

666.94:545.2 = 60

615 - 39

## determinación complexométrica de la alúmina en el cemento

J. CALLEJA

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

J. M. FERNANDEZ PARIS

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

### RESUMEN

Se describe una aplicación del método complexométrico de Schwarzenbach a la determinación de alúmina en cementos. Mediante el empleo de Complexona III (EDTA) se pueden valorar volumétricamente los sesquióxidos del cemento ( $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ), sustituyendo así a la clásica gravimetría, más lenta y costosa.

Una determinación volumétrica aparte del  $Fe_2O_3$  permite hallar la alúmina por diferencia.

Los resultados no ceden en precisión a los del método gravimétrico clásico y el procedimiento propuesto supone un gran ahorro de tiempo y trabajo, factor de gran interés en los ensayos rutinarios de control en los laboratorios industriales.

### 1. INTRODUCCION

En la práctica ordinaria de los laboratorios de las fábricas de cemento son muy numerosas las operaciones analíticas que hay que efectuar, como consecuencia del riguroso control que exigen las materias primas y el producto terminado. Este último, el cemento, requiere la realización muy frecuente de análisis completos, con objeto de ir conociendo en cada momento su composición química, que a su vez permite el cálculo de su composición potencial, ya que una y otra condicionan gran parte de las características técnicas del material.

Por lo tanto, el análisis químico completo del cemento constituye en los laboratorios de fábrica una operación de rutina. Para la buena marcha del control, ésta debe efectuarse en el menor tiempo posible, siempre que quede garantizada una precisión determinada, pues la precisión y la rapidez suelen ser en estos casos factores conjugados.

También en los laboratorios de investigación tiene interés reducir a un mínimo el tiempo empleado en los trabajos analíticos, si la precisión de los resultados no se ve menguada por ello.

El análisis completo de un cemento o de un clinker es una operación que, llevada a cabo aisladamente por los métodos clásicos, viene a durar dos jornadas de trabajo. Incluye procedimientos gravimétricos y volumétricos, de los cuales los primeros son, naturalmente, lentos. Por ello, y de manera continua, se están desarrollando métodos más rápidos y sencillos que permiten dosificar los componentes en el menor tiempo posible y con la precisión que las normas exigen<sup>(1) (2)</sup>.

Estos métodos que la química analítica y la química física ponen a disposición de la investigación y del control industrial son, principalmente, y aparte de los electrométricos (conductimétricos y potenciométricos), la polarografía, la espectrografía, la cromatografía y la fotometría.

Los métodos polarográficos exigen un trabajo preparatorio que a veces les hace

perder parte de su interés, por lo que a ganancia de tiempo se refiere. En el caso del cemento se han aplicado a la determinación directa de la alúmina<sup>(3)</sup>, único componente que, en general, y por los procedimientos químicos clásicos, se determina por diferencia.

La espectrografía<sup>(4)</sup>, más aún que la polarografía, requiere un trabajo previo de preparación de muestras largo y minucioso, que a su vez exige la contribución de analistas con una preparación especial.

La cromatografía, pese a su desarrollo en otros campos, no ha tenido hasta el presente una aplicación decidida al análisis del cemento.

La fotometría, en cambio, en toda su variedad de procedimientos —colorimétricos, nefelométricos, turbidimétricos y espectrofotométricos— ha proporcionado, no sólo al análisis químico del cemento, sino también a la determinación de los valores de variables físicas relativas al mismo, una ayuda muy valiosa.

En cuanto a los métodos colorimétricos aplicados al análisis de los silicatos en general, cabe citar el trabajo, muy completo, de R. Hedín<sup>(5)</sup>. La nefelometría se ha aplicado también a la determinación del anhídrido sulfúrico<sup>(6)</sup>, lo mismo que la turbidimetría<sup>(7)</sup>, y, en cuanto a esta última, es bien conocido de los investigadores el método de Wagner<sup>(8)</sup> para determinar la superficie específica del cemento.

Hace algún tiempo se ha puesto a punto un método espectrofotométrico aplicado a los álcalis (óxido sódico y potásico) del cemento y, eventualmente a la cal y a la magnesia. Se utiliza en él un espectrofotómetro de llama<sup>(9)</sup>. Con posterioridad se ha aplicado a la determinación de aluminio en aluminosilicatos<sup>(10)</sup>.

Todos estos procedimientos exigen, en más o en menos, la disposición de aparatos adecuados, siempre costosos, la preparación cuidadosa de las muestras y el concurso de personal idóneo debidamente preparado y especializado. Por todo ello, son más propios de laboratorios de investigación que de laboratorios de fábricas y, aún dentro de los primeros, tan sólo los métodos fotométricos han alcanzado un relativo desarrollo.

