

Tesis de Posgrado

Estudio de los métodos de determinación de durabilidad de los vidrios y su relación con la composición química

Varela de Bouso, Nelly Alicia

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Varela de Bouso, Nelly Alicia. (1947). Estudio de los métodos de determinación de durabilidad de los vidrios y su relación con la composición química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0508_VareladeBouso.pdf

Cita tipo Chicago:

Varela de Bouso, Nelly Alicia. "Estudio de los métodos de determinación de durabilidad de los vidrios y su relación con la composición química". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0508_VareladeBouso.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

FOFNA

**"ESTUDIO DE LOS METODOS DE DETERMINACION DE DURABILIDAD DE
LOS VIDRIOS Y SU RELACION CON LA COMPOSICION QUIMICA"**

por

Nelly Alicia Varela de Bouso

Tesis para optar al título de Doctor en Química

1947

Tesis 508

T 508

El presente trabajo ha sido realizado íntegramente en los laboratorios de las Cristalerías "MAYBOGLAS"; en consecuencia, quiero expresar aquí, mi agradecimiento al Dr. Jorge Magnin, por su deferencia al haberme permitido realizarlo, así como por facilitarme, para efectuar los ensayos, numerosas muestras de vidrios fabricados en esas Cristalerías.

Asimismo, vaya mi reconocimiento al Dr. Reinaldo Vanossi, padrino de esta Tesis, por su dirección y asesoramiento.



A mi m

I N T R O D U C C I O N

El vidrio ha sido, desde mucho tiempo atrás, uno de los materiales más utilizados por el hombre, primitivamente en objetos ornamentales, más tarde en artículos de aplicación práctica, llegando en la actualidad a una diversificación tan grande de usos, que puede decirse que no hay manifestación de la vida civilizada, en que no intervenga el vidrio en una u otra forma.

La técnica moderna produce tipos especiales de vidrios, que se adaptan a un uso determinado, y la fabricación de este material, ha sido estudiada profundamente y llevada a un alto grado de perfección.

Uno de los aspectos importantes de esta fabricación se refiere a la necesidad de mejorar la resistencia química de los tipos primitivos, ya que pese a su aparente inalterabilidad, el vidrio cede siempre, en menor o mayor proporción, sustancias solubles, a los líquidos que están en contacto con él.

Puede comprobarse experimentalmente, que ese ataque por los solventes (agua, ácidos, álcalis y soluciones diversas), varía considerablemente, en particular según el contenido en óxidos alcalinos del vidrio. De modo que para el caso concreto de un recipiente que deba contener una sustancia en alto grado de pureza, debe buscarse el vidrio que ceda menos material (en general, álcalis), para evitar la contaminación.

Debido a que las sustancias más fácilmente cedidas por el vidrio, son de naturaleza alcalina, al referirse a la resistencia química del vidrio, se habla de su mayor o menor "alcalinidad". Por otra parte, se deduce fácilmente, que cuanto mayor sea la

cantidad de materiales cedida por el vidrio por unidad de tiempo, más rápidamente se llegará a la destrucción del mismo, por lo que la "alcalinidad" puede servir de medida de la "durabilidad" (definiciones precisas de estos conceptos se dan más adelante, lo que nos exige de insistir sobre ellos).

Es por ello interesante, poder medir rápidamente estos factores en las condiciones más aproximadas a las de uso del vidrio, para poder decidir su adaptabilidad a un determinado empleo.

Los vidrios especiales son de uso muy común. Así, en aparatos de Óptica, es frecuente el uso de vidrios en los que se reemplaza parte o todo el SiO_2 por P_2O_5 (vidrios de "fosfato"), que presentan propiedades refractivas muy interesantes. En los laboratorios de Química, resulta imprescindible el uso de vidrios de alto contenido de SiO_2 , de marcas conocidas por todos; en espectrógrafos y otros aparatos de Física, se usan vidrios de SiO_2 puro, porque no absorben los rayos ultravioletas; el vidrio que contiene plomo, se usa como cristal ornamental, dada su alta refringencia, etc.etc.

Un uso importantísimo en la actualidad, son los envases especializados, como las ampollas para inyectables. El desarrollo de drogas muy efectivas contra las enfermedades pero extremadamente sensibles a los cambios de pH, exige que el vidrio ceda la menor cantidad posible de álcalis al contenido. El vidrio que cumple estas condiciones, recibe el nombre de "neutro", y su fabricación debe hacerse con mucho cuidado.

El objeto del presente trabajo, es desarrollar un método sencillo y rápido, para determinar la alcalinidad, y por lo tanto, la durabilidad de los vidrios, que pueda aplicarse para diferenciar y controlar los vidrios neutros. La búsqueda bibliográfica, brinda muchos métodos para ello, pero su aplicabilidad es restringida, y por otra parte, los datos suministrados son discordantes, lo que crea la necesidad de llegar a un proceso en el cual no se

produzcan estos inconvenientes.

Se ha estudiado el ataque del vidrio reducido a polvo, lo que significa un enorme aumento de la superficie del material, que permite extrapolar resultados muy satisfactoriamente.

Los resultados obtenidos por este método se compararon con los suministrados por el ataque de los mismos vidrios sin desmenuzar, es decir, "ataque sobre recipientes enteros". Debido a la naturaleza de los vidrios empleados fué necesario desarrollar dos ensayos distintos según la alcalinidad de las muestras. Para los vidrios con porcentaje de álcali relativamente elevado, se empleó el ataque sobre baloncitos, al baño maría; para los poco alcalinos, el ataque hubo de intensificarse, y se recurrió al empleo del autoclave.

Se hizo además la determinación de las densidades de los mismos vidrios, comparándose estos datos con las alcalinidades correspondientes.

Como dato puramente ilustrativo, se consignan también los resultados obtenidos aplicando el método del polvo a la determinación de las alcalinidades de vidrios templados y sin templar.

Por último, se realizó el análisis químico de todos los vidrios utilizados en los ensayos.

Antes de detallar la parte experimental, se han consignado algunas consideraciones generales sobre el concepto de durabilidad y su importancia, así como su relación con la composición química. Se incluye también una reseña de algunos de los métodos más conocidos empleados en distintos países.

La bibliografía consultada figura en la parte final del presente trabajo.

CONSIDERACIONES GENERALES

El vidrio, que por su apariencia brillante se nos presenta como un material al parecer inatacable por el agua y los agentes físicos y químicos, es susceptible de experimentar alteraciones más o menos intensas por la acción de esos reactivos.

La solubilidad en agua, por ejemplo, puede comprobarse en una forma muy sencilla, reduciendo a polvo un trozo de vidrio, humedeciendo este polvo con un poco de agua, y agregándole gotas de fenolftaleína (1). Se comprueba de inmediato la reacción alcalina, por la aparición de coloración roja. Si el vidrio es muy soluble, aparece un color rojo intenso en toda la masa de polvo, y, si es poco soluble se forma una aureola de color rosado.

La simple observación de vidrios de puertas y ventanas antiguas, e de aparatos y utensilios que datan de mucho tiempo atrás, permite comprobar en que forma sus superficies han sido deterioradas por la acción de los agentes atmosféricos. Esta alteración no se presenta como una mancha e deterioro localizado en uno o más puntos, sino más bien como una opacidad o empañamiento superficial, "semejante a una capa muy fina de espuma" (2).

Este aspecto tan particular que toma el vidrio, hizo que, al hallarse algunas piezas antiguas, se atribuyera a un acierto artístico la iridiscencia que presentaban, cuando ésta sólo se debía a la acción del tiempo.

Las superficies atacadas, tienen una naturaleza especial. Se separan escamas de distinta composición que el vidrio de que provienen, escamas que tienen mucha sílice y muy poco álcali. En caso de ataque más profundo la superficie se torna terrosa y la masa del vidrio llega a hacerse opaca.

Frémy y Clémandot, trataron de reproducir esa iridiscencia, pero, en forma tal que estuviera adherida al vidrio, para obtener vidrios de aspecto nacarado (3). El procedimiento consistía en tratar el vidrio con solución 15% de HCl, bajo la acción del calor y la presión, pero, encontraron que no todas las clases de vidrios son igualmente aptas para la irisación, y que el fenómeno es notablemente influido por las condiciones del templado. También propusieron otro método utilizando "polvo de iris" (sal de estaño), aplicado en forma de lluvia sobre los vidrios calentados en mufla al rojo sombra. Según los autores, si se procede de acuerdo a los detalles que ellos anotan, se obtiene una irisación fuerte y pareja.

- DEFINICION DE DURABILIDAD Y SU IMPORTANCIA -

Morey (4), define la durabilidad química de un vidrio como: "La resistencia que ofrece a la acción corrosiva del agua, de los agentes atmosféricos (principalmente H₂O y CO₂), y de las soluciones acuosas de los ácidos, bases o sales", agregando que es una propiedad de gran significación práctica y tan importante que Zehmer (5) la incluye en su definición de vidrio.

Recientemente el "Committee on Classification and Nomenclature - Glass Division" de la American Ceramic Society, propuso una definición standard de Durabilidad Química (6): "La durabilidad química del vidrio, es la resistencia (visible y química) de una superficie de vidrio. Es frecuentemente evaluada luego de prolongado ataque atmosférico o estacionamiento, en términos de cambios químicos y físicos en la superficie del vidrio, o de cambios en el contenido de un recipiente".

Se comprende la importancia de esta propiedad, si se tiene en cuenta el vasto campo de aplicaciones que posee el vidrio, que va desde el envasado de productos comestibles y farmacéuticos, hasta la construcción de material de ingeniería, pasando por la preparación de lentes y sistemas ópticos, material de laboratorios, etc.

Según el uso a que se lo destine, varían los requisitos que el vidrio debe cumplir para dar resultados satisfactorios, de modo que las composiciones empleadas para fabricarlo, están regidas en cada caso por la durabilidad química necesaria a los fines requeridos.

En el caso de los envases farmacéuticos, se busca que el vidrio no provoque ningún cambio indeseable en la naturaleza o apariencia de los productos que contiene (7).

Con los adelantos de la Medicina, las soluciones a conservar en ampollas y envases de vidrio, se han tornado cada vez más complejas y sensibles, y los requisitos exigidos a aquellos han debido ser cada vez más estrictos. Han aparecido nuevos solventes, y se presentó también el problema de la esterilización a 100-130° C de las ampollas ya cargadas, por lo que los vidrios deben ser resistentes no sólo a las distintas soluciones, sino al aumento de temperatura.

Knapp (8) en una recopilación de métodos de ensayo para envases de soluciones farmacéuticas, hace notar la importancia que tiene la resistencia del vidrio en el caso particular de soluciones de alcaloides.

Si los alcaloides están bajo la forma de clorhidratos, estos son solubles en agua, mientras que las bases lo son muy poco, e aún no lo son. Los álcalis del vidrio, descomponen los clorhidratos, dejando libres las bases insolubles.

En el caso de soluciones acuosas de alcaloides sensibles a los álcalis (atropina, adrenalina, etc.), los vidrios deben tener un mínimo de álcali, para evitar cristalizaciones, descomposiciones, turbidez, etc.

Las alteraciones en los contenidos hacen el dosaje impreciso para el médico y Weiner (9) ha hecho notar que los álcalis cedidos por el vidrio, tienen mucha influencia en la terapia del sal-

varsán. Así, Tilmans y Mildner (10) tropezaron con serios obstáculos en la preparación de soluciones de ese medicamento, debido a los silicatos alcalinos cedidos por el vidrio.

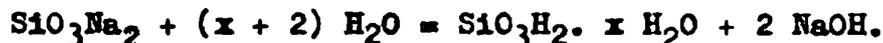
Todos estos inconvenientes se obvian, estudiando para cada caso especial, cual es la composición más adecuada para el vidrio de envases, y efectuando luego ensayos de durabilidad sobre el material, de acuerdo a las condiciones en que va a ser usado.

- NATURALEZA Y CARACTERISTICAS DEL ATAQUE -

La magnitud del ataque de un vidrio por los distintos reactivos, depende de su composición. Un vidrio con alto contenido de SiO_2 y B_2O_3 , es atacado más intensamente por las soluciones alcalinas que por el agua o los ácidos, y la gran mayoría de los vidrios comerciales son menos atacados por los ácidos (excepto el FH), que por el agua pura (2, 4). Por el contrario, los vidrios con bajo contenido de SiO_2 , se atacan más fácilmente por los ácidos. Además, como regla general, puede decirse que los vidrios con alto porcentaje de álcalis, son los que más fácilmente sufren el ataque químico. Respecto del ataque atmosférico, se ha constatado que la humedad ambiente ejerce una influencia muy notable, de acuerdo con Bunsen (11), quien observó que filamentos de vidrio colocados en atmósfera de CO_2 seco no se alteraban, pero sí lo hacían en atmósfera del mismo gas, húmedo.

Como lo ha hecho notar Scholes (1), es incorrecto hablar de "solubilidad del vidrio en el agua", porque el proceso es más complejo que el de una simple solución; en él, hay que aceptar una verdadera difusión y desintegración del material. En primer lugar, se produce una adsorción, que es seguida por la absorción del H_2O por el vidrio, cuya magnitud depende de la tensión del vapor de agua en el medio. El material sufre a continuación una lenta descomposición, que determina la aparición de sustancias no presentes originariamente (12). En el caso más general, de los vidrios silfi-

cico-sódico-cálcicos, el agua extrae el metasilicato de sodio, que es el componente más soluble, y lo hidroliza (13):



Queda, así, una solución que contiene NaOH y ácido silícico coloidal. Según sean las condiciones a que se halla sujeto el vidrio, varía el ataque subsiguiente, ya que en un envase cerrado, el álcali permanecerá en contacto con él, mientras que en el caso de un vidrio de ventanas, el NaOH se elimina por lavado. Si no se produce el lavado inmediato, el NaOH reacciona con el CO₂ del aire y se forma una película blanca de CO₃Na₂. El lavado posterior arrastra el carbonato, dejando solamente una capa de SiO₂ proveniente del SiO₃H₂, y de este modo, el brillo del vidrio queda permanentemente afectado. En el caso de un vidrio que contenga potasio en lugar de sodio, el ataque no se percibe fácilmente, porque el CO₃K₂ formado, es deliquescente, y la superficie se mantiene húmeda y transparente (1).

El ataque prosigue con el tiempo, pero las condiciones son distintas por la influencia de factores como la acción protectora de los productos insolubles de la hidrólisis (SiO₂ y OCa); esta acción puede demostrarse experimentalmente, obteniéndose, al representar gráficamente el álcali extraído en función del tiempo, una curva parabólica. La cantidad de soda extraída, resulta aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo (1).

A veces, el ataque no es sólo superficial, sino que hay una penetración apreciable, pudiendo aparecer manchas notables (13). La acción de los distintos reactivos en todos los casos, depende de la temperatura; a mayor temperatura, mayor ataque. Thuret (14), da como fórmula representativa de este fenómeno: $V = C e^{-\frac{A}{T}}$, donde A y C son constantes características del vidrio y T, la temperatura absoluta. La acción se ve aún aumentada si a la temperatura se suma el efecto de la presión.

Si se hace actuar sobre el vidrio el agua caliente a presión, el ataque es tan enérgico, que las bases alcalinas son completamente eliminadas (3). Tan es así, que Daubrée (3), calentando tubos de vidrio en agua a presión, a 300° C, los descompuso, obteniendo una materia fibrosa, de composición igual a la de la wollastonita (bisilicato de Ca).

El ataque de los vidrios por álcalis (NaOH, CO₃Na₂, etc.), en condiciones similares a las del ataque por el agua, origina una mayor remoción de material, aunque la acción es más o menos paralela; y los vidrios más sensibles a la acción del agua, lo son también a la de los álcalis.

El ataque de las soluciones alcalinas más corrosivas a unos 65° C es muy intenso, y el valor de penetración en el vidrio, oscila alrededor de 0,85 mm. por año, para el CO₃Na₂ al 5%, siendo mayor a mayores temperaturas y concentraciones (15).

Las sales de K, según Tarnopol y Junge (16), actúan más lentamente que las de sodio, y de éstas, el NaOH es más lento que el CO₃Na₂ y que el P₂O₇Na₂, para el tipo de vidrio utilizado por estos autores, quienes hallaron que en general, se cumple la conocida regla de que la velocidad de la reacción se duplica por cada 10° C de aumento de temperatura.

De los ácidos, el SO₄H₂ concentrado, tiene muy poca acción, mientras que los ácidos diluidos, en general, actúan en forma semejante al agua, lo que ha inducido a pensar a Foerster (17) que el ataque se debe a la presencia del agua de las soluciones ácidas. El valor de penetración para los ácidos inorgánicos comunes sería (16) de 2,5 mm. en 100 años, a 65° C.

En una categoría completamente distinta, se encuentra el ataque por el HF (13), que tiene una acción vigorosa sobre los silicatos. Se forma F₄Si gaseoso y varios fluoruros sólidos, y, con el tiempo, el vidrio se destruye completamente. La ecuación representa-

tiva para el silicato de sodio, es:



En cuanto a las soluciones salinas, se ha encontrado, en el caso general de vidrios sódico-cálcicos, que las sales de acción más activa son aquellas cuyo ácido forma con la cal, sales insolubles (3).

