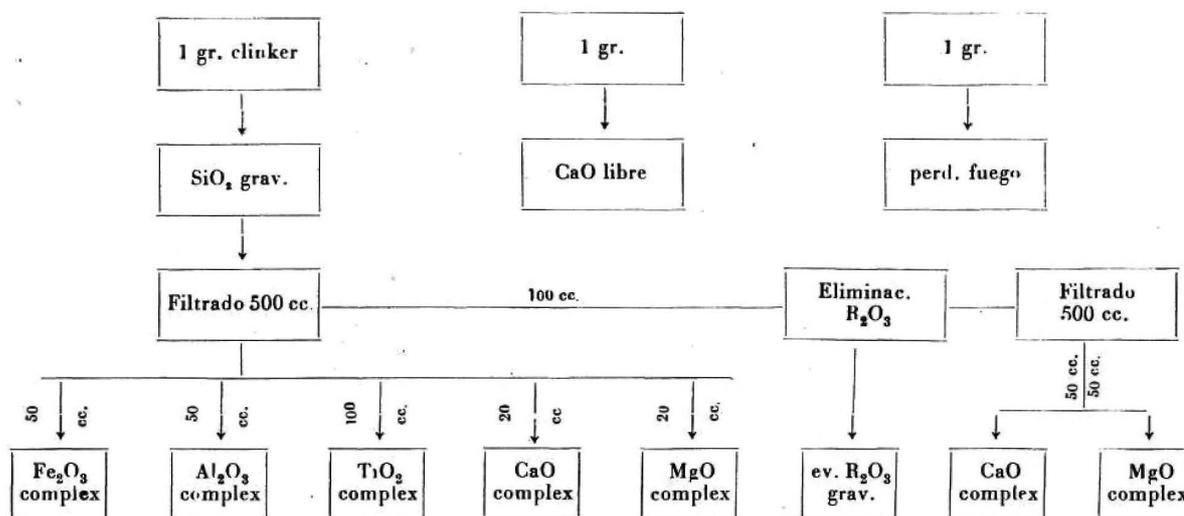
$$\text{mg TiO}_2 = (E_t - E_f) \times 0.7990;$$

donde:

$E_t$  = c. c. de EDTA 0,01 M consumidos en total.

$E_f$  = c. c. de EDTA 0,01 M consumidos por el Fe en condiciones de valoración perfectamente análoga.

Como conclusión de la valoración complexométrica, representamos en un esquema el procedimiento utilizado habitualmente por el autor para el análisis de control de la producción. El



tiempo necesario en el análisis es de unas dos horas.

Normalmente se evita la valoración directa del CaO y MgO en el filtrado de la sílice para no hacer uso del CNK.

La eliminación rápida, sin pesada, del  $R_2O_3$ , no lleva todavía mucho tiempo.

Si interesa sólo la determinación del CaO, se consigue con exactitud y fácilmente, no sólo sobre el filtrado de la sílice, sino también sobre una solución procedente del ataque simple con ClH en caliente aunque contenga la sílice en suspensión.

## Bibliografía

- (1) G. SCHWARZENBACH: *Die komplexometrische Titration*, 2.<sup>a</sup> ed., Enke. "Verlag Stoccarda", 1956.
- (2) F. BECKER: *Le dosage du fer, du calcium, du magnésium dans les ciments et les substances analogues*. "Revue des Matériaux", 341-348 (1951).
- (3) HEIDELBERG ZEMENTWERKE AG. *Hauptlaboratorium* (Comunicación).
- (4) A. RIO, y M. TODARO: *applicazione delle analisi complessometriche in Cemente. Determinazione degli ioni Ca, Mg, Fe e Sr*. "L'Industria Italiana del Cemento", junio 1955.
- (5) *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*. Band, 34, mayo 1957.
- (6) M. WALLRAF: *Schnellbestimmung von Calcium und Magnesium in Zementen*. "Tonindustrie Zeitung", 81, marzo-abril, 1957.
- (7) H. OTTERBEIN: *Eine verbesserte komplexometrische Calcium und Magnesium Bestimmung*. "Zement-Kalk-Gips", febrero 1957.
- (8) M. WALLRAF: *Kolorimetrische Bestimmung von Aluminium Eisen und Titan in Zementen*. "Zement-Kalk-Gips", mayo 1956.
- (9) E. WAENNIMEN y A. RINGBOOM: *Complexometric titration of Aluminium*. "Anal. Chim. Acta", 12, 308, 1955.
- (10) A. VAINOVITCH, I. DEBRAS, C. YELATCHICH y Z. ZALESSKY: *Dosage de l'alumine par le complexon III*. "Industrie Céramique", France, octubre 1958, núm. 501.
- (11) M. THEISS: *Die direkte massanalytische Bestimmung des Al mit AEDTA*. "Z. Anal. Chem.", 144-106, 1955.
- (12) F. KLASSE y H. BOSCH: *Schnellanalyse von Roh- und Werkstoffen im Gesamtsystem Kieselsäure-Tonerde*. "Tonindustrie Zeitung", febrero 1959.
- (13) SAJO: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung. Hungria*, 6, 251, 1955.
- (14) FLASCHKA-ABDINE: *Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider*. "Zeitschrift für Analytische Chemie", abril 1956.
- (15) W. LIEBER: *Eine neue Methode zur Bestimmung von TiO<sub>2</sub>*. "Zement-Kalk-Gips", mayo 1956.
- (16) E. FESSLER: *Zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen und Titan*. "Zement-Kalk-Gips", junio 1958.