Lo más rápido, y al mismo tiempo cómodo y sencillo, sería, indudablemente, disponer de métodos químicos volumétricos ordinarios, aplicables a cada uno o, al menos, a la mayoría de los componentes del cemento, pues en tal caso no se precisaría sino el equipo usual de un laboratorio, y la labor analítica podría desarrollarla un operador corriente, en un breve espacio de tiempo.

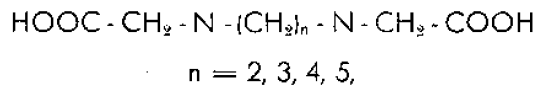
En este sentido, también la química analítica va aportando sus soluciones. Una de ellas está constituida por los métodos llamados complexométricos, de relativamente reciente desarrollo, si bien su principio es conocido desde antiguo.

Las «complexonas», nombre genérico aplicable al grupo de reactivos empleados en este tipo de análisis, son, en general, moléculas o iones orgánicos capaces de unirse a un ión metálico por valencias principales de naturaleza salina y por valencias auxiliares de tipo coordinativo, para dar moléculas o iones complejos internos estables poco disociados, fuertemente coloreados y, a veces, solubles. Los complejos internos son, pues, un caso particular de los «quelatos» y su formación responde al fenómeno general de la «quelación», en virtud de la cual un ión metálico entra a constituir un anillo, ligándose al resto de la molécula mediante valencias principales o secundarias.

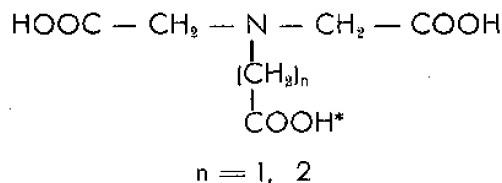
La formación de complejos internos depende del catión y exige en la molécula orgánica la presencia de un grupo ácido formador de sales ( $-\text{OH}$ ;  $-\text{SH}$ ;  $-\text{NH}$ ; etc.) y de otro formador de un ión auxiliar, ( $\text{O} =$ ;  $\text{S} =$ ;  $\text{N} =$ ; etc.). Además la situación de estos grupos en la molécula del reactivo ha de ser tal que permita la formación de anillos de 5 ó 6 eslabones, como más estables, sin un impedimento de tipo estérico<sup>(11)</sup>. A veces, de dos grupos iguales dentro de una molécula, uno actúa como ácido y otro como auxiliar, tal como sucede con la dimetilglioxima y otras moléculas<sup>(12)</sup>.

Más recientemente Schwarzenbach<sup>(13)</sup> ha designado como complexonas una serie de reactivos en los que los grupos ácidos son carboxílicos y los grupos auxiliares son amínicos secundarios y, sobre todo, terciarios. Los más sencillos de esta serie son el ácido iminodiacético y el nitrilotriacético,

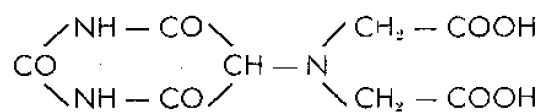
$\text{HN}-(\text{CH}_2-\text{COOH})_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_3$ ,  
siguiéndoles los ácidos alquilenodiaminotetracéticos en general (o sus sales derivadas):



los propios derivados del nitrilo triacético:



y el ácido uramildiacético:



entre los más estudiados <sup>(14) (15)</sup>.

De ellos son productos fáciles de encontrar en el comercio el ácido nitrilotriacético («complexona I»), el ácido etilenodiaminotetracético («complexona II») y la sal disódica dihidratada del anterior («complexona III»). A los dos últimos se les conoce asimismo con la designación «EDTA» formada por las iniciales del nombre químico compuesto, y con cierta frecuencia se les aplica también la denominación de versenatos <sup>(15)</sup>, como más frecuente entre otras <sup>(14)</sup>.

Las complexonas no tienen en realidad un comportamiento específico, y aunque, en general, las valencias y el pH elevados favorecen la «quelación», los pH óptimos dependen de los cationes, y suelen ser más estables los complejos formados con los divalentes. En análisis volumétrico se emplean las complexonas I, II y III y, preferentemente, esta última. Por ejemplo, se ha aplicado la complexona III a la determinación del calcio y del magnesio, y también del hierro trivalente en cementos y materiales análogos <sup>(14)</sup>, así como en rocas calizas <sup>(18)</sup> y silíceas <sup>(19)</sup>, tan ligadas a la fabricación del clínker. También se ha puesto a punto un método para valorar por vía complexo-

métrica los sulfatos <sup>(20)</sup>, el cual puede tener interés en el análisis ordinario del cemento.