La influencia del pH de las soluciones en contacto con el vidrio, en la solubilidad del mismo, ha sido estudiada por Hamilton, Hubbard y Finn (18), para el caso de vidrios para electrodos. Las conclusiones a que llegaron fueron:

- 1° -"La solubilidad aumenta rápidamente para la mayor parte de las "soluciones alcalinas, a medida que crece el pH, por arriba de " 8,5-9".
- 2° -"Hay un débil descenso en la solubilidad cuando el pH cambia "de 8,5 a 2, pero, entre estas concentraciones, la solubilidad "es mucho menor que para alcalinidad sobre pH 8,5".
- 3° -"La solubilidad decrece rápidamente en la zona ácida, más allá "del pH 2".

Estos resultados son importantes, bajo el punto de vista de la construcción de electrodos de vidrio, ya que ha sido demostrado que la solubilidad que el vidrio posee, tiene una marcada influencia en las anomalías del voltaje de aquellos.

Ya hemos citado la influencia que sobre la solubilidad tienen la temperatura, la presión y el pH de las soluciones atacantes. A estos factores debemos agregar la influencia del recocido o templado de los objetos de vidrio, y la de las condiciones de elaboración (en molde o no) de dichos objetos.

En lo que al recocido se refiere, la influencia se ejerce en uno u otro sentido, es decir, aumenta o decrece la solubilidad, según las condiciones en que aquel se realiza. Si se temple el vidrio en hornos en los que los gases de combustión están en contacto con

el material, las superficies del mismo son mejoradas, y la disminución de solubilidad puede ser (19) de alrededor del 20% en ensayos sobre el vidrio reducido a polvo y de mayor magnitud en ensayos efectuados sobre las superficies.

Si por el contrario, el templado se realiza en hornos impermeables a los gases, la solubilidad del vidrio se ve aumentada. Keppeler (20) realizó ensayos en ambas condiciones, utilizando ampollas de vidrio, y obtuvo resultados confirmatorios de estos fenómenos, determinando también que los gases que actúan son: SO_2 , CO_2 y vapor de H_2O . Si el porcentaje de ellos es pequeño no ejercen influencia y sólo actúa el calor, produciendo aumento de solubilidad. La acción de estos gases activos, es semejante a la que produce un lavado con ácido, neutralizando la alcalinidad superficial.

En el caso del templado en ausencia de gases, el calor origina una migración de los iones alcalinos a la superficie, lo que da lugar a una mayor solubilidad. El fenómeno es bien visible en el templado en hornos eléctricos. Esta influencia del calentamiento, ha quedado demostrada por los trabajos de Keppeler y Heckter (21).

La mejora de la superficie del vidrio, independientemente del método que la ha producido, puede ponerse en evidencia por la comparación de las solubilidades de la superficie y del polvo.

Ya se dijo que las condiciones de elaboración influyen en la solubilidad del vidrio. El fenómeno se debe a la velocidad de formación (21), y puede comprobarse que un frasco soplado libremente es más soluble que otro del mismo vidrio, soplado en molde, y en este último caso, la superficie interna del frasco, es más atacable que la externa.

- RELACION ENTRE LA DURABILIDAD QUIMICA Y LA COMPOSICION DEL VIDRIO -

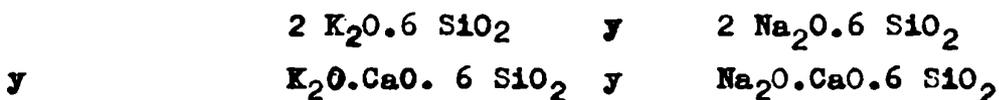
Si una superficie de vidrio se pone en contacto con un líquido, los componentes de ella que son solubles pasan al solvente (22). El álcali, es disuelto por el agua, el Ca y el Ba por el HCl , el OPb por

el NO_3H , etc. De aquí se deduce, que cada vidrio va a ser resistente o no a un determinado reactivo, según cuales sean sus elementos constituyentes.

Peddle (23) es el que más extensamente se ha ocupado de la influencia de los óxidos componentes en la durabilidad del vidrio. También Enes (24) ha realizado ensayos muy completos sobre el mismo tema.

De los trabajos de Heyser, Mylius y Foerster (22), surge la evidencia de que la solubilidad de los vidrios de composiciones comparables decrece de acuerdo con la solubilidad en agua de los óxidos componente, por ejemplo, del vidrio de Ba al de Sr y de éste al de Ca. Evidentemente los álcalis son los que ejercen una influencia más directa sobre la durabilidad.

Efectuando comparaciones entre vidrios de Na y de K, de igual composición molecular, y a igualdad de todos los otros componentes, Mylius y Foerster (25), trabajando con series de vidrios de composiciones entre:



hallaron que los vidrios sódicos son superiores a los de K, en cuanto a su resistencia al ataque por el agua y, al mismo tiempo demostraron que la diferencia de comportamiento entre ambos óxidos disminuye a medida que aumenta el contenido en Ca.

Si la comparación entre Na y K se hace para cantidades iguales en peso de ambos óxidos, los resultados varían fundamentalmente, y se comportan mejor los vidrios de K que los de Na, aunque no hay una diferencia muy grande.

Además, vidrios conteniendo ambos álcalis, son mejores que aquellos conteniendo Na o K solamente. Esto se nota especialmente en los casos de vidrios conteniendo óxido de Pb, en los cuales se determinó que el tipo más estable es aquel que contiene 7 partes de

OK_2 y 3 partes de ONa_2 en peso.

Comparando vidrios de Ca y Mg, no acusan diferencias muy grandes aunque se muestran algo superiores los de Mg respecto al ataque por el agua y los de Ca, si el ataque se hace por álcalis (4). Se ha comprobado, empero, una desventaja del Mg, que es la de favorecer la formación de productos insolubles (escamas); vidrios con muy poco Mg o sin él se comportan mejor que los que tienen mayor cantidad y el grado de escamación es aproximadamente proporcional al contenido de Mg.

Respecto al Ca y Pb, molecularmente comparados, los de Pb son mejores que los de Ca (en vidrios con álcalis por debajo de 15%), pero, comparando respecto a igualdad en peso de ambos óxidos, los de Ca son más durables que los de Pb.

De la comparación de Pb y Ba resultan los primeros menos solubles que los segundos en todos los casos menos en el del ataque por agentes atmosféricos, en que ambos se comportan en igual forma (13). Los de Ba son casi tan buenos como los de Mg (1).

El Al_2O_3 , suministra una gran resistencia frente al agua, los ácidos y los álcalis. No puede usarse, sin embargo, más del 5%, porque aumenta mucho la viscosidad, y se ha encontrado (26) que un contenido de 3,5% de Al_2O_3 , da buena resistencia al ataque de la humedad.

El OZn , también torna a los vidrios más resistentes y su importancia ha sido indicada por Peddle (27).

Ya entre los óxidos de carácter ácido, tenemos el SiO_2 , que, en cantidades elevadas confiere buena durabilidad, aunque puede reemplazársele por algunos óxidos básicos, o, mejor aún por el B_2O_3 .

El B_2O_3 es de gran aplicación en lo que respecta al ataque por el agua, pero hay que agregarlo en cantidades determinadas (aproximadamente 12 moléculas para 100 moléculas de SiO_2 (13)), ya que si se pasa del límite, el efecto no es tan marcado (28). Según Turner, Canwood y English (29), los mejores vidrios con B_2O_3 frente al ataque

con agua a altas temperaturas, son los que contienen de 9-10 moléculas de B_2O_3 por 100 moléculas de SiO_2 . Por el contrario, en el caso de ataque por álcalis, el B_2O_3 comunica menor resistencia. Es muy ventajoso el B_2O_3 en la fabricación de utensilios de laboratorio, por ser reductor del coeficiente de dilatación y por bajar el punto de fusión permitiendo obtener vidrios con más SiO_2 . Vidrios con mucho B_2O_3 o con mucho SiO_2 son muy buenos frente al agua o a las soluciones ácidas, pero se muestran algo susceptibles frente a las soluciones alcalinas.

La durabilidad puede también mejorarse substituyendo SiO_2 por O_2Zr (4) ya que los vidrios al Zr son muy resistentes al H_2O , HCl , CO_3Na_2 • $HONa$.

Turner (30), en un artículo sobre el tema de la durabilidad del vidrio y la composición química da, entre otras, las siguientes indicaciones:

- 1° - Los borosilicatos de Zn y Al, o de Al solo, son los mejores vidrios de laboratorio.
 - 2° - El B_2O_3 hasta 12 moléculas para 100 moléculas de SiO_2 da mayor resistencia al agua, pero por lo general disminuye la resistencia a los álcalis.
 - 3° - El OCa da menor resistencia a los carbonatos alcalinos.
 - 4° - Una gran proporción de álcalis disminuye la resistencia al agua, a los ácidos y a los álcalis. Para un mismo tenor de álcalis, se tiene un vidrio más durable empleando una mezcla de Na y K.
 - 5° - La Al_2O_3 parece un elemento de resistencia.
 - 6° - Los efectos del OZn son variables. Besborodow (31) dice al respecto, que la substitución del OZn por el OCa , hace al vidrio menos resistente a la soda, el agua, fosfato de calcio y aún SO_4H_2 y CO_3Ca .
 - 7° - El OMg sólo debe agregarse en pequeña proporción.
- A pesar del estudio detallado llevado a cabo por numerosos

autores, el efecto de los óxidos constituyentes en la solubilidad del vidrio, por ser muy complejo, sólo puede ser determinado estudiando el sistema completo, como lo hicieron Ippach, Moller y Zschimmer, Berger, Bohmert, etc. Dicho estudio pone en evidencia que el reemplazo de un óxido por otro en diferentes partes de un sistema actúa diferentemente (22).

Ippach (32) estudió los vidrios silíceo-sódico-cálcicos, empleando el método de Keppeler (33) y representó gráficamente el conjunto de sus resultados, trazando en el sistema de coordenadas triangulares $SiO_2-O Na_2-O Ca$, las curvas de igual alterabilidad, llamadas "isohidrolitas" o simplemente "isolytas".

Hodkin y Cousen (13), afirman que en los sódico-cálcicos y potásico-plúmbicos, que son los más comunmente empleados para uso ordinario, hay una relación definida en la cual los óxidos se hallan en las relaciones óptimas para dar el máximo de durabilidad.

Benrath halló que las composiciones que están entre las fórmulas: $(Si_3O_7Na_2+Si_3O_7Ca)$ y $(5Si_3O_7Na_2+7Si_3O_7Ca)$ dan las formas más estables y, en ellas el K puede reemplazar al Na y el Pb al Ca. Poniendo las fórmulas en función de los óxidos, e indicando por R'_2O los óxidos alcalinos, y por $R''O$ los dibásicos, se tiene: $(6SiO_2, R'_2O, R''O)$ y $(6SiO_2, \frac{5}{6}R'_2O, \frac{7}{6}R''O)$. Esta fórmula se basa en la "relación trisilicato" (una molécula de base a tres moléculas de ácido).

Weber (34) sugirió que cuando

$$\frac{R'_2O}{R''O} < 1 \quad \text{el N}^\circ \text{ moléc. ác. puede ser } > 3$$

y si
$$\frac{R'_2O}{R''O} > 1 \quad \text{el N}^\circ \text{ moléc. ác. debe ser } < 3$$

Tscheuschner (35), ha ido más lejos, y afirma que si la fórmula

es:



la acidez para vidrios realmente ^{estables} está dada por la ecuación:

$$z = \left(3 \frac{x^2}{y} + y \right)$$

y haciendo que "y" sea igual a la unidad:

$$z = 3(x^2 + 1) \quad (A)$$

Koerner (36), basándose en sus teorías de que los vidrios con Ca y K requieren mayor cantidad de SiO₂ para ser resistentes, modifica esta fórmula en la siguiente forma:

a) si todo el álcali es K, (A) queda:

$$z = 4(x^2 + 1)$$

b) si hay Na y K, la modificación varía según predomine uno u otro.

1°) Si hay exceso de OK₂:

$$z = \left(4 - \frac{xK}{x} \right) \cdot (x^2 + 1)$$

2°) Si hay exceso de ONa₂:

$$z = \left(4 - \frac{xNa}{x} \right) \cdot (x^2 + 1)$$

donde:

$x_K =$ N° de moléculas de OK₂

$x_{Na} =$ " " " " ONa₂

Como en la práctica interesan mucho las condiciones de trabajo y el manejo del vidrio, no puede, en general reproducirse en forma estricta una fórmula determinada, sino que, en cada caso, atendiendo al uso que se va a dar al vidrio, se procede a modificar alguna de las fórmulas básicas.

- ECUACIONES REPRESENTATIVAS DEL ATAQUE QUIMICO DE LOS VIDRIOS -

Lyle (37) ha estudiado la durabilidad del vidrio, tratando de dar una solución matemática al problema del ensayo, sobre todo en lo que se refiere a la búsqueda de métodos cuya realización permita obtener datos que den una idea de la forma en que se comportará el

vidrio durante su uso, y ha llegado a una ecuación, desarrollando matemáticamente los resultados publicados por diversos investigadores. Dicha ecuación, que representa el efecto del tiempo y la temperatura en el ataque químico de los vidrios por el agua, es la siguiente

$$a \log.N = \log.\theta - \frac{b}{T} + c \quad (B)$$

$$\text{donde: } \left\{ \begin{array}{l} N = \text{ataque (mg HONa/lt de contenido)} \\ \theta = \text{tiempo (horas)} \\ T = \text{temperatura absoluta (}^\circ\text{K)} \\ a, b, c = \text{constantes experimentalmente determinadas} \end{array} \right.$$

Se halló que b es universal e independiente de la composición del vidrio y del tamaño y forma de la muestra ensayada. Su valor hallado en los ensayos de vidrio ordinario, es 5080.

Esta ecuación (B), puede simplificarse escribiéndola como una función del tiempo y la temperatura, en cuyo caso toma la forma:

$$\log.\theta = \frac{b}{T} - c = \frac{5080}{T} - c \quad (\text{para la "unidad de ataque" } [N=1])$$

En la práctica esta forma de la ecuación es más útil, porque permite calcular la forma en que deben realizarse los ensayos, para simular las condiciones específicas de servicio, y su exactitud ha sido probada aplicándola a los datos tomados de la literatura.

Como ejemplo, Lyle calcula la temperatura necesaria en un ensayo de una hora, para simular el ataque químico por el agua a 30° C en un año. El resultado es de 135° C. Realizando el ensayo de durabilidad en estas condiciones de tiempo (1h.) y temperatura (135° C), se encontrará cuanto álcali liberado puede esperarse hallar luego de 1 año a 30° C.

Como el uso de la ecuación utilizando logaritmos y temperaturas absolutas es algo engorroso, Merrill (38) ha construido un nomograma para facilitar los cálculos, que consta de tres escalas para tiempo, temperatura y ataque, un "grill" para los valores de las a y c de

la ecuación y una línea de referencia. Su uso es muy sencillo y los resultados satisfactorios.

Geffken (39) ha dado las ecuaciones representativas del ataque del vidrio por los ácidos, extendiendo luego sus explicaciones para el caso de los álcalis y el agua. Según dicho autor, al introducir una lámina de vidrio en una solución ácida con una velocidad uniforme, se obtiene un sistema de bandas de interferencia, que por aplicación de luz de vapor de mercurio se torna muy visible, y puede fotografiarse. Puede estimarse así con certeza la posición del máximo de interferencia, lo cual da una medida del espesor de la capa atacada.

Aún más simple resulta apreciar directamente el espesor de la capa atacada utilizando el interferómetro de Haber-Lowe, pudiendo irse haciendo, así, las mediciones progresivas.

En cualquiera de estas formas, la dependencia entre el ataque y el tiempo puede establecerse en forma matemática.

Según Thuret (14), la influencia de la duración del ataque con H_2O , puede representarse por la fórmula:

$$p^2 = 2 A t, \text{ donde : } \left\{ \begin{array}{l} p = \text{peso de sustancia disuelta en} \\ \text{el tiempo } t \\ A = \text{constante específica que caracte-} \\ \text{teriza la resistencia química} \\ \text{del vidrio} \end{array} \right.$$

Hace notar el autor que esta ley, que demuestra que la velocidad del ataque decrece con el tiempo, sólo es válida para vidrios en estado original, es decir, sin ningún tratamiento previo al ataque.

Si luego de realizado un ensayo, se representa en un gráfico la cantidad de vidrio disuelta en distintos tiempos, resulta una parábola, lo cual está de acuerdo con la ley antes citada.

La ley del tiempo para el ataque ácido (39), puede expresarse

por la ecuación:

$$x = \frac{K}{B} \log. [(Bt+1)B], \text{ donde: } \begin{cases} \underline{x} = \text{espesor de vidrio destruido} \\ \underline{t} = \text{tiempo} \\ \underline{K} \text{ y } \underline{B} = \text{constantes} \end{cases}$$

Durante el ataque de los álcalis la relación es muy sencilla; como en este caso no va quedando ácido silícico libre (como ocurre para el ataque por ácido o agua), la velocidad de la alteración es constante en el transcurso del tiempo.

— oOo —

PRIMEROS TRABAJOS SOBRE EL ATAQUE

QUIMICO DEL VIDRIO

Las primeras experiencias hechas sobre el ataque del vidrio, se remontan a muchos años atrás. Químicos como Lavoisier, Scheele, Davy, Berzelius, Dumas y Stas, observaron que los precipitados que obtenían en recipientes de vidrio, poseían siempre sílice, y que, si utilizaban ácidos, aparecían sales extrañas a los líquidos de trabajo. Ellos fueron los primeros en demostrar que estas anomalías se debían al ataque del vidrio por los distintos reactivos, y aún por el agua.

Lavoisier y Scheele, estudiaron los fenómenos que se producían al hacer hervir agua en un recipiente de vidrio, durante largo tiempo, observando que el vidrio se alteraba formándose a la vez en el seno del líquido una materia terrosa, y que, contra la opinión generalizada entonces de que lo que ocurría era una transformación del agua en tierra (40), no había tal, sino un ataque del vidrio.

Scheele en el prefacio de su libro "Traité Chimique de l'air et du feu", afirma lo dicho anteriormente, y lo corrobora con sus propias experiencias descritas detalladamente. Este investigador hizo hervir agua en un matraz pequeño, de cuello muy largo durante 12 días y 12 noches y fué anotando las variaciones que observaba en el agua: a los 2 días tenía aspecto blanquecino, a los 6 días estaba lechosa y, a los 12 días, parecía espesa. Transcurrido este tiempo, enfrió el matraz y dejó decantar otros 2 días, separando luego el líquido del sólido y realizando sobre cada uno de ellos diversos ensayos. Encontró así que el líquido, al ser tratado con sales de amonio cedía álcali volátil, coagulaba al agregarle SO_4H_2 , precipitaba soluciones metálicas, verdaba el "licor de violeta",

y se ponía gelatinoso al aire libre. A su vez el sólido, que era blanco y liviano, mezclado con un poco de cal, se comportaba como la "tierra vitrificable".

Rompiendo el matraz, y secándolo, notó que el vidrio en la parte interior estaba mate y sin brillo hasta la altura a que había llegado el agua. Todos estos resultados hicieron que Scheele no pudiera ya dudar de la verdad absoluta de sus afirmaciones: El agua en larga ebullición descompone el vidrio.

Lavoisier, a su vez, realizó sus experiencias haciendo hervir agua en un recipiente especial de vidrio, durante 101 días, llegando a dos conclusiones: 1°) La naturaleza del agua no es alterada por la destilación, y 2°) El vidrio es soluble en agua. Este experimentador comprobó la pérdida de peso del recipiente de vidrio durante la experiencia.

Pero este hecho tan importante (al que Lavoisier y Scheele dieron la significación debida), fué dejado completamente de lado durante mucho tiempo.

En 1811, mientras estudiaba las materias colorantes del campeche, Chevreul halló que al evaporar agua en una retorta de vidrio, obtenía un residuo que tratado con SO_4H_2 y evaporado a sequedad, daba un polvo blanco de propiedades semejantes a las de la sílice. También pudo comprobar la alteración en vidrios a base de Pb.

El primer pedido de vidrio resistente a los agentes químicos, fué hecho por Stas para la determinación de los pesos atómicos, pues encontraba los mismos inconvenientes que habían anotado los investigadores antes citados.

Para terminar, diremos que Le Chatelier observó que algunas ampollas existentes en el laboratorio de Thénard, de una edad de 50 años, se exfoliaban por la sola acción del calor, y Nicolardot, en su libro "Les Verres d'Optique", recuerda las experiencias hechas por de Luynes sobre un vidrio de vitrina antiguo, que mirado bajo un cierto ángulo, presentaba estrías muy regularmente orienta-

das. Por el calor, se levantaban escamas superficiales, las que tenían mayor porcentaje de SiO_2 que el resto del vidrio.

— oOo —

MÉTODOS

Los métodos para determinar el ataque químico del vidrio, son muy numerosos y diversos, pero, pueden dividirse en dos grandes grupos: ensayos sobre la superficie del vidrio, o sea sobre recipientes enteros, y ensayos sobre el vidrio molido, teniendo ambos sus ventajas y sus inconvenientes.

En el caso de utilización de recipientes enteros el vidrio se prueba en condiciones más reales, es decir, en forma más semejante a la de su uso. Además, los métodos son simples y no se requieren aparatos complicados. Pero, ofrecen varios inconvenientes; en primer lugar, la necesidad de conocer la superficie interior del envase para referir el ataque a la unidad de superficie, ya que no todos los recipientes tienen igual forma y tamaño y tampoco hay una relación constante entre superficie y volumen. Bruckhausen (41) estableció que ampollas grandes cedían menos álcali por unidad de capacidad que otras más pequeñas. Además las ampollas muy pequeñas dan valores a veces más bajos que el error posible del método. Otro factor en contra, es la influencia del templado que varía la calidad de las superficies internas a ensayar, y, también ocasionan variaciones, las "cuerdas" y estrías del vidrio.

En los métodos sobre vidrio en polvo, no existen estos inconvenientes de superficie y volumen y hay gran concordancia de resultados en los ensayos por duplicado. Además, como hay mayor superficie, el álcali cedido es mayor, y hay por consiguiente, mayor sensibilidad. Pero tienen en contra el hecho de ser algo más complicados que los ensayos sobre recipientes enteros, porque hay que cumplir con una serie de especificaciones para poder trabajar en condiciones siempre iguales. Por ejemplo, el tamaño de los granos de vidrio debe ser

bien determinado, debe eliminarse además el polvillo adherido a ellos y los frascos de trabajo deben ser ensayados previamente para verificar su neutralidad.

Antes de detallar los métodos más conocidos, haremos algunas consideraciones generales sobre los ensayos y las condiciones en que deben realizarse.

En todos los casos, se trata de reproducir las condiciones de servicio del vidrio, porque lo que interesa es saber como se van a comportar los objetos durante su uso. Pero, en la práctica, estos métodos resultan demasiado largos, sobre todo cuando se trata de ver, por ejemplo, el efecto de la acción del tiempo y los agentes atmosféricos sobre los vidrios, o las consecuencias que derivan del largo estacionamiento de los contenidos en los envases de dicho material.

Por estas razones, se procede a buscar la forma de intensificar los procesos de ataque, ya sea usando reactivos más enérgicos, temperaturas y presiones elevadas, o bien reduciendo el vidrio a polvo, para así aumentar la superficie de ataque, y poder tener en poco tiempo una idea, lo más aproximada posible, del comportamiento del vidrio en su uso real.

Como ya hemos dicho anteriormente, no existe un método universal que pueda aplicarse a todos los vidrios, sino que deben tenerse en cuenta en cada caso las condiciones específicas de uso.

Sobre los líquidos de ataque, no hay muchas diferencias, pues tanto en el caso de ensayos sobre objetos enteros, como en los métodos que utilizan el vidrio pulverizado, se limitan al H_2O y a soluciones ácidas o alcalinas de concentraciones diversas, aunque a veces también se recurre al empleo de sales de alcaloides, e se emplean los agentes de ataque en forma de vapores.

En donde aparecen las diferencias es en lo que se refiere a la forma de apreciación del ataque y la expresión de los resultados.

En los métodos en que se trabaja sobre los objetos enteros, la apreciación del ataque sufrido por el vidrio se puede hacer:

- a) por valoración de la alcalinidad del líquido de ataque por métodos diversos (titulación, determinación colorimétrica, potenciométrica, etc.).
- b) por verificación de la pérdida de peso experimentada por el recipiente. Se ha objetado este método (que es de los menos aconsejables) porque puede quedar humedad adsorbida originando aumentos de peso y tornando erróneos los resultados.
- c) por pesada del residuo de evaporación del líquido atacante, residuo que luego puede analizarse.

Puede resultar también de interés observar al microscopio la parte atacada, para formarse así una idea de la resistencia del vidrio (42). Investigadores como Canwood, Clarke, Muirhead y Turner, han utilizado este método cualitativo como ensayo de orientación (43).

Cuando se mide el ataque sobre el vidrio pulverizado, se recurre siempre a la valoración del álcali liberado.

Respecto al álcali, hay que diferenciar entre "alcalinidad libre" y "alcalinidad total" (13). La primera, que se determina utilizando como indicador la fenolftaleína, está dada por el HONa, la segunda, apreciable titulado con metil orange, incluye además del HONa, al CO_3Na_2 , SiO_3Na_2 , etc., y es la que hay que tener en cuenta.

Se ha intentado establecer relaciones entre el álcali libre y la alcalinidad total, pero no ha sido posible hallar una dependencia precisa entre ambos datos.

- FACTORES QUE HAY QUE CUIDAR EN LOS ENSAYOS -

El H₂O destilada debe ser pura y neutralizada al rojo de metilo. Suele utilizarse H₂O destilada hervida en un recipiente "Pyrex" (para eliminar el CO₂), que se prepara en el momento, o bien se conserva en recipientes de vidrio neutro, con protección contra el CO₂ del aire.

La influencia de las impurezas del H₂O destilada en las determinaciones de alcalinidad fué estudiada por Herman y Segrain (44), quienes pudieron comprobar que la adición al H₂O de ensayo, de pequeñas

cantidades de Cu, hacia que la cantidad de materia alcalina cedida por el vidrio disminuyera.

Owens y Emanuel (45) también comprobaron la importancia de estos factores, para los casos especiales del Cu y el Fe. Estos autores recomiendan el uso de agua bidestilada en un alambique de "Pyrex", a cuya caldera se le agrega una pequeña cantidad de PO_4H_3 .

Respecto a la influencia de la temperatura y el tiempo de ataque, Herman y Sagram (44) afirman que el primero de estos factores es el que tiene mayor influencia en la cantidad de álcali removido del vidrio.

La cantidad de materia disuelta, no es proporcional al tiempo (19). Resulta muy ilustrativo al respecto, un ensayo realizado por Gehlhoff y Schmidt (46) sobre un vidrio de Turingia, que fué sometido a la acción del agua destilada a $100^\circ C$ durante 12 hs., verificándose la cantidad y la composición de la materia disuelta cada 3 hs.

La composición del vidrio era:

SiO_2	71,4%
Al_2O_3	2,9%
ONa_2	12,5%
OK_2	7,6%
OCa	5,6%

y los resultados que obtuvieron fueron:

Tiempo	Mat. dis. (1)	Compos. de la materia disuelta				
		SiO_2	Al_2O_3	ONa_2	OK_2	OCa
3 hs.	62,3	18,4	-	61,6	20,0	-
6 hs.	81,9	22,8	-	55,5	21,6	trazas
9 hs.	95,8	0,3	0,3	54,6	19,6	0,5
12 hs.	100,0	2,4	2,4	43,6	15,7	2,0

(1) expresada en % de la cantidad total disuelta en 12 hs.

En los ensayos sobre recipientes enteros, deben especificarse:
a) las condiciones de lavado de modo que sean standard (45), b) debe

calcularse con exactitud la superficie interior; c) se debe tener en cuenta el volumen de agua (u otro líquido) empleado en el ataque, pues además de las diferencias que ocasiona la exposición de superficies distintas al agua y al vapor, existen las ocasionadas por el volumen empleado en sí. Se halló que a mayor volumen empleado hay menor concentración de álcali en el líquido extraído, pero en mayor la cantidad total de álcali extraído, y mayor también la cantidad extraída por unidad de superficie.

En el caso de ensayos sobre el polvo, interesa sobre todo la especificación lo más estricta posible del tamaño de los granos del vidrio a emplear. Es necesario fijar límites mínimos y máximos de tamaño de grano, para lo cual se deben utilizar dos tamices, de modo que el vidrio pase por uno y sea retenido por el otro.

Hay autores (47) que recomiendan especificar aún la operación de molido del vidrio, utilizando un aparato de impacto constante, moliendo siempre la misma cantidad de vidrio, dando el mismo número de impactos en todos los casos y realizando el mismo número de ciclos de trituración. Morey (4) da extensamente detalladas todas estas condiciones.

Los recipientes en que se efectúen los ensayos deben ser absolutamente neutros, verificándose esto por medio de ensayos en blanco. Se emplea generalmente material de vidrio Pyrex o Jena, y resulta también muy adecuado el uso de una pequeña bolsita de Pt de malla muy fina para contener el polvo (48).

Uno de los factores que deben tenerse en cuenta al realizar los ensayos tanto sobre el polvo como sobre recipientes enteros, es la elección del indicador a emplear en la valoración del álcali. Hamilton, Hubbard y Finn (49) realizaron un estudio sobre el comportamiento de varios indicadores, llegando al mismo tiempo a comprobar que los resultados son más exactos cuando las titulaciones se hacen por retorno que cuando se usa la titulación directa. Los indicadores que

ensayaron fueron: fenolftaleína, azul de bromotimol, rojo de fenol, rojo de metilo, rojo de clorofenol, paranitrofenol y naranja de metilo. Los resultados hallados probaron que los mejores eran el azul de bromotimol y el rojo de fenol y los menos recomendables la fenolftaleína y el metil orange.

Según Bodendorf (50), la fenolftaleína no es recomendable sobre todo en el caso especial de concentraciones de álcali bajas, ya que el pasaje de la forma lactoide a la quinoide se produce sólo para altas concentraciones de iones HO^- y además el CO_2 del aire por ser más fuerte que la fenolftaleína, forma bicarbonatos alcalinos contra los cuales dicho indicador no reacciona bien. Por todo esto no se usa para el ensayo de ampollas.

En los ensayos que utilizan como soluciones reactivas los alcaloides, hay que considerar que no todos tienen la sensibilidad necesaria. Así, por ejemplo, Vintilescu, Jonescu y Kyzik (51) hallaron que el clorhidrato de morfina no es apropiado porque su color decrece por la acción del O_2 del aire (se forma clorhidrato de oximorfina). El nitrato de estriquina, sólo es sensible en pequeño grado, y la solución de sublimado requiere que el pH sea por lo menos de 8,2.

MÉTODOS MÁS COMUNES

- ENSAYOS SOBRE EL POLVO -

Faraday (52) demostró que el ataque del agua era mayor utilizando el vidrio en polvo que atacando con agua en las mismas condiciones sobre el vidrio entero, viéndose corroboradas estas afirmaciones por los trabajos de Pelouse (53).

Peddle realizó ensayos sobre 100 gr. de vidrio en polvo pasado por el tamiz de 160 mallas, hervidos con agua durante una hora, obteniendo valores de durabilidad concordantes con los resultados del ataque atmosférico en aire húmedo durante 48 hs., y durante 1 hora en atmósfera ordinaria (13). Esta concordancia de datos puede verse en el siguiente cuadro publicado por el mismo Peddle (54) para el caso de vidrios Jena.

Tipo de vidrio	Número de Schott	Orden de ataque en el uso real	Clasif. de Schott	Mg. SO_4H_2 por 100 gr. de vidrio
"Flint" con poco Ba	0 463	1	h ₁	159
"Crown" de borosilicato	0 144	2	h ₂	362
" " silicato	0 337	3	h ₃	580
" " "	0 203	4	h ₄	729
" " "	0 381	5	h ₅	899

Según el método standard de la "Deutsche Glastechnische Gesellschaft" (2), si se toman 10 gramos de polvo de vidrio de tamaño de grano entre 0,30 y 0,49 mm., se elimina el polvillo lavando con alcohol, y se digieren con H_2O destilada hirviendo durante 5 horas en un baño de Cl_2Ca al 30% (un condensador a reflujo previene las pérdidas de agua), evaporando luego el H_2O de extracción, y pesando el residuo, se tiene el peso de vidrio disuelto, lo cual da una idea acerca del probable comportamiento del vidrio frente a los agentes atmosféricos.

La clasificación de acuerdo a la cantidad de vidrio disuelta, abarca cinco clases (19):

- 1) vidrios muy resistentes _____ 0-10 mg. materia disuelta
- 2) " resistentes _____ 10-15 " " "
- 3) " duros _____ 15-25 " " "
- 4) " tiernos _____ 25-50 " " "
- 5) " de mala calidad _____ más de 50 mg. materia disuelta.

H. Ritter (55) cita un método de Fisher y Tepohl que consiste en tomar 2 gr. de polvo de vidrio de tamaño de grano entre 0,45 y 0,30 mm., levigar para eliminar el polvillo y calentar en un balón de 50ml., con H_2O destilada durante 1 hora en baño maría hirviendo. Se titula luego el álcali que pasa en solución.

Cornille (56) da dos ensayos sencillos aplicables al caso de vidrios ordinarios. Consisten en moler el polvo, tamizando luego, y utilizando los granos que pasan entre los tamices 30 y 50 (granos entre 0,550 - 0,325 m/m.). Este polvo se trata en una cápsula de Ni o Pt, o en un recipiente de vidrio que se sabe que es neutro, con 150 ml. de H₂O destilada, y se calienta a ebullición durante 15 minutos (o más, según los casos, utilizándose entonces un refrigerante para recuperar el H₂O que se va evaporando). Se titula con ácido N/10 en presencia de fenolftaleína, o ácido N/100 en presencia de metil orange. Se pueden hacer también las titulaciones empleando soluciones N/1000, y eritrosina o iodo eosina (en soluciones etéreas) como indicador, aunque son estos, ensayos muy delicados, que requieren un gran número de precauciones en su ejecución, y una verificación escrupulosa de la pureza de los reactivos. La base del método la constituye el hecho de que mientras la eritrosina y la iodo eosina son insolubles en H₂O y solubles en éter, las sales alcalinas correspondientes son insolubles en éter y solubles en H₂O.