En el caso de éste tiene aliciente la aplicación de la complexometría a la determinación de la alúmina, por cuanto que, como se indicaba, este componente se suele determinar de ordinario gravimétricamente por diferencia.

Una primera tentativa se encuentra ya en el trabajo de Becker <sup>(14)</sup>, y en el de Bermejo <sup>(15)</sup> se hace una referencia de carácter general a una de las primeras publicaciones de Schwarzenbach relativas al tema <sup>(21)</sup>, así como a la determinación complexométrica del aluminio en aceros, por gravimetría <sup>(22) (23) (24)</sup>, y en aleaciones y vidrios, por fotometría <sup>(25) (26) (27)</sup>.

Con posterioridad, Schwarzenbach <sup>(13)</sup>, Flaschka <sup>(28)</sup> y Pribil <sup>(29)</sup>, entre otros, han aplicado la técnica complexométrica al análisis de diversos cationes, y entre ellos el aluminico, en productos metalúrgicos, así como en rocas y minerales silicoaluminosos.

Aún más recientemente Voinovitch, Debras, Yelatchih y Zalesky <sup>(16)</sup> han tratado de extender esta técnica al análisis ordinario de silicatos naturales y materias primas para productos cerámicos, comparando los ya citados procedimientos de Schwarzenbach <sup>(13)</sup> y de Flaschka <sup>(28)</sup> con los de Millner y Woodhead <sup>(30)</sup>, Sajo <sup>(31)</sup> y Johannsen, Bobowski y Wehber <sup>(32)</sup>, así como con los clásicos, y adoptando, como definitivo para sus experiencias, uno de los métodos de Schwarzenbach recomendado por este autor como más exacto, sencilla y rápido, entre los varios que describe <sup>(13)</sup>.

Finalmente, ya en el presente año Klasse y Bosch han propuesto un procedimiento mixto para el análisis rápido y completo de los productos refractarios y sus materias primas <sup>(33)</sup>, que incluye la determinación complexométrica de la alúmina, basada en un trabajo de Sajo <sup>(34)</sup> y en la aplicación de los resultados del mismo al análisis de la chamota <sup>(35)</sup>.

Dado que en nuestro país no tienen todavía una aplicación extensa los métodos rápidos, y en particular los complexométricos, en el campo del análisis del cemento, y que en el exterior los últimos apenas si se han tratado de aplicar específicamente a este material, se ha querido aportar una primera contribución experimental a la di-

\* El  $-\text{COOH}$  puede sustituirse por  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  para  $n = 1$  y por  $-\text{SO}_3\text{H}$  para  $n = 2$ .

fusión de la complexometría en el mencionado campo. Sentado que la determinación de cal y magnesia puede considerarse resuelta <sup>(14)</sup>, y que la volumetría ordinaria para la determinación del óxido férrico puede mantenerse como procedimiento sencillo y rápido, se ha comenzado por estudiar la determinación complexométrica de alúmina, que ahorre la gravimetría de los hidróxidos de hierro y aluminio ( $R_2O_3$ ), determinados en conjunto, tal como se realiza en el procedimiento clásico.

Para ello se ha seguido el método de Schwarzenbach <sup>(15)</sup> preconizado por Voinovitch y sus colaboradores <sup>(16)</sup>.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se procedió a la determinación de óxido férrico y alúmina en siete cementos portland con relaciones  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  variables. Para ello se trataron las respectivas muestras, por duplicado, con arreglo al método clásico de análisis <sup>(16)</sup> atacándolas con ácido clorhídrico y eliminando la sílice por doble insolubilización y filtración. Los líquidos resultantes en cada caso se diluyeron hasta 200 ml y se dividieron en dos partes iguales. En un caso se determinó, en una de ellas, la alúmina y el óxido férrico, en conjunto, por gravimetría; y en la otra, el óxido férrico por volumetría con dicromato potásico 0,05 N, utilizando como indicador una disolución de difenilaminosulfonato bárico <sup>(16)</sup>. En el otro caso se determinó, en una de ellas, la alúmina y el óxido férrico, también en conjunto, por complexometría; en la otra se determinó el óxido férrico como queda indicado. El contenido de  $Fe_2O_3$  hallado así en cada caso, se utilizó para calcular la alúmina, por diferencia con la suma  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  encontrada, tanto por el procedimiento gravimétrico como por el complexométrico.

### 2.1. Método complexométrico

Se utilizó la complexona III: sal disódica dihidratada del ácido estilendiaminotetracético, de peso molecular 372,254, en disolución 0,05 M (18,6127 g/l).

Un exceso de reactivo compleja el aluminio, el titanio y el hierro, determinándose estos tres elementos en conjunto. Al restar de la suma  $Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3$ , el  $Fe_2O_3$  encontrado aparte por volumetría con dicromato, se calcula en realidad la suma  $Al_2O_3 + TiO_2$  expresada como  $Al_2O_3$ . Lo mismo sucede en el procedimiento gravimétrico, de no determinar aparte  $TiO_2$ , cosa que no se hace corrientemente en los análisis ordinarios del cemento. Por otro lado, el óxido férrico se determina por un procedimiento común en ambos casos, el cual da en realidad la suma de óxidos férrico y de manganeso (como óxido férrico), siempre que exista manganeso y no se determine por separado, lo cual tampoco se hace ordinariamente <sup>(2)</sup>.

Por lo tanto, las cifras encontradas para la alúmina por el método gravimétrico y por el complexométrico han de ser perfectamente comparables.

La disolución ácida (clorhídrica) que contiene el hierro y el aluminio (se prescinde ya de considerar el titanio y el manganeso), así como un exceso de complexona III 0,05 M, se neutraliza con amoníaco concentrado, hasta que comienzan a precipitar los hidróxidos de aluminio y hierro. A continuación se tampona a un pH de 4,5 mediante un sistema adecuado (acetato amónico: 1 mol-gramo; ácido acético: 1 mol-gramo; agua: 1000 ml), se hierve durante 5 minutos para completar la formación del complejo y se enfría rápidamente. Se añade un volumen igual de etanol absoluto, cuya presencia evita la precipitación de la ditizona (difenilthiocarbazona) que se ha de añadir después como indicador para valorar el exceso de complexona (la ditizona es insoluble en agua) y, finalmente, se añaden 2 ó 3 ml de una disolución de ditizona en etanol puro al 0,025 % (25 mg de ditizona en 100 ml de alcohol etílico absoluto). Al añadir el indicador la disolución toma un color verde-grisáceo.

La complexona en exceso se valora con una disolución 0,05 M de zinc (3,2690 g/l de Zn puro en unos 10 ml de HCl puro de densidad 1,19, y dilución hasta 1 litro).

El final de la valoración, cuando toda la complexona en exceso se ha combinado con el zinc y comienzan a quedar iones  $Zn^{++}$  libres, viene dado por la unión de éstos a la

ditizona para formar un compuesto de color rojo-vivo, que en el medio en que se efectúa la valoración comunica a la disolución un color rojizo. El viraje es, pues, del color verde al rojizo y permite apreciar el punto final con claridad y precisión, una vez que se domina el método.

La relación estequiométrica entre la complexona III y el aluminio es de un mol de la primera por cada átomo-gramo del segundo, es decir, de dos moles de la primera por cada mol de alúmina. Así pues, cada 1 ml de disolución 0,05 M de complexona III equivale a 2,549 mg de  $Al_2O_3$ .

La relación estequiométrica entre la complexona III y el hierro es, también, de un mol de la primera por cada átomo-gramo del segundo, es decir, de dos moles de la primera por cada mol de óxido férrico, con lo que cada 1 mg de  $Fe_2O_3$  equivale a 0,25 ml de complexona III.

La relación estequiométrica entre la complexona III y el zinc es, igualmente, de un mol de la primera por cada átomo-gramo del segundo, es decir, volúmenes iguales de complexona III 0,05 M y de zinc 0,05 M se corresponden exactamente.

Sentadas estas relaciones, se trató de contrastar una vez más la disolución de dicromato potásico empleada para la determinación del óxido férrico, frente a hierro puro, a fin de confirmar la equivalencia aplicada en dicha determinación.

1 ml de  $Cr_2O_7K_2$  0,05 N equivale a 4 mg de  $Fe_2O_3$ .

Para ello se disolvieron 10,96 mg de hierro puro (pureza = 99,9 %), equivalentes a 15,67 mg de  $Fe_2O_3$ , en 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 2 ml de agua destilada, completando con ésta hasta un volumen de 50 ml.

Esta disolución se valoró con el dicromato potásico 0,05 N empleado en las determinaciones de  $Fe_2O_3$ , utilizando como indicador 6 gotas de disolución de difenilaminosulfonato bórico. Se gastaron 3,91 ml, medidos con una microbureta contrastada. Restando de este volumen 0,05 ml, equivalente de una gota, y cantidad absorbida por el indicador<sup>(36)</sup>, el volumen real gastado en valorar queda en 3,86 ml. Así pues, la equivalencia en mg de  $Fe_2O_3$  de cada 1 ml de disolución 0,05 N de dicromato resultó

ser de  $15,67 : 3,86 = 4,0$ , lo que demuestra que la disolución de dicromato utilizada es correcta y puede considerarse como patrón.