Ritter encuentra también aconsejable el atacar en frío, extendiendo entonces la duración del ensayo a 12 - 24 - o'36 horas.

Thomas (57) recopiló las diferentes condiciones de trabajo especificadas por varios investigadores, y las reunió en una tabla (4).

Autor	Durao. del calent. (horas)	Cantidad de polvo de vidrio (a)	Tamaño del grano (mm.)	Relac. de las medidas del grano	Volumen de H ₂ O (cc.) (b)	Temperatura (°C) (c)
Mylius	5	20 gr. (d:2,584)	0,57-0,73	1:1,28	70	ebull.
Keppeler	5	" "	0,62-0,73	1:1,18	70	"
Peddle	1	5 gr.	< ca 0,08	1: ∞	100	80
Turner	1	" "	0,5-0,8	1:1,6	250	ebull.
Turner	1	10 "	0,5-0,8	1:16	500	"
Keppeler e Ippach	5	20 " (d:2,584)	0,116-0,19	1:1,76	100	"
Fisher y Tepohl	3	1 cc.	0,15-0,30	1:2	50	80
Enas	7	18 gr. (d:2,54)	0,5-1,0	1:2	100	100
D.G.G.	5	10 gr. (d:2,5)	0,3-0,49	1:1,63	100	100
Método Americano N° 1	4	10 gr. (d:2,5)	0,30-0,49	1:1,63	50	90

- (a) cuando se da la densidad del vidrio, el peso de la muestra se cambia proporcionalmente para vidrios de diferente densidad.
- (b) en todos los métodos se emplea H₂O, menos en el método americano N° 1 en que se usa SO₄H₂ N/50.
- (c) cuando se anota "ebullición", se entiende baño de agua hirviendo libremente, y "100" requiere el uso de un baño de sal.

Uno de los métodos más importantes y recientes del análisis del vidrio en forma de polvo, es el "Método Tentativa N° 1" de la Glass Division (American Ceramic Society), cuyo autor es Burch (58).

El vidrio se muele en un mortero de acero de cavidad de 2 pulgadas y fondo plano, golpeando con un martillo sobre la mano del mortero cuya cabeza es también plana. Se tamiza de modo que pase por una criba de 40 mallas/pulgada, y sea retenido por otra de 50 mallas/pulgada. Se someten los granos a la acción de un imán para eliminar el Fe, y se lavan con alcohol 95%, secándose luego a 110-120 ° C. (para detalles de este tamizado y lavado, ver Mowrey (4)). Se pesan 10 gr. para un vidrio de d:2,5, o cantidad equivalente para otra densidad, y se colocan en un Erlenmeyer Pyrex de 200 ml.; se agregan 50 ml. de SO_4H_2 N/50, se cierra el frasco con un tapón de goma provisto de un orificio, y se calienta en un termóstato a 90° C. (+0°5) durante 4 horas. Se enfría rápidamente y se titula con HONa N/50 en presencia de rojo de fenol, azul de bromofenol u otro indicador no sensible al CO_2 . Se tiene, así, el volumen de ácido remanente, lo que, conocida la cantidad de ácido agregada, permite calcular el ácido que fué neutralizado por el álcali del vidrio. Se expresan los resultados en por ciento de ONa_2 . Para botellas ordinarias el valor es 0,07% ONa_2 , aproximadamente, y para vidrios planos 0,03% (59).

Doran (7) estudió la posibilidad de determinar el álcali extraído en este método por determinaciones del pH del líquido, en vez de realizar las titulaciones, ya que estas resultan algo inciertas por la alta dilución y la dificultad en determinar exactamente el viraje del indicador empleado.

El método consiste en lo siguiente: una vez realizado el ataque como de costumbre, se toma una pequeña porción del líquido, se lleva a la célula de un medidor de pH Beckmann, y se hace la determinación. Se determina luego el pH del ácido N/50 empleado en el ataque, y por diferencia entre ambos valores, se tiene el cambio de pH originado por el álcali y de él, la concentración en ONa_2 , y su por ciento.

Por este método pueden determinarse valores ^{de} ONa_2 del orden de 0,04% con una seguridad de aproximadamente 0,001%. Además de la ventaja de la rapidez, este método es interesante porque permite hacer digestiones y determinaciones sucesivas sobre la misma muestra, con sólo volver el líquido al frasco de ataque, una vez medido.

Knapp (8) en un artículo en el que se ocupa de resistencia química de ampollas, detalla los "test" adoptados por las Farmacopeas de varios países como ensayos standard.

- FARMACOPEA BRITANICA -

Método para el vidrio triturado.- El vidrio a ensayar, se desmenuza y tamiza, utilizándose para el análisis las partículas que pasan a través de un tamiz N° 25 y son retenidas por uno N° 36. Se toma 0,5 gr. de este polvo de vidrio, se lava en un Erlenmeyer de 250 ml. con alcohol 95% para eliminar el polvo adherido a las partículas y se seca a 110° C. Se le agregan 100 ml. de una "solución testigo" recientemente preparada, formada por:

100 ml. de H₂O

0,4 " " HCl N/100

0,4 " " solución fuerte de Rejo de Metilo

Se adapta a la boca del frasco un condensador a reflujo, y se coloca en un baño de agua hirviendo (el nivel del baño debe ser superior al del frasco), dejando en estas condiciones durante 1/2 hora.

El vidrio pasa la prueba si al cabo de este tiempo no ha variado el color de la solución virando del rosa al amarillo neto (como el que se obtiene añadiendo 0,1 ml. de HONa N/10 a 10 ml. de la solución testigo).

- FARMACOPEA ALEMANA (VI Edición, 2-7-1931) -

Las ampollas molidas se tamizan por una criba N° 5 (aproximadamente 0,3 mm.), se pesan 0,5 gr. del polvo grueso y se llevan

a un frasco de vidrio Jena (previamente hervido con H_2O destilada) donde se liberan de los últimos restos de polvillo, por lavado con H_2O destilada o alcohol. Se trata el vidrio con 100 ml. de H_2O destilada conteniendo 0,4 ml. de HCl N/100 y 1-2 gotas de solución de Rojo de Metilo y se hace hervir 1/2 hora. El rojo de la solución, al cabo de este tiempo no debe haber desaparecido.

- FARMACOEPA BELGA -

Se colocan 5 gr. de vidrio de ampollas groseramente triturado, en un frasco de vidrio resistente, y se cubren con una solución constituida por:

100 ml. de H_2O destilada

0,5 " " HCl N/100

2 gotas de Rojo de Metilo.

Se calienta el frasco en agua hirviendo durante 1 hora y al cabo de este tiempo el color rojo no debe haber cambiado.

- ENSAYOS SOBRE LA SUPERFICIE DEL VIDRIO -

Métodos por calentamiento a Presión atmosférica y ataque por agua.

Uno de los ensayos más sencillos, consiste en llenar los recipientes a ensayar y alguno empleado como testigo, con agua con algunas gotas de fenolftaleína, y, luego de sellarlos, calentarlos 1 hora a $80^\circ C$. La intensidad de la coloración roja y su comparación con el color del testigo, permiten formarse una idea de la resistencia relativa del vidrio a la hidrólisis (55).

Cornille (56) aconseja llenar los recipientes con agua destilada neutra y, según el caso, mantenerlos en esas condiciones durante varios días a la temperatura ambiente, o varias horas a una temperatura determinada. La apreciación del álcali extraído la hace por titulación con H_2SO_4 ó HCl N/100 en presencia de solución de Rojo de Metilo. Esta solución de indicador debe ser (según dicho autor) de composición bien definida:

0,04 gr. de Rojo de Metilo

50 ml. de alcohol 95°;

una vez disuelto se agrega 1,5 ml. de solución N/20 de Soda Cáustica y se completa a 100 ml. con agua destilada neutra. De esta solución se usan 0,4 ml. para 100 ml. de líquido a titular.

Mylius (19) realizó el ensayo empleando tubos cerrados, de 20-25 cm. de largo por 1-2 cm. de diámetro, o pequeños balones, que llenó con H₂O destilada y calentó a 80° c. (en baño) durante 3 horas. El álcali disuelto fué dosado por titulación con HCl N/100 y Rojo de Metilo como indicador, expresándose los datos en mg. de soda por 100 cm.² de superficie.

La clasificación que este autor da en base a los datos obtenidos por este método es la siguiente:

I) Vidrios muy resistentes	0 - 15 milés. de mg. por 100 cm. ²
II) " resistentes	15 - 45 " " " " " "
III) " duros	45 - 150 " " " " " "
IV) " tiernos	150 - 600 " " " " " "
V) " de mala calidad	más de 600 " " " " " "

Keppeler (60) realizó un método que deriva del anterior. Construyó una cuba en forma de paralelepípedo, aplicando 2 hojas de vidrio de 12 por 15 cm. sobre una banda de caucho en forma de U y sosteniéndolas convenientemente; llenó esta cuba con H₂O destilada y la mantuvo en un termóstato a 80° C., evitando la evaporación por medio de una capa de parafina extendida sobre la superficie del baño. El álcali lo dosó sobre 50 ml., con H₂SO₄ N/100 empleando como indicador el Rojo de Metilo. Los resultados son expresados en cantidad de álcali disuelto por dm.² de superficie de las hojas de vidrio.

El método que la Society of Glass Technology (61) ha adoptado como standard para ensayar la durabilidad química de botellas, es como sigue: 6 botellas bien lavadas (que han sido previamente calen-

tadas con H_2O destilada), se llenan hasta el comienzo del cuello con H_2O destilada hirviendo, libre de CO_2 y se cierran con una cápsula de Cu. Se colocan luego en un baño de vapor a presión atmosférica y se calientan durante 5 horas y al cabo de este tiempo se trasladan los contenidos a igual número de Erlenmeyer neutros, se les agrega una cantidad medida de H_2SO_4 y se hierven durante 15 minutos. Se titula el ácido remanente y se expresa el H_2SO_4 gastado en mg. de ONa_2 . En las botellas medicinales de 4 oz. no deben disolverse más de 5 mg. de ONa_2 .

Liebmann y Rosenblat (62) han desarrollado un método aplicable especialmente al caso de botellas en las que se van a almacenar bebidas alcohólicas. Las botellas se lavan 2 veces con H_2O caliente, 2 veces con agua destilada, y una con el líquido de ataque, secando entre cada lavado. Se llenan con el líquido de ataque, que puede ser H_2O destilada libre de CO_2 , alcohol neutro 45% (en volumen), e gin 45% (en volumen), dejando un espacio libre arriba (50 ml. para frascos de 16 oz.) y se tapan con un corcho recubierto con hojas de aluminio y una tapa de rosca que torna este cierre hermético. Se colocan en un baño de agua (de diseño especial) que se encuentra a $70^\circ C$, se calienta hasta $90^\circ C$ en 50-75 minutos, y, a esta temperatura se mantiene 24 horas. Se enfría rápidamente el baño a $71^\circ C$, se sacan las botellas y se destapan, enfriándose a $25^\circ C$ (en el baño anterior, llevado a esa temperatura). Una vez hecho esto se agitan los contenidos y se sacan 250 ml. para titular, en el caso del ataque por H_2O , pero, si es una solución alcohólica, a los 250 ml. se les agregan 25 ml. de SO_4H_2 N/100 y se destila el alcohol. Se calienta luego a ebullición, y se titula con $HONa$ N/100 en presencia de azul de bromotimol (solución al 0,04%).

El álcali extraído se expresa en mg. $HONa$ /litro.

Herman y Shay (63) estudiaron los efectos del almacenaje sobre diversas bebidas alcohólicas, y realizaron estudios espectrográficos de los líquidos luego del estacionamiento, pudiendo determinar

diversos grados de contaminación metálica por comparación con fotografías de los mismos líquidos almacenados en vidrios Pyrex. Las contaminaciones eran de SiO_2 disuelta, Mg, y Al.

Diversos países emplean el ataque de los vidrios por calentamiento a presión atmosférica, para ensayar las ampollas destinadas a usos medicinales(8).

- FORMULARIO NACIONAL DE LOS E.E.U.U.: IX REV.-

Las ampollas son llenadas con una solución preparada disolviendo 0,005 g. de fenolftaleína en 0,5 ml. de alcohol neutro, y agregando 1.000 ml. de H_2O destilada. Se cierran al soplete y se sumergen en agua hirviendo durante 6 horas. La coloración no debe ser rosada en frío, ni deben observarse tampoco, escamas desprendidas del vidrio.

- FARMACOPEA SUIZA -

Se calcula la superficie interna de las ampollas y se lavan con agua destilada. Por cada 100 cm^2 de superficie calculada, se agregan 0,2 ml. de HCl N/100. Se llenan luego las ampollas con agua destilada caliente, recién hervida, conteniendo 10 gotas de rojo de metilo en 100 ml. y el suficiente HCl N/100 para hacer la solución neutra al rojo de metilo. Se cierran y se calientan a 80°C durante media hora. En ese tiempo, el color rojo no debe haber desaparecido completamente.

- FARMACOPEA NORUEGA -

Se llenan las ampollas con agua recién hervida y enfriada, a la que se le han agregado 3 ml. de HCl N/100 y 4 ml. de solución de fenolftaleína por litro, y se calientan media hora en baño de agua. El color no debe cambiar al rojo. Luego de enfriar, se añade solución de azul de bromotimol; debe dar un color amarillo, que correspondá a pH 6,2.

Zschimmer (53) y otros autores, utilizan el llamado ensayo de empañamiento, que consiste en someter superficies pulidas de vidrio a una atmósfera de aire purificado y saturado de vapor de agua, a

80° C durante 30 días. Este método se emplea comúnmente para vidrios ópticos, y los resultados del ataque, se aprecian por observación (directa o al microscopio) del aspecto que presenta la superficie del vidrio.

En vidrios "malos", se observa a simple vista un empañamiento apreciable, y mirando al microscopio, pueden verse "áreas granuladas, depósitos cristalinos o racimos de pequeñas gotas de líquido" (13).

Según el grado del ataque, se clasifican los vidrios en 3 clases:

- 1°) Inalterables, o sólo débilmente afectados.
- 2°) Decididamente afectados.
- 3°) Muy seriamente afectados.

Se ha dado una nueva clasificación, utilizando los signos " + " y " - ", para estimar las variaciones posibles, dentro de cada clase (4).

ATAQUE POR ACIDOS Y ALCALIS -

Hay métodos de ensayo de los vidrios, que se realizan también a presión atmosférica, pero en vez de emplear el agua como líquido de extracción, emplean soluciones alcalinas o ácidas.

En el primer caso, se usan generalmente CO_3Na_2 ó NaOH de concentración conocida (casi siempre 2N), que se dejan actuar a temperatura fija, un tiempo determinado. Si la temperatura es tal que el líquido hierve, se procede como en el caso del ataque por agua y se usa un condensador a reflujo, para evitar la evaporación. El ensayo por álcalis es apropiado para probar el material de uso químico.

El "Department of Glass Technology" (64) de la Universidad de Sheffield, ha diseñado un aparato especial para estos ensayos, en el que se utiliza el vidrio en forma de discos. Consta de un recipiente de plata, que contiene el reactivo, y en su interior se

disponen los discos de vidrio en un bastidor de alambres de plata; además, va provisto de un condensador a reflujo, también de plata. El ataque se mide por la pérdida de peso del vidrio.

Ritter (55) aconseja usar una solución formada por volúmenes iguales de NaOH N y CO_3Na_2 N, durante 3 horas; el ataque también recomienda medirlo por la pérdida de peso.

El ataque por ácidos, se usa hace mucho tiempo, y el más empleado de ellos es el HCl, tanto acuoso como en forma de gas. Este ensayo se utiliza para apreciar la resistencia de los vidrios a los agentes atmosféricos.

Weber (65), es autor de un método que emplea HCl gaseoso, que permite diferenciar, cualitativa y más o menos rápidamente, vidrios buenos de malos, aunque no sirve para ensayos rigurosos y sólo es aplicable a superficies pulidas. El procedimiento es el siguiente:

Se lava bien el objeto a ensayar con agua y alcohol y se expone luego a los vapores de una solución de HCl concentrado, durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, se lo seca al aire, o mejor sobre cal viva, y se observan las alteraciones sufridas. Si el vidrio es bueno, estará inalterado y la superficie aparecerá pulida. Si ha habido un ligero ataque se observará una tonalidad blanquizca o una débil iridiscencia, y, si es un vidrio malo, mostrará una capa lechosa, constituida por los cloruros alcalinos.

Basado en este método, existe otro, que emplea el HCl en solución (66). Consiste en sumergir los objetos a ensayar, en una solución de HCl al 10 % calentando a 40-50° C. y dejando en estas condiciones durante 3 o más horas. Se seca luego el vidrio al aire libre, y se observa si hay modificaciones superficiales, las que denotan el ataque. Para hacer comparaciones, se utiliza como testigo, un vidrio de resistencia conocida.