Igualmente se contrastó la disolución 0,05 M de complexona III, frente al mismo hierro puro (pureza 99,9 %), empleado anteriormente. Se valoró una disolución de hierro que contenía el equivalente a 15,669 mg de  $Fe_2O_3$ , gastándose en la valoración 3,90 ml de complexona, medidos con una bureta contrastada. El equivalente en ml de complexona de 1 mg de  $Fe_2O_3$  resultó ser, por lo tanto,  $3,90 : 15,669 = 0,249$ , prácticamente coincidente con el valor estequiométrico de 0,25, lo que indica que la complexona, debidamente preparada, puede considerarse también como patrón primario.

Para las determinaciones hechas con las muestras de cemento se atacaron, por separado, dos pesos conocidos de cada una (aproximadamente 1 g), se eliminó la sílice por doble insolubilización en las dos disoluciones resultantes, cada una de las cuales se diluyó después hasta 200 ml, dividiendo en dos partes iguales (100 ml) una de ellas.

En 100 ml de ésta se determinó el óxido férrico por valoración con dicromato potásico 0,05 N. El resultado expresado en  $Fe_2O_3$  % en la muestra viene dado por:

$$Fe_2O_3 \% = 100 \frac{2 \times 0,004 (V' - 0,05)}{P} = \frac{0,8 (V' - 0,05)}{P} \quad (I)$$

donde  $V'$  es el volumen, en ml, de dicromato gastado y  $P$  el peso, en gramos, de la muestra.

En los otros 100 ml se determinó gravimétricamente la suma  $R_2O_3$  de óxido férrico y alúmina, por precipitación de los hidróxidos en medio amoniacal, filtración, lavado y calcinación. El resultado, expresado en  $R_2O_3$  % en la muestra, viene dado por:

$$R_2O_3 \% = \frac{200 p}{P} \quad (II)$$

donde  $p$  es el peso, en gramos, del residuo calcinado y  $P$  el peso, en gramos, de la muestra.

El tanto por ciento de alúmina, calculado por diferencia, es:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{200 p}{P} - \frac{0,8 (V' - 0,05)}{P} =$$

$$= \frac{200 p - 0,8 (V' - 0,05)}{P} \quad (\text{III})$$

De los 200 ml de la otra disolución se tomaron 50 para la determinación del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como en el caso anterior. El resultado, expresado en mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contenidos en la muestra, es:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (mg)} = 4 \cdot 4 (V' - 0,05) =$$

$$= 16 (V' - 0,05) \quad (\text{IV})$$

siendo  $V'$  el volumen, en ml, de dicromato gastado. El tanto por ciento del óxido férrico en la muestra vendrá expresado por:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = 1,6 \frac{V' - 0,05}{P} \quad (\text{V})$$

Otros 50 ml se emplearon para la determinación complexométrica de la suma  $\text{R}_2\text{O}_3$  de óxido férrico y alúmina, tal como queda indicado anteriormente. El resultado, dado en mg de  $\text{R}_2\text{O}_3$ , expresado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contenidos en la muestra, viene dado por:

$$\text{R}_2\text{O}_3 \text{ como Al}_2\text{O}_3 \text{ (mg)} = 4 \cdot 2,549 (V - v) =$$

$$= 10,196 (V - v) \quad (\text{VI})$$

donde  $V$  es el volumen, en ml, de complexona III añadidos y  $v$  el volumen, en ml, de disolución 0,05 M de zinc gastados en valorar el exceso de complexona. La cantidad de alúmina, expresada en mg, contenida en la muestra y calculada por diferencia, viene dada por:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (mg)} = 10,196 (V - v - V' + 0,05) \quad (\text{VII})$$

puesto que  $10,196 (V' - 0,05)$  es el equivalente, en mg, de alúmina de los  $16 (V - 0,05)$  mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contenidos en la muestra.

El tanto por ciento de alúmina en la muestra vendrá expresado por:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = 1,0196 \frac{V - v - V' + 0,05}{P} \quad (\text{VIII})$$

## 2.2 Resultados

Se trató de ver, por consiguiente, si los resultados de (I) y (V), y sobre todo los de (III) y (VIII), son concordantes entre sí. Dichos resultados son los que se exponen en el cuadro I.

CUADRO I

Cemen- to núm.	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %		Gravi- métrico	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	
	Volumé- tricos	Diferen- cias		Com- plexo- métrico	Dife- rencias
1	1,94	- 0,02	6,72	6,67	- 0,05
	1,92				
2	1,81	- 0,02	6,65	6,68	- 0,03
	1,79				
3	2,15	- 0,03	5,49	5,58	- 0,09
	2,12				
4	2,68	- 0,03	7,24	7,19	- 0,05
	2,65				
5	3,12	- 0,00	5,64	5,62	- 0,02
	3,12				
6	2,55	- 0,10	7,53	7,25	- 0,28
	2,45				
7	2,40	- 0,05	5,40	5,21	- 0,19
	2,35				

Es de apreciar que las diferencias máximas observadas entre los porcentajes de alúmina determinados gravimétrica y complexométricamente, por una parte corresponden a aquellos cementos (los núms. 6 y 7) en que resultaron también diferencias máximas en los porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y, por otra, salvo en el caso del cemento núm. 6, en ningún otro rebasan el valor 0,20 tolerado por la norma A. S. T. M. C 114 - 47 entre dos determinaciones de alúmina realizadas por un mismo operador siguiendo el procedimiento gravimétrico<sup>(2)</sup>.

En cuanto a las diferencias observadas en el caso del óxido férrico, ninguna rebasa el valor máximo de 0,1 admitido por la citada norma en análogas circunstancias<sup>(2)</sup>.

Las medias de las diferencias resultan ser, para el óxido férrico -0,04 y para la alúmina -0,07, valores muy aceptables en los resultados de los análisis del cemento.

La apreciación del punto de viraje de la ditizona, que pasa del color verde propio al rojo-vino del compuesto ditizona-zinc, en el momento en que hay iones  $\text{Zn}^{++}$  libres, no es tan perfecta en el caso de existir mucho óxido férrico en el cemento, pues aquél comunica a la disolución un color amarillento.

Con objeto de detectar mejor el viraje en el punto final de la valoración, se operó en una segunda serie de otros siete ensayos con un volumen igual de líquido, pero de menor concentración, pues el volumen total de la disolución fué en este caso de 250 ml y de él se tomaron 50 ml, es decir, 1/5, para las determinaciones. En tal caso, los resultados obtenidos para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en mg, vienen dados por (IX) en vez de (IV) y (X) en lugar de (VII):

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (mg)} &= 5 \times 4 (V' - 0,05) = \\ &= 20 (V' - 0,05) \end{aligned} \quad (\text{IX})$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (mg)} = 12,745 (V - v - V' + 0,05) \quad (\text{X})$$

y en tantos por ciento, por (XI) en lugar de (V) y (XII) en vez de (VIII):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ \%} = 2 \frac{V' - 0,05}{P} \quad (\text{XI})$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ \%} = \frac{1,2745 (V - v - V' + 0,05)}{P} \quad (\text{XII})$$

Los siete ensayos de la segunda serie dieron los resultados que se especifican en el cuadro 2.

CUADRO 2

Cemento núm.	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %		$\text{Al}_2\text{O}_3$ %		
	Volumétricos	Diferencias	Gravimétrico	Complexométrico	Diferencias
8	4,69	0,00	5,55	5,64	+ 0,09
	4,69				
9	2,85	0,00	6,45	6,30	- 0,15
	2,85				
10	2,32	- 0,10	6,60	6,61	+ 0,01
	2,22				
11	2,64	- 0,04	6,32	6,12	- 0,20
	2,68				
12	1,27	- 0,05	7,54	7,70	+ 0,16
	1,22				
13	4,03	- 0,03	5,14	4,99	- 0,15
	4,00				
14	2,50	0,00	6,16	6,16	0,00
	2,50				

Como puede apreciarse, en el caso del cemento 8, de mayor contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , las diferencias no son mayores que en los restantes casos. Por otra parte, la mayor posibilidad de error al tomar de la totalidad de la disolución una parte alcuota menor, se compensa suficientemente con la apreciación más clara del punto de viraje. Las diferencias medias resultantes en este caso son de -0,02 para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de -0,03 para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.3 Método operatorio adoptado

Dado que el calcio y el magnesio presentes en el cemento no parecen interferir la determinación complexométrica de la alúmina, al menos en cuanto se refiere a la concordancia de resultados en comparación con los del procedimiento gravimétrico clásico, se puede adoptar, como alternativa de este procedimiento, el método más rápido basado en la valoración complexométrica de óxido férrico y alúmina, que ahorra una gravimetría.

Sin entrar en detalles, que ya quedan especificados en lo anteriormente expuesto y en<sup>(36)</sup>, el procedimiento sería el que se describe a continuación.

Se pesa 1 g de cemento, de una muestra desecada a 110°C. Se ataca con ácido clorhídrico, se insolubiliza la sílice, se filtra y se lava. El filtrado se lleva a 250 ml en un matraz aforado.