Spate (66), utilizó como agente atacante, el CO_2 saturado de vapor de agua. Los objetos a ensayar se colocan en un recipiente

con algo de agua, cerrado, al que se hace llegar CO_2 hasta tener una cierta presión. Se deja durante 4-10 días, y luego el material se seca en un secador con SO_4H_2 o Cl_2Ca .

Por el aspecto de la capa depositada, se aprecia el ataque sufrido por el vidrio. De acuerdo a él, y a la apariencia que presentan los objetos cuando luego de atacados y secados como se dijo, se lavan cuidadosamente con HCl y se secan, pueden hacerse 4 divisiones:

<u>Capa depositada por el CO_2</u>	<u>Aspecto después de lavado</u>
1°) - Trazas	Superficie blanca
2°) - Limitada pero evidente	" "
3°) - Abundante	" "
4°) - Abundante	Pequeñas estrias en la superficie

- METODOS DE ATAQUE EN AUTOCLAVE -

Se usan estos métodos para intensificar el ataque y abreviar su duración, aunque a veces fallan con algunos vidrios y hay variaciones irregulares con la presión y el tiempo (Hodkins (11)).

Mauri (67) detalla un método empleado en las cristalerías de Murano, que utiliza dos soluciones acuosas:

a) - 9,078 gr. $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ por litro de H_2O bidestilada

b) -11,876 gr. $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ por litro de H_2O bidestilada

que se mezclan en la proporción de una parte de a) por 9 partes de b), con lo que resulta un pH de 7,7. Con esta solución se llenan 12 ampollas esterilizadas previamente (1 hora y 45 minutos a 180°C) de las que se dejan 2 como testigos y las restantes se llevan al autoclave, donde se mantienen 1 hora 45 minutos a 120°C . Se sacan y enfrían y se determina colorimétricamente el pH de la solución, el cual no debe haber variado en más de 0,2, en uno u otro sentido. Para el éxito del ensayo, es esencial que los vidrios no contengan Pb, Zn, Sb, y As.

La reacción de Baroni (68) para el vidrio neutro, consiste en llenar tubos de ensayo con agua destilada, cerrarlos a la llama y

llevarlos al autoclave a 2 atmósferas, durante 1 hora. Pasado este tiempo, y una vez frías las muestras, se les agregan algunas gotas de solución alcohólica reciente de hematoxilina al 1%. El vidrio es "bueno" si a las 24 horas no se observa coloración rosada. Esta reacción es poco sensible en vidrios que contienen B₂O₃.

En Inglaterra y España, se emplea el autoclave en los ensayos sobre ampollas (8).

- FARMACOPEA BRITANICA

Método de las ampollas enteras.

Las ampollas son llenadas con solución ácida de rojo de metilo, cerradas al soplete y calentadas a 1 atmósfera durante media hora. Se sacan y enfrían, y se observa el color, no debiendo haberse producido el pasaje del color rosado al amarillo (siendo este amarillo igual al que se produce al añadir 0,1 ml. de NaOH 0,1 N, a 10 ml. de la solución ácida de rojo de metilo). Se aconseja no hacer este ensayo antes de los 14 días previos al uso de las ampollas.

-FARMACOPEA ESPAÑOLA, VIII EDICION -

Como paso previo, se llenan las ampollas con agua destilada, y se hierven 1-2 minutos. Se vacían y se vuelven a llenar con agua destilada recientemente, llevándose a un autoclave, a 120° C. durante una hora. Se sacan y enfrían, se toman 100 ml. del contenido y se titulan con HCl N/100 en presencia de 6-8 gotas de alizarin-sulfonato de sodio en solución saturada, hasta débil color marrón. Los vidrios "buenos" gastan de 1 a 5 ml.

- ENSAYOS CON ALCALOIDES -

En Italia, Rumania y España, se utilizan métodos que emplean soluciones de alcaloides, para el ensayo de las ampollas de uso farmacéutico (8).

- FARMACOPEA ITALIANA, V EDICION -

Las ampollas se llenan con alguna de las siguientes soluciones:
a) Clorhidrato de morfina al 1%.

b) Nitrato de estricnina al 5%.

c) Sublimado al 1%.

Una vez llenas, se cierran y llevan al autoclave a 112° C. durante media hora. Si el vidrio es neutro, no se observa cambio alguno; la solución de morfina no debe presentar color, y las de sublimado o estricnina, no darán precipitado o turbidez. También se recomienda observar el ataque con agua y fenolftaleína al 1%.

- FARMACOPEA RUMANA, IX EDICION -

Las especificaciones son las mismas que las indicadas en la Farmacopea Italiana.

- FARMACOPEA ESPAÑOLA, VIII EDICION -

Aunque el ensayo oficial es el del autoclave indicado antes, preconiza como ensayo práctico, el llenar las ampollas con:

a) Clohidrato de morfina al 2%.

b) Nitrato de estricnina al 0,5%, ó

c) Sublimado al 1%

y llevarlas a 112° C. en autoclave, durante media hora. La solución de morfina no debe tomar color pardo, el sublimado no debe tornarse amarillo, y la estricnina no debe precipitar cristales.

Además de la apreciación de la alcalinidad en las formas indicadas hasta aquí, tanto para el ataque a presión normal como al autoclave, puede determinarse la cantidad de álcali cedida por el vidrio, utilizando procedimientos distintos de los vistos, como medición electroquímica, precipitación del Na, determinación de SiO₂, etc.

- MEDICIONES ELECTROQUIMICAS -

Pfeiffer (69) y Kohlrausch (70) fueron de los primeros que pensaron en medir la solubilidad del vidrio en agua por medio de determinaciones de esta clase. El método fué luego aplicado por otros autores, principalmente Haber y Schwenke (71), quienes trabajaban con electrodos de Pt pulido de pequeñas dimensiones, que introducían en los objetos de vidrio. Los conductores eran también de Pt, recu-

biertos de tubo de vidrio y sumergidos en colofonia. El electrolito era $\text{ClK N}/100$ y durante toda la experiencia se hacía pasar por él, aire libre de CO_2 . Los resultados eran expresados en milésimos de mg. de ONa_2 , trabajando con tiempos entre 40 horas y 14 días, y 500 a 100 ml. de agua.

Más tarde, Hamilton, Hubbard y Finn (72), realizaron una comparación entre los resultados hallados por el método de determinación de las conductividades y la titulación acidimétrica, directamente y por retorno. Con tal fin, construyeron gráficos colocando las alcalinidades frente a la conductividad y observaron diferencias entre la titulación directa y la por retorno. En el caso de la titulación directa de extractos sin filtrar, el gráfico resulta una recta que no pasa por cero, indicando que la conductividad de la solución no es directamente proporcional a su concentración en álcali.

En la titulación por retorno del extracto sin filtrar, había gran disparidad en los datos de titulación, pudiéndose trazar hasta 3 curvas, lo que indicaba la gran influencia de las escamas cedidas por el vidrio, influencia que no aparece con la titulación directa o en la medida de la conductividad.

Titulando directamente un extracto filtrado, el gráfico pasa por cero, lo cual prueba que la titulación por retorno da resultados próximos a la alcalinidad absoluta del extracto.

- PRECIPITACION DE SALES DE SODIO -

Tooley y Parmelee (47) ensayaron la precipitación y pesada del acetato triple de uranilo, sodio y zinc, y la determinación fotométrica de la SiO_2 , en base al sílico-molibdato azul, obteniendo muy buenos resultados. Las determinaciones fueron hechas sobre los extractos de los ensayos de durabilidad.

- METODOS SOBRE EL VIDRIO EN PLACAS -

Uno de los métodos más conocidos para vidrios ópticos, aunque ha caído en desuso, es el de Nylius o de la iodo-eosina (73) que

permite clasificarlos de acuerdo a la cantidad de álcali que ceden.

Este método se basa en que, al sumergir una placa de vidrio de superficie conocida durante un minuto, en una solución etérea de iodo-eosina, se forma con el álcali superficial el iodo-eosinato de sodio rojo, insoluble en éter, pero soluble en agua, de modo que por extracción con esta última, se obtiene una solución coloreada, cuya comparación con una solución testigo conteniendo una cantidad conocida de iodo-eosinato, permite apreciar cuantitativamente la cantidad de álcali cedida por unidad de superficie. La placa, de vidrio pulido, y de 3 cm. de lado, por 5-10 mm. de espesor, se corta por dispositivos especiales que dejan superficies de fractura planas, cuyas áreas son fáciles de determinar.

Esta superficie se sumerge en la solución de iodo-eosina conteniendo 0,5 gr. por litro de agua, saturada de éter. Morey (4) indica los detalles de preparación de esta solución, junto al método de purificación de la iodo-eosina comercial.

Una vez sacada la placa de la solución, se lava con éter, para eliminar el exceso de colorante, y se saca con un paño húmedo la sal depositada en los costados de la placa, dejando sólo el depósito sobre la fractura. Este depósito se arrastra con la menor cantidad posible de solución al 1% de CO_3Na_2 y se compara colorimétricamente el líquido con un testigo que contiene 0,0106 gr/lt. de eosinato de sodio (que corresponden a 0,01 mg. de iodo-eosina por ml.), expresando los resultados en mg. de iodo-eosina adsorbidos por dm^2 de superficie.

Mylius distingue dos formas para este ensayo; la primera ("natural weathering") se realiza sobre la superficie rota recientemente, y la segunda ("climatic weathering") se efectúa sobre la superficie, después de haberla mantenido 6 días sometida a la acción del agua a 18° C. Conviene efectuar ambos ensayos, aunque para vidrios buenos, no hay grandes diferencias.

La segunda de estas formas, permite clasificar los vidrios en

5 clases, según la cantidad de iodo-eosina que adsorben:

<u>Clase</u>	<u>mg. iodo-eosina/dm.² superficie</u>
h ₁	0,00 - 0,05
h ₂	0,05 - 0,10
h ₃	0,10 - 0,20
h ₄	0,20 - 0,40
h ₅	0,40 - 0,80

Los valores obtenidos, están en muy buen acuerdo con la estabilidad hallada por el uso prolongado de los vidrios en instrumentos ópticos.

- METODOS POR ADSORCION DE COLORANTE -

Hamilton y Finn (74) dieron un método consistente en atacar primero el vidrio y luego hacer actuar un colorante (azul Victoria) sobre la superficie alterada, extrayendo luego con alcohol el colorante adsorbido por el vidrio. La solución alcoholica de colorante se compara colorimétricamente con un testigo.

Los recipientes de vidrio a ensayar, requieren un lavado previo con agua y jabón, y luego con ácido acético 1%, y se enjuagan 3 veces con agua destilada. Para producir el ataque, se llenan con solución 0,05 M de ftalato ácido de potasio, ajustado con NaOH hasta pH = 6.

Se calientan a 80° C. durante 24 horas, se vuelca la solución atacante y se lavan con agua destilada. Se llenan con solución acuosa al 0,06% de Azul Victoria y se dejan 30 minutos, al cabo de los cuales, se vacían los envases y se enjuagan con agua destilada caliente.

El colorante adsorbido por la superficie del vidrio, se extrae con alcohol caliente, y se hace la colorimetría.

La solubilidad relativa de distintos vidrios, se estima por la cantidad de colorante adsorbido por recipientes de tamaño y forma similares. Los resultados del método concuerdan con los obteni-

dos para el mismo vidrio por otros procedimientos. Para afinar los datos (75) se recomienda cortar de la botella ya tratada con el colorante, un anillo de algunos cm. de alto, y cuya superficie es fácil de calcular, y hacer sobre él la extracción por el alcohol; los resultados se refieren a la unidad de superficie.

Sin embargo, este método no sirve para los vidrios "caramelo", los cuales no "toman" el colorante, aunque el fenómeno consista tal vez en la decoloración del Azul Victoria, por los sulfuros que contienen esos vidrios.

De caracter completamente distinto a todos los anteriores, son los ensayos de alcalinidad superficial indicados por Williams y Weyl (76). Se basan en el intercambio iónico que se produce al tratar el vidrio en caliente, por soluciones o vapores metálicos (Cu, Tl, Ag, etc.).

- ATAQUE POR LAS SALES DE COBRE -

Exponiendo un vidrio durante 8 horas a los vapores de ClCu a 500°C . puede observarse la formación de un depósito blanco de ClNa , sobre la superficie del vidrio, tanto más apreciable cuanto mayor sea la cantidad de álcali que contiene el vidrio. La reacción que tiene lugar, es:



Si el vidrio es muy alcalino, el depósito es bien visible, pero si la cantidad de álcali es poca, no se aprecia a simple vista y debe recurrirse a la luz ultravioleta, la que provoca en el vidrio cobreado, una fluorescencia verde; puede también someterse el vidrio a reducción con H_2 a 400°C ., proceso que desarrolla una coloración roja en el material debida al Cu liberado. De este modo, el vidrio que no ceda álcali, no presentará ninguno de estos fenómenos. Uniformando la exposición al ClCu y la reducción por el H_2 , puede llegarse, midiendo la intensidad de la coloración con un microfotómetro

a resultados semicuantitativos.

- ATAQUE POR LAS SALES DE TALIO -

El proceso es semejante al anterior, pero emplea ClTl . Se forma asimismo el depósito blanco en los vidrios muy alcalinos, y el ataque se reconoce por la intensa fluorescencia blanco-azulada que provoca la luz ultravioleta corta, en el vidrio de Talio; pero como la intensidad de la fluorescencia no es exactamente proporcional a la concentración de Tl^+ , también aquí los resultados son sólo semicuantitativos.

- ATAQUE POR LAS SALES DE PLATA -

Se basa en la teoría sostenida por Marboe y Weyl (77), de que, al platear una superficie de vidrio, el primer paso no es una simple adsorción del metal en aquella, sino una reacción iónica entre el Na^+ del vidrio y el Ag^+ del reactivo. Ya Nakanishi (78) había encontrado que se plateaban más fácilmente los vidrios que habían sido previamente calentados, lo que apoya lo anterior, pues en esos vidrios se había producido la migración del Na^+ a la superficie, (de acuerdo a lo que se dijo antes), y por lo tanto, el intercambio resulta mayor.

El ensayo que aplica estos conceptos, consiste en poner en contacto con el vidrio a ensayar, una solución reciente formada por 5 partes de NO_3Ag amoniacal al 1 % y 1 parte de glucosa al 2 %. Para hacer la determinación, se mide el tiempo que tarda en aparecer el primer depósito metálico, a una temperatura determinada, tiempo que es inversamente proporcional, a la alcalinidad del vidrio.

Como ha podido verse en lo que antecede, hay una variedad enorme de métodos para determinar la alcalinidad cedida por los vidrios, a los distintos líquidos, y por ende, su durabilidad. En general resultan laboriosos, o poco susceptibles de producir resultados cuanti-

tativos en un tiempo relativamente corto.

Los más promisorios a ese respecto, parecen ser los que utilizan el polvo de vidrio, porque permiten la standardización menos complicada de los factores que influyen en la determinación.

Siguiendo esta idea, se ha estudiado, y se expone en lo que sigue, el desarrollo de un método sencillo y rápido para tener una medida lo más exacta posible de la estabilidad de un vidrio, con miras a formar un criterio sobre su comportamiento en las condiciones a que se lo someta en el uso.

— oOo —

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Agua Destilada

En todas las experiencias realizadas, se utilizó agua destilada, libre de CO_2 , preparada en la siguiente forma: se hizo hervir intensamente durante 5 minutos, el agua destilada colocada en un balón Pyrex y se tapó con tapón de goma bihoradado, provisto de un tubo sifón para sacar el agua, y un tubo en U cargado con cal sodada para impedir la entrada de CO_2 . Luego se enfrió rápidamente bajo la canilla, para detener posibles ataques del agua caliente sobre el vidrio. El H_2O preparada en estas condiciones tiene un pH próximo a 6.

En lugar de recurrir a soluciones isohídricas, se determinó el pH con una solución extremadamente diluida de Rojo de Metilo: 0,007% tomando 0,1 ml. para 5 ml. de H_2O , y comparando el tono obtenido con solución buffer. Se comprobó que con 0,15 ml. de indicador en vez de 0,1 se obtiene igual resultado, lo que indica que el método es aceptable.

El pH no aumenta sensiblemente para mayores tiempos de calentamiento, lo que, por otra parte, no es aconsejable por que se corre el peligro de introducir en el agua álcali del recipiente.

Indicador

El indicador empleado en todos los ensayos de vidrios fué el Azul de Bromotimol al 0,1 % en solución hidroalcohólica 20 %.

- ENSAYOS SOBRE EL POLVO -

Se decidió efectuar ensayos de orientación, tomando una cantidad determinada de vidrio de grano uniforme, tratándola con unos ml. de agua destilada libre de CO_2 , sumergiendo en baño maría hirviente durante un cierto tiempo en recipiente Pyrex y titulando lue-

go con SO_4H_2 N/100, en presencia de azul de bromotimol. La cantidad de vidrio empleada fué 1 gr. al que se agregó 5 ml. de agua destilada libre de CO_2 y 2 gotas de solución de azul de bromotimol, y se mantuvo 5 minutos al baño maría. Luego se tituló. Al mismo tiempo efectuó un ensayo testigo, con todos los reactivos excepto el polvo de vidrio, para determinar la alcalinidad que pudiera ceder el recipiente .