De él se toman 50 ml que se calientan hasta ebullición en un vaso de 250 ml. Se añade, gota a gota y agitando, hasta decoloración, una disolución clara de cloruro estannoso (20 gramos de sal dihidratada en 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y 150 ml de agua destilada; se añade estaño metálico). Se añade una gota de cloruro estannoso en exceso. Se enfría y agregan, agitando, 10 ml de disolución saturada de cloruro mercúrico (15 g de cloruro mercúrico en 50 ml de agua destilada, diluyendo hasta 100 ml en un matraz aforado). Se añaden 15 ml de mezcla fosfórico-sulfúrica (280 ml de ácido fosfórico concentrado y 140 ml de ácido sulfúrico concentrado sobre 400 ml de agua destilada, diluyendo hasta 1.000 ml) y 4 ó 5 gotas de difenilaminosulfonato bórico

(0,2 g en 100 ml de agua destilada). Se valora inmediatamente con dicromato potásico 0,05 N (2,457 g de sal recristalizada, en agua destilada, diluyendo hasta 1.000 ml), empleando una microbureta contrastada. Del volumen de dicromato consumido se resta el equivalente de una gota (en este caso 0,05 ml), que queda absorbido por el indicador. Si es  $V'$  dicho volumen, el tanto por ciento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 \% &= \frac{5 \times 0,004 \cdot (V' - 0,05)}{P} \times 100 = \\ &= \frac{2(V' - 0,05)}{P} \quad \text{(XI)} \end{aligned}$$

siendo P el peso de la muestra de cemento.

De los 200 ml de disolución original restantes se pasan a un vaso otros 50 ml. Mediante una bureta se añaden unos 14 ml de complexona III 0,05 M (18,613 g por litro, de la sal dihidratada). Gota a gota y agitando, se agrega amoníaco concentrado hasta que comienzan a precipitar los hidróxidos. Se añaden 50 ml de disolución tampón (78 g de acetato amónico en 60 ml de ácido acético glacial y 500 ml de agua destilada, diluyendo hasta 1.000 ml). Se hierva durante 5 minutos. Se enfría rápidamente la disolución y se añaden 60 ml de etanol absoluto y 3 ml de disolución de ditizona (0,025 g de ditizona en 100 ml de etanol absoluto), con lo que la disolución toma color verde. Se valora el exceso de complexona III con disolución 0,05 M de zinc (3,269 g de zinc purísimo disuelto en 8 ml de ácido clorhídrico concentrado, diluyendo hasta 1.000 ml), hasta viraje del color verde a un tono rojizo.

Es conveniente determinar el equivalente en complexona III de la disolución de zinc. Para ello se toman N ml exactamente medidos de la disolución de complexona III ya preparada (unos 7 ml), se añaden 50 ml de la disolución tampón, 60 ml de etanol absoluto y 3 ml de la disolución de ditizona. Se valora con la disolución de zinc preparada, hasta viraje. Si es  $N'$  el volumen gastado de ella, la equivalencia es:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ml de Zn } 0,05 \text{ M} &= \\ &= \frac{N}{N'} \text{ ml Comp. III } 0,05 \text{ M} \end{aligned}$$

$$E = \frac{N}{N'}$$

Si es V el volumen de complexona III inicialmente añadido al problema y v el volumen de disolución 0,05 M de zinc gastado, el tanto por ciento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = 1,2745 \frac{V - vE - V' + 0,05}{P} \quad \text{(XII)}$$

## BIBLIOGRAFIA

1. A.S.T.M. Standards C 114 - 58 parte 4, pág. 66, 1958.
2. CALLEJA, J.: «Métodos de análisis químico del ITCC aplicados al cemento portland». *Ultimos Avances en Mat. de Const.* núm. 81, págs. 3-7, mayo-junio 1957.
3. FORD, C. L. y LE MAR, L.: «A polarographic method for the direct determination of aluminium oxide in portland cement». *Bull. A.S.T.M.* núm. 157, 66-71 (1949).
4. EUW, M. von: «Analisi quantitativa ai raggi X del clínker di cemento portland». *Silicates Ind.* XXIII (12), 643-649 (1958).
5. HEDIN, R.: «Colorimetric methods for rapid analysis of silicate materials». *Proceedings Swedish Cement and Concrete Research Institute*, núm. 8, 1947.
6. BLONDIAU, L.: «Determinación nefelométrica de  $\text{SO}_3$  en cementos». *Revue des Matériaux*, 162-5, 227-230 (1947).
7. A.S.T.M. Standards, C 114-58, parte 4, pág. 91, 1958.
8. A.S.T.M. Standards, C 115-58, parte 4, pág. 147, 1958.
9. A.S.T.M. Standards, C 114-58 T, parte 4, pág. 115, 1958.  
EUBANK, W. R. y BOGUE, R. H.: *Journ. Res. Nat. Bur. Standards* 43, 173 (1949).
10. SCHMIDT, W. y KONOPICKY, K.: «Dosage au spectrophotomètre à flamme de l'aluminium dans les aluminosilicates». *Ber. Deuts. Keram. Ges.* 35 (10) 317-321. (1958).