Resultados:

Ensayo con vidrio: la solución gasta 0,12 ml. de SO_4H_2 N/100.

Ensayo testigo : la solución no cambia de color, y por lo tanto, el recipiente Pyrex no cede alcalinidad.

Visto que con estas condiciones base se trabaja bien, se procedió a determinar las variantes que podían introducirse en el ensayo. Se consideraron:

- 1).- Variación del tamaño del grano del vidrio.
- 2).- Condiciones de titulación: a) en frío; b) en caliente.
- 3).- Cantidad de polvo empleada.
- 4).- Volumen de agua agregada.
- 5).- Tiempo de calentamiento.
- 6).- Lavado previo del vidrio (a) Con agua; b) Con ácido).
- 7).- Método de calentamiento (a) A.B.M.; b) A fuego directo:
 - 1) Σ ebullición
 - 2) Σ agitación)
- 8).- Influencia del polvillo fino.

Se procedió a continuación, a verificar la influencia de cada una de estas variables en el método, para buscar las condiciones óptimas de trabajo; para ello, como es natural, se hizo variar sucesivamente cada uno de los factores manteniendo los demás constantes.

- 1º VARIACION DEL TAMAÑO DEL GRANO.-2º CONDICIONES DE TITULACION -

Estas dos determinaciones se efectuaron en forma paralela, por permitirlo su naturaleza.

Para separar los distintos granos de vidrio se usaron 2 tamices, que tenían: 32 mallas/cm. "A" y 42 mallas/cm. "B", lo que

permite separar 3 tamaños de partículas:

- a) Polvo que pasa por el tamiz A;
- b) Polvo que pasa por el tamiz B, y
- c) Polvo intermedio, vale decir, que pasa por el tamiz A y es retenido por el B.

En los ensayos se tomó 1 gr. de polvo de vidrio y se trabajó según el método expuesto antes. El trabajo por cuadruplicado con cada tipo de polvo, permitió determinar la influencia de las condiciones de titulación, titulando en caliente y en frío. Los resultados fueron los siguientes:

CUADRO I

Tipo de polvo	SO ₄ H ₂ N/100 gastado en la titulación	
	En caliente	En frío
a) grueso	0,19 ml.	0,22 ml.
	0,19 "	0,22 "
	0,20 "	0,23 "
	0,20 "	0,23 "
b) fino	0,32 "	0,38 "
	0,29 "	0,39 "
	0,26 "	0,35 "
	0,27 "	0,35 "
c) intermedio	0,10 "	0,10 "
	0,07 "	0,09 "
	0,09 "	0,09 "
	0,07 "	0,10 "

Conclusiones:

1° - Conviene más trabajar con el polvo de grano intermedio, con

el que se asegura una mayor uniformidad en el tamaño de las partículas. Los resultados obtenidos con este tipo de polvo son concordantes entre sí.

2° - Como se pudo comprobar que a medida que se enfría el líquido en los tubos, la coloración va variando, y por ende, los valores de titulación obtenidos, se decidió adoptar la titulación en frío.

- 3°-VARIACION DE LA CANTIDAD DE VIDRIO USADA -

Se decidió luego trabajar con muestras de 1 g. y 2 g. de vidrio eliminando la posibilidad de usar 0,5 g. porque daría resultados muy bajos. Las condiciones de trabajo fueron iguales a las anteriores, y la titulación se efectuó en frío. Se utilizaron dos clases de vidrio distintas y los ensayos se hicieron por triplicado. Los datos obtenidos fueron:

CUADRO II

Vidrio (grano intermedio)	SO ₄ H ₂ N/100 gastado, ml:	
	para 1 g.	para 2 g.
I)	0,37	0,65
	0,35	0,66
	0,38	0,66
II)	0,15	0,27
	0,12	0,25
	0,12	0,25

Conclusiones:

Resulta más conveniente trabajar sobre 2 g. de vidrio, pues los datos son más concordantes.

- 4° - VARIACION DEL VOLUMEN DE AGUA EMPLEADO - 5° - VARIACION DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO -

Se hizo este ensayo sobre 2 g. de vidrio de grano intermedio.

Se utilizaron 12 tubos: a 6 de ellos, se agregaron 5 ml. de agua destilada, y a los otros 6, se agregaron 10 ml. En uno y otro caso, 3 de los tubos se mantuvieron a baño maría durante 15 minutos y los otros 3, durante media hora. Se tituló en frío, resultando lo siguiente:

CUADRO III

Cantidad de agua agregada:	SO ₄ H ₂ N/100 gastado, ml. :	
	calentando 15'	calentando 30'
5 ml.	0,30	0,36
	0,28	0,34
	—	0,34 (1)
10 ml.	0,32	0,38
	0,33	0,43
	0,31	0,41

Nota: (1) Resulta muy molesto trabajar en este caso, por la fuerte evaporación producida.

Conclusiones:

No parece justificarse ampliamente el uso de mayor volumen de agua, ni tampoco el mayor período de calentamiento, por resultar de poca magnitud, el aumento del ataque producido sobre el vidrio.

- 6° - VARIACION DEL LAVADO -

Se estudió la influencia del lavado con H₂O destilada y con ácido acético 0,1 N. El lavado se efectuó:

- a) Sobre el caño de vidrio, vale decir, antes de moler el material;
- b) Sobre el polvo de vidrio ya tamizado y listo para el uso.

No se observó ninguna diferencia importante en vidrios del tipo llamado "neutro" en el comercio. Este ensayo es, además con-

plementario del ensayo de influencia del polvillo fino, y al llegar a él, se establecerán las condiciones definitivas de trabajo.

- 7° - VARIACION DEL METODO DE CALENTAMIENTO -

Se ensayó la ebullición directa, para ver si podía utilizarse en lugar del baño maría, con ahorro de tiempo.

Trabajando sobre 2 gr. de polvo de grano intermedio y 5 ml. de agua destilada libre de CO₂, se hizo hervir 1, 2 y 3 minutos a fuego directo, variando a la vez, la agitación (intensa, escasa y nula), y la intensidad de la ebullición. La titulación, indicador etc. fueron los ya descriptos. Los resultados obtenidos, indican que para el mismo vidrio ya utilizado al baño maría, con ebullición intensa y agitación constante, el ataque no es tan intenso:

<u>Al baño maría:</u>	15'	:	0,25ml.	H ₂ SO ₄	N/100
<u>A fuego directo:</u>	1'	:	0,17ml.	H ₂ SO ₄	N/100
	2'	:	0,19 "	"	"
	3'	:	0,20 "	"	"

Conclusiones:

La ebullición directa no da buenos resultados, como se ha visto, y hervir más de 3 minutos, ya sería poco práctico. Tampoco vale la pena ensayar a ebullición poco intensa y con poca o ninguna agitación.

- 8° - INFLUENCIA DEL POLVILLO FINO -

Se tomaron 2 muestras de vidrio de grano intermedio; una de ellas, (muestra a)) se sometió al tratamiento del baño maría directamente, y la otra (muestra b)), se lavó por decantación con agua destilada 4 veces, eliminando así el polvillo fino que queda adherido a los granos de vidrio. Luego se sometió la muestra al ataque paralelamente con la anterior.

Trabajando sobre 2 g. se gastaron en la titulación final, los siguientes volúmenes de SO₄H₂ N/100:

- a) (con polvillo) : 0,22 ml.
- b) (sin polvillo) : 0,10 ml.

Como se ve, la influencia del polvillo es muy grande. Como dato confirmatorio, se determinaron los volúmenes de ácido que gasta el polvillo eliminado en las sucesivas extracciones, para fijar cual es el número mínimo de veces que hay que lavar el mate=rial.

Para ello, se tomaron 2,5 g. de vidrio de grano intermedio, se colocaron en un vaso de p^{pdos.} y se lavaron con 5 ml. de agua destilada, agitando vigorosamente. Se dejó decantar 10 segundos y se pasó el líquido a un tubo. Este líquido se llamó a).

Se repitió la operación 3 veces más, y se obtuvieron los líquidos b), c) y d). El polvo restante, se lavó con alcohol y luego con éter, y se secó. Se pesaron 2 g. y se colocaron en un tubo con 5 ml. de agua destilada (P).

Se sometieron al tratamiento al baño maría los 5 tubos (a, b, c, d, y P) durante 15 minutos y luego se titularon como ya se explicó. Las distintas muestras gastaron:

- a) : 0,13 ml. SO_4H_2 N/100
- b) : 0,05 ml. " "
- c) : 0,01 ml. " "
- d) : menos de 0,01 ml.
- P) : 0,13 ml. SO_4H_2 N/100

Puede observarse que ya el 3er. lavado, no arrastra prácticamente material.

También se ensayó el lavado con alcohol, suprimiendo el agua y el éter usado en el ensayo anterior.

Se pesaron unos 5,5 g. de polvo de grano intermedio y se lavaron por decantación con alcohol, hasta no más eliminación de polvillo y se secaron en baño de arena. Se pesaron 5 g. se les añadió 10 ml. de agua destilada y se llevaron al baño maría.

Al mismo tiempo, se ensayó:

- a) Si el mortero de porcelana en que se efectúa el molido del vi-

drio, cede alcalinidad; y

b) Si el alcohol residual del lavado tiene alguna influencia en los resultados.

Para el primer ensayo, se echaron 10 ml. de agua destilada en el mortero y se removió con el pilón en la misma forma que para mo-
ler el vidrio; se recogió el agua en un tubo Pyrex y se llevó 15 minutos al baño maría.

Para el otro ensayo, se colocó en un tubo Pyrex una cantidad de alcohol semejante a la que queda impregnando el vidrio después de los lavados, y se llevó a baño maría 15 minutos.

Luego de enfriar, se tituló el contenido de los 3 tubos. Los resultados fueron:

Vidrio: 0,77 ml.

Agua del mortero: menos de 0,02 ml.

Alcohol: no altera el color del indicador.

Conclusiones:

El lavado con alcohol es satisfactorio y el alcohol residual no presenta ningún inconveniente. El mortero no cede alcalinidad apreciable.

Se verificó también si el lavado del vidrio con alcohol tal como se realizó, es correcto, o si resulta insuficiente. Para ello, el alcohol del último lavado de una serie de 8 vidrios se evaporó a sequedad a baño de arena, el residuo se tomó con 5 ml. de agua destilada, se calentó sobre tela 3 minutos manteniendo el volumen y se agregaron 2 gotas de azul de bromo-timol a cada muestra. De los 8 líquidos:

1 presentaba un ligero color verde (viraje),

2 eran amarillos con leve matiz verdoso,

5 tenían un color amarillo neto (ausencia de viraje).

A la muestra que presentaba viraje, se le añadió SO_4H_2 N/200 y se vió que con menos de 0,02 ml. tomaba un color netamente amarillo.

Por consiguiente, el lavado tal como se hace, con alcohol hasta no observar más polvillo en suspensión es correcto; el polvo fino se elimina en forma prácticamente total.

Teniendo en cuenta las conclusiones deducidas de los ensayos anteriores, hemos podido establecer un método de trabajo que, no sólo cumple con lo que nos habíamos propuesto (método rápido para el control de alcalinidades), sino que es además lo bastante exacto y sensible como para permitir comprobar los cambios de composición en forma muy satisfactoria, como se verá más adelante.

A continuación, se describe el método en forma detallada y se exponen los resultados obtenidos.

Como al titular en ausencia del polvillo, la cantidad de ácido gastada se hace considerablemente menor, se decidió emplear H_2SO_4 N/200 en vez de N/100.

DETERMINACION DE LA DURABILIDAD

DEL VIDRIO

METODO DEL POLVO

1°) - PREPARACION DE LA MUESTRA -

Los vidrios a analizar se reducen a trozos pequeños, en un mortero de porcelana, si se trata de material de paredes finas (tubos, ampollas, etc.), o en mortero de hierro, si se trata de trozos gruesos. En el presente caso, se ha usado ventajosamente, un mortero cilíndrico, de fundición especial, cuya "mano" tiene el extremo de moler, chato, en lugar de la forma redondeada que es común. Los trozos pequeños de vidrio se reducen a polvo en el mortero de porcelana.

El polvo se tamiza, para seleccionar el grano deseado. Como ya se dijo, en el presente trabajo, se utilizaron tamices de las siguientes características:

T_A : de 32 mallas por cm. (1.024 mallas/cm²), y

T_B : de 42 mallas por cm. (1.764 mallas/cm²),

y se utilizó el polvo que atraviesa el tamiz T_A y es retenido por el T_B.

En todos los casos, se trabajó sobre 2 g. de vidrio, por duplicado, de modo que se pesaban aproximadamente 5 g. para el lavado previo.

El polvo se coloca en un vaso de p.p.dos de 150-250 ml. y se lava por decantación, con alcohol neutro a la fenolftaleína, usando 10 ml. cada vez, hasta que el líquido resulte límpido. Conviene agitar siempre en la misma forma, para trabajar en condiciones comparables. El lavado es generalmente completo, con 5-6 tratamientos.

Se escurre bien el alcohol del último lavado y se pasa el vaso

con su contenido, a un baño de arena, donde se deja secar completamente

2°) - TECNICA DE TRABAJO -

Se pesan 2 muestras de 2 g. de polvo lavado y seco, y enfriado completamente, y se introducen en un tubo de vidrio Pyrex de 2,5 cm. de diámetro interior y 13 cm. de largo, de paredes más bien gruesas, previamente enjuagado con agua destilada.

Los tubos cargados con vidrio y agua destilada se colocan en un dispositivo formado por dos discos de cobre, mantenidos entre sí a una distancia igual a la altura del recipiente que sirve de baño, por medio de 3 barras también de cobre, soldadas a ellos. El diámetro del disco inferior es algo menor que el del recipiente, y el del superior, algo mayor, de modo que colocado el dispositivo en el baño, sirve simultáneamente de soporte para los tubos y de tapa para el baño.

Los discos tienen una serie de agujeros que se corresponden, siendo los del disco superior ligeramente mayores que el diámetro de los tubos de reacción, y los del inferior, menores, los cuales tienen por objeto mantener a los tubos en posición de trabajo. También se dispone de tapas de cobre, para los agujeros no ocupados, del disco superior.

Para trabajar, se cargan los tubos con las muestras de vidrio, se les añade 5 ml. de agua destilada libre de CO_2 , se colocan en el baño maría a ebullición, y se mantienen en él durante 15 minutos. Cada 3 minutos se retira cada tubo, y se lo mueve (sin agitar fuerte).

Pasado este tiempo, se sacan y se enfrían con agua corriente; se les añaden 3 gotas de solución de azul de bromo-timol, y se titulan en seguida con SO_4H_2 N/200, hasta color amarillo neto (persistente 30").

3°) - EXPRESION DE LOS RESULTADOS -

Se refieren a 1 g. de vidrio los ml. de SO_4H_2 N/200 gastados en la titulación, y se multiplican por el factor 0,155. El resultado está dado así, en mg. de ONa_2 cedidos por 1 g. de vidrio.

Se hicieron ensayos sobre 9 tipos distintos de vidrio, cuyos análisis se dan en la pág. 83.

Aunque se trabajó por duplicado o triplicado, en el cuadro de resultados, sólo figuran los promedios. No se exponen los resultados de todos los ensayos efectuados, sino un cierto número de ellos tomados al azar. Cada resultado de los que figuran en el cuadro, corresponde a una muestra distinta del mismo tipo de vidrio.