11. BURRIEL, F. LUCENA, F. y ARRIBAS, S.: «Química Analítica Cualitativa: Teoría y Semimicrométodos», página 23, Edit. Paraninfo, Madrid, 1952.
12. TREADWELL, F. P. y TREADWELL, W. D.: «Tratado de Química Analítica» I, pág. 183, Edit. M. Marín, Madrid, 1950.
13. SCHWARZENBACH, G.: «Die Komplextometrische Titration» 3.º ed., F. Encke Verlag, Stuttgart 1957.
14. BECKER, F.: «Le dosage complexométrique du fer, du calcium et du magnésium dans les ciments et les substances analogues». Rev. Mat. Const. núms. 431-432, pág. 248, 1951.
15. BERMEJO, F.: «Aplicaciones analíticas de las complexonas. (Volumetrías complexométricas)» Información de Química Analítica, VIII (4), 119-132 (1954).
16. VOINOVITCH, I. A., DEBRAS, J., YELATCHICH, C. y ZALESSKY, Z.: «Dosage de l'alumine par le complexon III». Ind. Céram. páginas 291-295 octubre, 1958.
17. HILDEBRAND, y REILLY.: «Nuevo indicador para valorar con EDTA el calcio y el magnesio». Anal. Chemistry 29, 258 (1957).
18. FOWLER, R. M.: Anal. Chemistry 24, 196 (1952).
19. JONCKERS, M.: Chim. Analitique 35, 101 (1953).
20. KAINZNER, A.: «Sulfatbestimmung mit Complexon». Zement-Kalk-Gips, núm. 7, pág. 281. 1957.
21. SCHWARZENBACH, G.: Acta Helvet Chim. 29, 1338 (1946).
22. BERMEJO, F. y PRIETO, A.: «Aplicaciones analíticas de las complexonas. IV (Determinaciones gravimétricas y separaciones analíticas)». Información de Química Analítica X (2), 53 (1956).
23. ELLIOT, C. y ROBINSON, J. W.: Acta Anal. Chim. 13, 235 (1955).
24. BERMEJO, F. y PRIETO, A.: «Aplicaciones analíticas de las complexonas. IV (Conclusión). (Determinaciones gravimétricas y separaciones analíticas)». Información de Química Analítica, X (3) 90 (1956).
25. BERMEJO, F. y PRIETO, A.: «Aplicaciones analíticas de las complexonas. III (Determinaciones colorimétricas)». Información de Química Analítica IX (3), 90 (1955).
26. CLAASSEN, A., BASTINGS, L. y VISSEER, J.: Acta Anal. Chim. 10, 373 (1954).
27. LOODIN, O.: «Determinazione dell'alluminio nel vetro». Glasteck. Tidskr. 13 (2), 43-45, 53 (1958); ref.: Ceram. Abstr., pág. 305, nov. 1958
28. FLASCHKA, H.: «Über Schnellanalysen in Glastechnischen Laboratorium». Sprechs 88 (9), 188-191, (1955).
29. PRIBIL, R.: «Komplexony v Chemické Analyze», Nakladatelství Československé Akademie VED, Praga, 1957.
30. MILLNER, G. W. C. y WOODHEAD, J.: Acta Anal. Chim. 12 (2), 127-137, (1955).
31. SAJO, I.: Acta Chim. Acad. Sci. (Hungría) 6 (3-4), 223-241; 243-250; 251-264 (1955).
32. JOHANNSEN, W, BOBOWSKI, E. y WEHBER, P.: Metall 10 (5-6), 211-212, (1956).
33. KLASSE, F. y BOSCH, H.: «Schnellanalyse von Roh- und Werkstoffen im Gesamtsystem Kieselsäure—Tenerde». Tonindustrie Ztg. Zbl. 83 (2), 30-33, (1959).
34. SAJO, I.: «Massanalytische Bestimmung des Aluminiums mit Complexon III». Magyar Kémiai Folyóirat 60, 268-272, (1954).
35. GORCEY DE LONGUYON, I.: «Massanalytische Schnellbestimmung des  $Al_2O_3$  —Gehaltes in Tonen und Schamotten mit Hilfe von Complexon». Ber. Deuts. Keram. Ges. 35 (5), 155-158 (1958).
36. CALLEJA, J.: «Curso para la formación de Auxiliares de Laboratorio en la Industria del Cemento». ITCC Madrid, 1954.