CUADRO IV

Tipo de vidrio	ml. SO ₄ H ₂ N/200 gast.	mg ONa ₂ /g vidrio	Promedio	Tipo de vidrio	ml. SO ₄ H ₂ N/200 gast.	mg ONa ₂ /g vidrio	Promedio	
A	0,10	0,008	0,006	C (cont.)	0,10	0,008	0,011	
	0,10	0,008			0,11	0,009		
	0,06	0,005			0,10	0,008		
	0,07	0,005			0,11	0,009		
B	0,15	0,012	0,011		0,12	0,009		0,011
	0,15	0,012			0,12	0,009		
	0,16	0,012			0,11	0,009		
	0,14	0,011			0,16	0,012		
	0,12	0,009			0,16	0,012		
	0,12	0,009			0,17	0,013		
	0,15	0,012			0,15	0,012		
	0,13	0,010			0,16	0,012		
C	0,17	0,013		0,18	0,014			
	0,14	0,011		0,17	0,013			
	0,12	0,009		D	0,24		0,019	
	0,15	0,012			0,26		0,020	
	0,12	0,009			0,18		0,014	

Tipo de vidrio	ml. SO ₄ H ₂ N/200 gast.	mg. ONa ₂ /g. vidrio	Promedio	Tipo de vidrio	ml. SO ₄ H ₂ N/200 gast.	mg. ONa ₂ /g. vidrio	Promedio	
D (cont.)	0,21	0,016	0,018	F (cont.)	0,29	0,022	0,022	
	0,20	0,016			0,29	0,022		
	0,20	0,016			0,30	0,023		
	0,24	0,019			0,28	0,022		
	0,26	0,020						
E	0,32	0,025	0,018	G	3,27	0,254	0,257	
	0,20	0,016			3,38	0,262		
	0,22	0,017			3,34	0,259		
	0,31	0,024			3,29	0,255		
	0,23	0,018		0,018	H	3,35	0,260	0,259
	0,22	0,017				3,33	0,259	
	0,15	0,012				3,38	0,262	
	0,16	0,012				3,30	0,256	
	0,17	0,013			I	4,82	0,37	0,299
	0,22	0,017				4,46	0,35	
	0,24	0,019				4,10	0,32	
	0,28	0,022				3,70	0,29	
	0,24	0,019				3,42	0,26	
0,23	0,018	3,08	0,24					
0,25	0,019	3,36	0,26					
0,25	0,019	3,60	0,28					
0,24	0,019	4,12	0,32					
F	0,26	0,020		3,96	0,31			
	0,27	0,021		3,56	0,28			
	0,28	0,022		3,82	0,29			
	0,30	0,023		3,48	0,27			

Tipo de vidrio	ml. SO ₄ H ₂ N/200 gast.	mg. ONa ₂ /g. vidrio	Promedio	Tipo de vidrio	ml. SO ₄ H ₂ N/200 gast.	mg. ONa ₂ /g. vidrio	Promedio
I (cont.)	3,64	0,28		I (cont.)	4,12	0,32	
	3,72	0,29			4,28	0,33	
	4,02	0,31			3,68	0,29	
	4,06	0,32					

Para comparar estos datos, con los suministrados por algún método que ataque la superficie entera, debimos desarrollar dos métodos distintos. Para los vidrios de alto contenido alcalino, como el tipo I del cuadro anterior, empleamos un método de ataque al baño maría, sobre baloncitos hechos con el vidrio a probar; en cambio, para los vidrios de bajo contenido alcalino (tipo neutro), se recurrió a un método que intensifica el ataque, como es el de ampollas al autoclave. A estos ensayos nos referimos a continuación.

- ENSAYOS DE ATAQUE DE SUPERFICIE AL BAÑO MARIA -

1°) - Baño de agua. - Se utilizó un recipiente de unos 20 cm. de diámetro, provisto de un dispositivo para sostener los baloncitos fabricados con el vidrio a ensayar, semejante al citado antes para los ensayos sobre polvo, pero en este caso, el disco superior era móvil, para permitir la intercalación de las muestras. Los agujeros del disco superior tenían un diámetro adecuado para sostener los cuellos de los balones.

El baño se tiene a temperatura de ebullición antes de colocar los balones.

2°) - Muestras. - Se emplearon baloncitos de 5-6 cm. de diámetro, con cuello de 4-5 cm. de largo y 1 cm. de diámetro, seplados en moldes especiales.

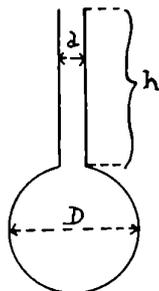
3°) - Preparación de las muestras. - Los balones se lavan con abundante agua corriente varias veces, y luego con ácido acético 0,1 N. Se

enjuagan 3 veces con agua corriente y luego otras 3 con agua destilada. Se llenan luego con agua destilada (en todos los casos el agua destilada era libre de CO₂) hasta unos 2 cm. por debajo de la boca.

4°) - Método de trabajo.- Los balones preparados, se colocan en el soporte y se sumergen en el baño de agua hirviente. Se observa el momento en que comienza la ebullición (3 a 4 minutos) y se dejan 15 minutos a partir de ese momento, manteniendo la ebullición.

5°) - Titulación.- Pasado el tiempo de calentamiento indicado, se sacan los balones del baño y sus contenidos se vierten en Erlenmeyers Pyrex, que se enfrían rápidamente bajo la canilla. (En estas condiciones se comprobó una acción despreciable de la atmósfera). Se añaden 6 gotas de azul de bromo-timol y se valoran con SO₄H₂ N/100.

6°) - Expresión de resultados.- Los resultados se dan en mg. de Na₂O por dm² de superficie. Para ello, es preciso conocer la superficie interna de los baloncitos, que se calcula con las fórmulas que da la geometría:



$$\underline{\text{Sup. interior del cuello}} = \pi d.h. \quad (d: \text{diámetro del cuello};$$

h: altura del cuello)

$$\underline{\text{Sup. interior del bulbo}} = \pi D^2 - \frac{1}{2} \pi d^2$$

(D: diámetro del bulbo)

porque hay que descontar la superficie que corresponde a la inserción del cuello.

Por lo tanto, la superficie interior del balón, se calcula con la fórmula:

$$S \text{ total} = \pi (D^2 - \frac{1}{2}d^2 + d.h.)$$

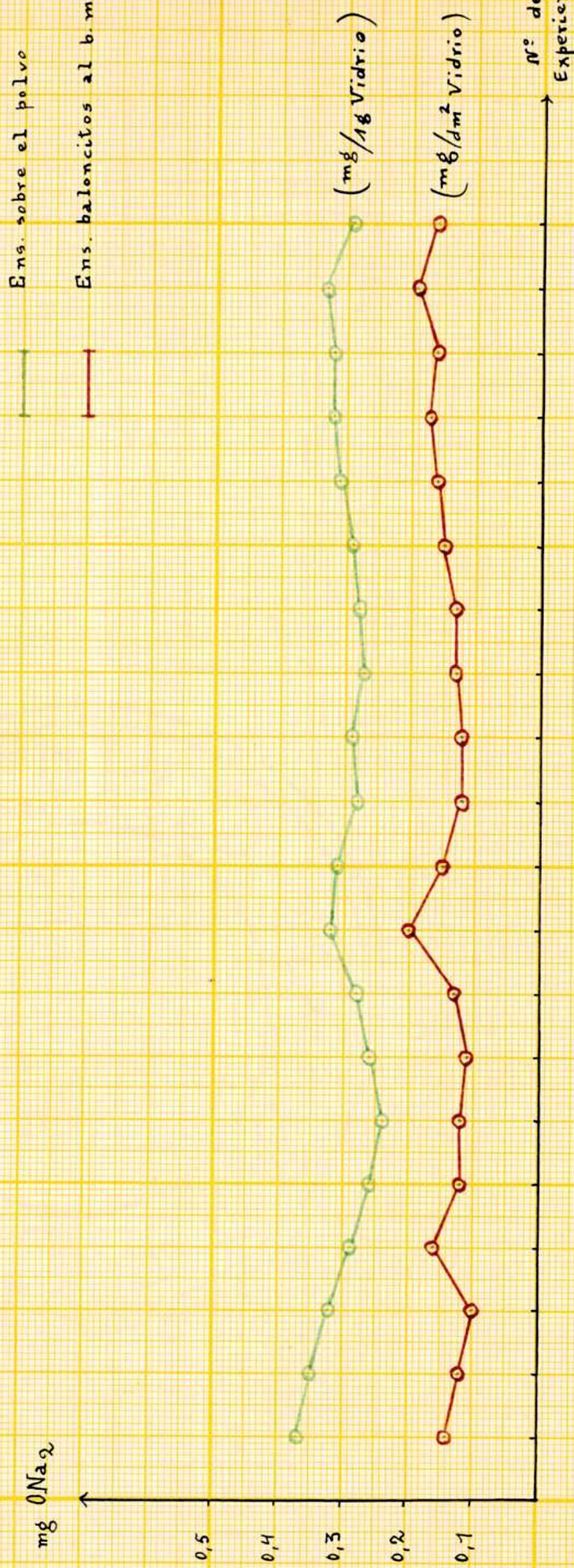
Los resultados que figuran a continuación, corresponden a 20 determinaciones elegidas al azar entre un total de 40 realizadas, habiéndose trabajado en todos los casos por triplicado o cuadruplicado, sobre vidrio tipo I. Los números de las experiencias corresponden a los ensayos hechos sobre polvo del mismo vidrio.

CUADRO V

Exper. Nº	Sup.int. cm ²	ml. SO ₄ H ₂ N/100	mg. ONa ₂ /dm ²	Exper. Nº	Sup.int. cm ²	ml. SO ₄ H ₂ N/100	mg. ONa ₂ /dm ²
1	100,19	0,46	0,14	11	109,74	0,42	0,12
2	104,15	0,40	0,12	12	107,08	0,43	0,12
3	100,49	0,31	0,10	13	102,44	0,44	0,13
4	102,53	0,51	0,16	14	105,94	0,44	0,13
5	104,16	0,41	0,12	15	106,75	0,51	0,15
6	103,73	0,42	0,12	16	106,25	0,53	0,16
7	104,29	0,38	0,11	17	105,80	0,59	0,17
8	103,48	0,45	0,13	18	106,38	0,53	0,16
9	107,72	0,70	0,20	19	107,73	0,66	0,19
10	107,01	0,51	0,15	20	107,97	0,53	0,16

Representando gráficamente los resultados obtenidos para las mismas muestras por los ensayos del polvo y de los baloncitos, se observa que hay una buena concordancia de datos, como puede verse en el gráfico correspondiente.

Resultados obtenidos realizando el Ensayo del Polvo y el de los Baloncitos al Baño María sobre las mismas muestras de Vidrio



- ENSAYOS DE ATAQUE DE SUPERFICIE AL AUTOCLAVE -

Se hicieron ensayos previos, para los cuales se prepararon las muestras en la siguiente forma:

Se tomaron caños del vidrio a probar, de diámetro comprendido entre 1 y 2 cm. y de unos 0,6 mm. de espesor de paredes, y se hicieron estirones al soplete cada 20 cm. de longitud; se cortaron luego por las partes estiradas, y se cerró en forma cónica uno de los extremos de cada trozo. El otro extremo se dejó abierto para llenar el recipiente así obtenido.

Se cargaron las ampollas con agua destilada libre de CO_2 , hasta unos 17-18 cm. de altura, y se cerraron al soplete.

Método de trabajo ensayado.- Las ampollas cargadas se colocaron en el canasto del autoclave, y se sometieron a la acción del vapor a 3 atmósferas, durante 1 hora y media. Luego se sacaron y se dejaron enfriar y una vez completamente frías, se abrieron por el extremo de cierre, con ayuda de una pinza; el líquido se trasvasó a Erlenmeyers Pyrex, se le agregó 2 a 3 gotas de azul de bromotimol y se tituló con H_2SO_4 N/100.

Se realizó un primer ensayo de orientación trabajando con ampollas de 2 cm. de diámetro, las que se colocaron en el autoclave en número de 8, pero estallaron 6, todas ellas por la parte del cierre. Las 2 restantes se titularon y gastaron:

- 1) 0,21 ml. de SO_4H_2 N/100
- 2) 0,19 ml. de SO_4H_2 N/100

El principal inconveniente con que se tropezó en este ensayo y en otros de la misma índole realizados posteriormente, fué el elevado porcentaje de rotura. La gran mayoría de los ejemplares aparecía roto en la parte del cierre, pero una cierta proporción se astillaba longitudinalmente.

Se trató de buscar que factores influyen en la rotura, y al efecto se estudiaron las siguientes variantes:

- 1) Ampollas de vidrio de paredes muy gruesas.
- 2) Espesamiento de las paredes del tubo en el extremo de cierre.
- 3) Estrangulamiento espontáneo del vidrio, en lugar de estirarlo.
- 4) Templado del cierre de las ampollas.
- 5) Ampollas de cuello largo (tipo "medicinal").
- 6) Colocación invertida en el autoclave.
- 7) Variación del volumen de agua contenida.
- 8) Cerrado de las ampollas al vacío.
- 9) Regulación y variación cuidadosa y paulatina de la presión al comienzo y final del ensayo.
- 10) Ampollas de menor tamaño.
- 11) Ampollas protegidas por una camisa externa, de vidrio:
 - a) Sin agua entre las dos ampollas.
 - b) Con agua entre las dos ampollas: I) hasta la mitad de la altura
II) hasta 3-4 cm. de altura

Aparte de cada una de las variaciones ensayadas, se procedió en todos los casos en la forma antes detallada. Los resultados de estas pruebas van a continuación.

1º) Ampollas de vidrio de paredes gruesas.-

Se hicieron las ampollas con tubo de paredes de 3-4 mm. de espesor, resultando 100% de rotura.

El sistema no parece promisor.

2º) Espesamiento, y 3º) Estrangulación de vidrio.-

Se procedió a probar si la debilidad de la zona de cierre proviene del estiramiento del tubo, que adelgaza las paredes. Para ello, se hicieron ampollas, calentando el vidrio y haciéndolo girar en la llama, hasta que se produce la estrangulación espontánea del tubo. Además, se hicieron otras ampollas en la forma habitual, pero estirando en tres longitudes distintas el cuello de la ampolla (algo espesado previamente).

Se colocaron en el autoclave:	y rompieron
Ampollas espesadas y estranguladas	100%

Ampollas espesadas con el cuello muy estirado	60%
Ampollas espesadas con el cuello regularm. estirado	ninguna
Ampollas espesadas con el cuello poco estirado	100%

No se puede decir que ninguna de estas variantes introduce una mejora neta en el comportamiento de las ampollas, dado que las que no rompieron corresponden al tipo normal usado hasta aquí.

4°) Templado posterior al cierre.-

Con este ensayo, se buscó determinar si las roturas en la zona de cierre, se deben a tensiones dejadas en el vidrio por el proceso de fusión y estiramiento.

En este caso, las ampollas ya cerradas, se mantuvieron en llama semi-luminosa, en forma de lograr el templado del material.

Se dispusieron en el autoclave ampollas templadas y sin temprar y resultaron rotas el 50% de las de cada clase, de lo cual se deduce que no es este el factor que influye.

5°) Ampollas de cuello largo.-

Se hicieron ampollas con cuello estirado ("tipo medicinal"), las que una vez llenas se cerraron por la extremidad del cuello y no cerca de la base del mismo, como antes. Rompieron el 100% de las ampollas.

Evidentemente esta forma no es ventajosa.

6°) Colocación invertida.-

Como se observó que las ampollas siempre rompen en la parte superior, se decidió colocarlas invertidas en el canasto del autoclave, vale decir, con el extremo de cierre hacia abajo, y la base, que parece algo más reforzada y resistente, hacia arriba.

Rompieron el 80% de las ampollas así colocadas y del 20% restante algunas mostraron una disminución sensible en el volumen de agua, lo que evidencia que tenían una pérdida.

Tampoco en este caso se llega a resultado alguno.

8°) Cerrado de las ampollas al vacío y 9°) Regulación de la presión del autoclave.-

En estos ensayos se trabajó en las condiciones comunes de confección, lavado y llenado de las ampollas, pero, al cerrar, se procedió a eliminar el aire en la siguiente forma: Cuando el vidrio no está totalmente estirado y presenta aún un pequeño orificio, se hace hervir el agua contenida en la ampolla, y se cierra rápidamente el orificio.

Este ensayo se hizo 4 veces. La primera vez rompió sólo un 30%, y como este resultado era mejor que todos los obtenidos hasta entonces, se decidió confirmar en idénticas condiciones; pero, en esta segunda experiencia sólo quedó entero el 17% de las ampollas.

En un tercer ensayo, se volvió a utilizar el método de carga al vacío indicado, y se graduó la admisión de vapor al autoclave, así como su descarga, para ver si la variación brusca de la presión es la que provoca las roturas. No pudo demostrarse esto, pues rompieron el 75% de las ampollas.

En el cuarto ensayo, se decidió abandonar el cerrado al vacío, y probar nuevamente la regulación de la presión. Rompió el 65% del total de ampollas.

Se deduce de los 4 ensayos, que ni el cerrado al vacío, ni la regulación de la admisión de vapor al autoclave, tienen influencia en el fenómeno de rotura de las ampollas.

10°) Ampollas de menor tamaño.-

Se probó hacer ampollas menores, para ver si al ser menor el volumen de agua contenido, en relación con el espesor de las paredes, presenta alguna ventaja. Se utilizaron ampollas de 5 a 10 cm. de largo, y se obtuvo un 45% de rotura.

Según esto, las ampollas más chicas presentan algo mayor resistencia que las grandes, pero los resultados no son decisivos.

11°) Ampollas protegidas por una camisa externa.-

Se recurrió a este procedimiento para ver si una camisa externa

aminora la rotura. Las ampollas se hicieron y cargaron en la forma descripta, se encerraron en una camisa de vidrio cerrada en ambos extremos, y se llevaron al autoclave.

El ensayo se hizo según dos variantes:

a) dejando vacío el espacio comprendido entre las 2 ampollas;
b) colocando agua en dicho espacio. En este caso, se hicieron dos tentativas:

- I) llenando el espacio con agua hasta la mitad de su altura, y
- II) llenando con agua el espacio hasta 2-3 cm. de altura.

Variante a) :

30% rompieron totalmente (ampolla y camisa),
20% rompió la ampolla, quedando intacta la camisa,
50% quedaron intactas.

El progreso no es muy notable.

Variante b) :

Caso I) : Se colocaron en el autoclave ampollas con camisa, con agua en el espacio intermedio hasta la mitad de su altura, y un número igual idénticamente preparadas, pero sin camisa externa, con fines comparativos.

Se llevaron al autoclave, y, al extraerlas resultaron rotas el 90% de las ampollas simples, y, por el contrario, de las ampollas con envoltura sólo rompió un 20% de las ampollas internas. Las ampollas sanas, se extrajeron de sus vainas, y se encontraron en algunas, pérdidas apenas perceptibles, atribuibles a defectos de cierre.

Caso II) : En este caso, la carga de agua de las ampollas internas se hizo sólo hasta unos 2 cm. por debajo del cono de cierre, para compensar la dilatación del agua al someterlas al autoclave.

Se prepararon ampollas con agua hasta la mitad de la altura del espacio entre la interior y su vaina, y un número igual con agua sólo hasta 2-3 cm. de altura. Se llevaron al autoclave, como

siempre.

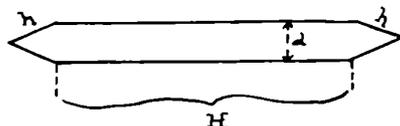
Extraídos los ejemplares, se comprobó que de las del primer grupo, rompió un 50% de las camisas externas y de las del segundo no rompió ninguna. Abiertas las camisas y verificados los cierres, se comprobó que no perdían.

Conclusiones:

Se deduce en consecuencia, que el método de proteger las ampollas con una camisa externa cargada con agua hasta 2-3 cm. de altura del espacio intermedio, da buen resultado para evitar la rotura. Se observa también que es conveniente llenar las ampollas internas hasta unos 2 cm. por debajo de la base del cono de cierre. Por otra parte, se verificó que el ataque producido sobre el vidrio en estas condiciones, es igual al encontrado para las ampollas sin envoltura.

Cálculo de los resultados.- Para poder comparar los resultados obtenidos por este método para caños de distinto diámetro, es necesario referirse a la unidad de superficie y conocer por ende la superficie interna de las ampollas, cálculo que se realiza en la siguiente forma:

Se trata de la superficie de un cilindro, terminado en dos conos muy aproximadamente iguales;



$$\begin{aligned}
 S. \text{ int.} &= \pi d \cdot H + 2 \left(\frac{2 \pi \cdot r \cdot h}{2} \right) \\
 &= \pi d \cdot H + 2 \pi \cdot r \cdot h \\
 &= \pi d \cdot (H + h) \quad (A)
 \end{aligned}$$

En la práctica, H y h resultan prácticamente constantes e iguales a:

$$H = 17 \text{ cm.}$$

$$h = 1,5 \text{ cm.}$$

Sustituyendo estos valores (A), se tiene:

$$\begin{aligned}
 S. \text{ int.} &= 3,14 d \cdot (17 + 1,5) \\
 &= 58,09 d.
 \end{aligned}$$

De la consideración de los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, llegamos a deducir un método de determinación de alcalinidades de vidrios por ataque al autoclave, con el que se puede comprobar si un vidrio es neutro o no, y los diferentes grados de alcalinidad que caracterizan a los distintos vidrios.

METODO DEFINITIVO DE TRABAJO

1°) Preparación de las ampollas.-

Las ampollas se hacen estirando el tubo del vidrio a ensayar, cada 20 cm. de longitud, cortando por la parte estirada, y cerrando un extremo en forma cónica, como se ha indicado. Se lavan 3 veces con agua corriente, 1 vez con ácido acético 0,1 M, otras 3 veces con agua corriente, y se enjuagan con agua destilada libre de CO₂. Luego se cargan con agua destilada libre de CO₂ hasta unos 2 cm. por debajo de la base del cono superior, y se cierran al soplete.

Las vainas o camisas, se preparan de trozos de tubo de unos 50 cm. de largo y de diámetro 8 a 10 mm. mayor que el de las ampollas, que se estiran y cierran en uno de los extremos. Se introducen las ampollas a ensayar, ya cargadas, en los tubos así formados, y se estiran estos al soplete, un poco por encima de la extremidad superior de la ampolla interna. Se dejan enfriar, se introduce en el espacio entre ambos tubos, agua hasta 3-4 cm., y se cierran al soplete.

2°) Técnica de trabajo.-

Se colocan en el canasto del autoclave las ampollas con sus vainas y se llevan al autoclave, donde se introduce vapor gradualmente hasta llegar a 3 atmósferas, presión a la cual se las mantiene durante 1½ hora.

Pasado este tiempo, se saca el canasto con las ampollas y se enfrían sumergiendo en agua. Se rompen los extremos de las camisas con la ayuda de una pinza y se sacan las ampollas interiores, que se enfrían ulteriormente si es necesario.

La ampolla fría, se abre por un extremo, rompiendo el pico de cierre (cuidando de no perder líquido), se invierte sobre un Erlenmeyer Pyrex y se rompe el pico de cierre del otro extremo (con las mismas precauciones), dejando escurrir bien. Vacía la ampolla en esta forma, no burbujea aire a través del líquido y por consiguiente no se producen interferencias debidas al CO₂. Se agregan 3 gotas de

azul de bromo-timol y se titula con SO_4H_2 N/100. Se compara con un testigo contenido en otro Erlenmeyer, que tiene 3 gotas de indicador en un volumen semejante de agua destilada libre de CO_2 .

3º) Expresión de resultados.-

Habiendo determinado la superficie de las ampollas con ayuda de la fórmulas vistas (A y B), se expresan los resultados en ml. de SO_4H_2 N/100 por cm^2 , los cuales, multiplicados por el factor 0,31 dan los mg. de ONa_2 , cedidos por cm^2 de vidrio.

ENSAYOS PREVIOS

Previamente a la utilización definitiva del método, se realizaron dos ensayos tendientes a comprobar la influencia del tiempo de ataque y del volumen de agua empleado, en la cantidad de álcali cedida por el vidrio.

Influencia del tiempo:

Se utilizaron 9 ampollas de 2 cm. de diámetro, y se trabajó en la forma establecida, pero dejándolas al autoclave 1, 2 y 3 horas.

Al finalizar la primera hora, se extrajo el canasto del autoclave y se separaron 3 ampollas, volviéndose a poner en el autoclave las 6 restantes. Las ampollas separadas se titularon, y gastaron:

- 1a.) 0,19 ml. SO_4H_2 N/100
- 2a.) 0,20 " " "
- 3a.) 0,20 " " "

Después de la segunda hora, se separaron 3, volviendo las otras al autoclave. Tituladas aquellas, dieron los siguientes valores:

- 4a.) 0,31 ml. SO_4H_2 N/100
- 5a.) 0,32 " " "
- 6a.) 0,32 " " "

A la tercera hora, se separaron las 3 ampollas restantes, pero una de ellas estalló al abrirla; las otras dos produjeron los siguientes datos:

- 7a.) 0,45 ml. SO_4H_2 N/100
- 8a.) 0,44 " " "

Conclusión:

Se observa en estos resultados una neta proporcionalidad entre el tiempo y la magnitud del ataque.

Influencia del volumen de agua:

Se tomaron 3 ampollas preparadas simultáneamente con las del ensayo anterior, y de iguales dimensiones, y se sometieron al autoclave durante 3 horas a 3 atmósferas como anteriormente, pero cargando las ampollas a analizar de agua hasta la mitad de su altura.

La titulación de estas muestras dió:

1a.) 0,28 ml. SO_4H_2 N/100

2a.) 0,28 " " "

3a.) 0,29 " " "

Conclusiones:

Comparando estos resultados con los correspondientes del ensayo anterior (amp. 7a. y 8a.) se ve una proporcionalidad entre la magnitud del ataque y el volumen de agua. A "grosso modo", resulta que a doble volumen de agua corresponde doble ataque, como lo evidencia la titulación.

En estos ensayos previos, no se procedió al cálculo de la cantidad de álcali por cm^2 de superficie, porque a los efectos de la comparación bastaban con los resultados obtenidos al titular.

A continuación se detallan los resultados obtenidos aplicando este método de ataque al autoclave a los mismos vidrios que se estudiaron por el método del polvo. En estas determinaciones se trabajó por duplicado e triplicado, práctica que es aconsejable seguir al aplicar el método.

CUADRO VI

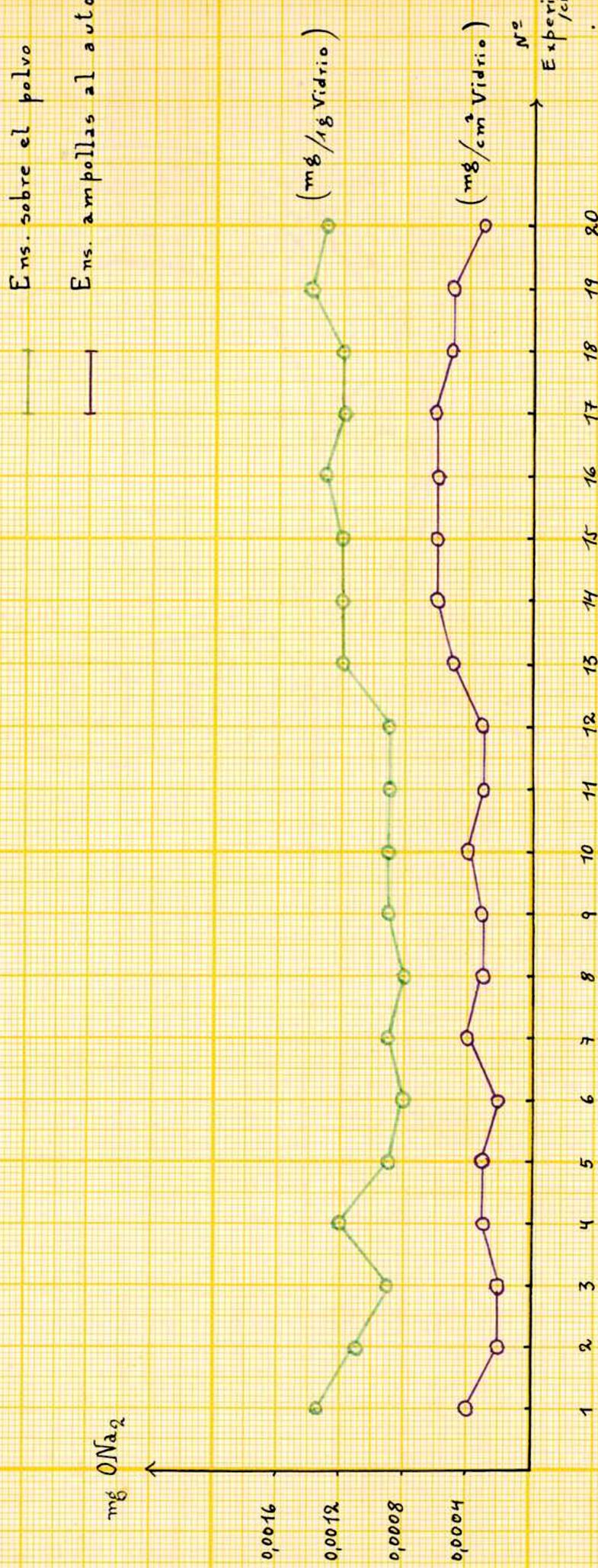
Tipo de vidrio	Sup. interna, cm ²	ml. SO ₄ H ₂ N/100 gast.	mg. ONa ₂ por cm ²	Promedio
A	71,0268	0,06	0,0002	0,0003
	71,0268	0,05	0,0002	
	99,4526	0,10	0,0002	
	100,0780	0,06	0,0001	
	63,3181	0,05	0,0002	
	62,7372	0,06	0,0003	
	63,8990	0,16	0,0008	
	63,3181	0,07	0,0003	
B	78,9928	0,09	0,0003	0,0004
	80,2231	0,17	0,0007	
	79,6078	0,13	0,0005	
	78,3782	0,08	0,0003	
	75,5170	0,05	0,0002	
	75,5170	0,16	0,0007	
	75,5170	0,09	0,0004	
	74,9361	0,12	0,0005	
C	134,7688	0,17	0,0004	
	86,5541	0,07	0,0002	
	66,2026	0,05	0,0002	
	69,7080	0,08	0,0003	
	59,8327	0,06	0,0003	
	64,4799	0,05	0,0002	
	69,1271	0,10	0,0004	
	56,9282	0,05	0,0003	

Tipo de vidro	Sup. interna, cm ²	ml. SO ₄ H ₂ N/100 gant.	mg. ONa ₂ por cm ²	Promedio
C (cont.)	79,7743	0,08	0,0003	0,0004
	65,0608	0,08	0,0004	
	75,5170	0,08	0,0003	
	58,0900	0,06	0,0003	
	75,5170	0,13	0,0005	
	92,9440	0,18	0,0006	
	100,4957	0,18	0,0006	
	69,7080	0,13	0,0006	
	63,3181	0,12	0,0006	
	72,0316	0,10	0,0005	
	75,8074	0,12	0,0005	
	59,2518	0,06	0,0008	
D	79,6078	0,27	0,0011	0,0011
	79,6078	0,26	0,0010	
	88,8700	0,30	0,0011	
	86,5073	0,27	0,0010	
	54,5161	0,16	0,0009	
	54,5161	0,13	0,0007	
	107,6064	0,31	0,0009	
	110,1259	0,59	0,0017	
E	90,1103	0,44	0,0014	0,0013
	95,0841	0,48	0,0016	
	52,8619	0,22	0,0013	
	67,9653	0,28	0,0013	
	63,3181	0,26	0,0013	
	48,2147	0,20	0,0013	

Tipo de vidrio	Sup. inter- na, cm ²	ml. SO ₄ H ₂ N/100 gast.	mg. CNa ₂ per cm ²	Promedio
E (cont.)	83,0687	0,38	0,0014	
	96,1103	0,36	0,0012	
F	96,3306	0,38	0,0012	0,0021
	88,8700	0,24	0,0008	
	53,4477	0,43	0,0025	
	103,8365	1,08	0,0032	
	83,9214	0,82	0,0030	
G	77,1498	4,34	0,0174	0,0173
	77,1498	4,35	0,0175	
	76,5361	4,20	0,0170	
H	77,1498	5,15	0,0207	0,0193
	74,0844	4,52	0,0189	
	75,3096	4,47	0,0184	

Para mayor ilustración, se compararon gráficamente los resultados obtenidos para el vidrio tipo "C", por el método del polvo y el del autoclave, resultando dos curvas de paralelismo indudable. Los números de muestra, corresponden a un mismo trozo de tubo, una de cuyas mitades se reducía a polvo y con la otra, se construía la ampolla. Pueden verse en el gráfico correspondiente, los resultados de esta comparación.

Resultados obtenidos realizando el Ensayo del Polvo y el de Ampollas al Autoclave sobre las mismas muestras de Vidrio



Como dato complementario, y buscando también una relación, se determinaron las densidades de algunos de los vidrios comparados, dato que puede servir como control de fabricación.

Los primeros ensayos se hicieron con el método del picnómetro, pero tanto en el caso de usar trozos grandes de vidrio, como en el de utilizar el polvo, no se obtuvieron resultados concordantes para un mismo vidrio, atribuyéndose el fenómeno, a la presencia de pequeñísimas burbujas de aire ocultas.

Debido a esto, se utilizó el método de la balanza, como se describe a continuación:

Se tomó un alambre de Pt muy fino, de unos 30 cm. de largo, se frotó con vaselina (quitando luego el exceso), y se hizo un nudo corredizo en uno de sus extremos, para sujetar trozos de vidrio. Se colgó del gancho del platillo de una balanza de precisión, y se pesó exactamente.

En el lado izquierdo de la balanza, se colocó una plataforma de metal en forma de puente, que cubría el platillo, permitiéndole oscilar libremente, y separada lo menos posible de él.

Sobre la plataforma se colocó un vaso de p.pdos. de 250 ml. conteniendo H₂O destilada hervida, a 25°C. ($\pm 1^\circ\text{C}$.), en un volumen tal que permita luego sumergir el trozo de vidrio suspendido del alambre. Se pesó luego el alambre colgado del gancho, y parcialmente sumergido en el agua, cuidando que penetre en ella perpendicularmente (para aminorar el efecto de la tensión superficial), y que no roce las paredes del vaso.

Se retiró la plataforma, se secó el alambre, se colgó de él, el trozo de vidrio en estudio, y se pesó. Luego se repuso el vaso y se pesó el trozo de vidrio sumergido, con las precauciones indicadas para el alambre.

Si : p : peso del alambre en el aire;

p' : peso del alambre sumergido;

P : peso del vidrio y alambre en el aire, y

P': peso del vidrio y alambre sumergidos,
se calcula la densidad con la fórmula:

$$D_{25/25} = \frac{(P - p)}{(P - p) - (P' - p')}$$

Multiplicando el valor resultante, por la densidad del agua a 25°C. se tiene el peso específico del vidrio ensayado:

$$P. \text{ esp.} = D_{25/25} \times 0,99707$$

El trozo de vidrio, se elige lo más exento posible de burbujas y de un peso de alrededor de 5 gr.; se lava y seca cuidadosamente antes de hacer la determinación. Las pesadas se hacen después de unos 15 minutos de haber sumergido el material en el agua, para uniformar la temperatura.

Los resultados obtenidos aplicando el método a algunos de los vidrios probados con los dos métodos anteriores indican una relación directa entre la densidad y la alcalinidad, como se ve en la tabla siguiente:

CUADRO VII

Tipo de vidrio	Densidad exper.	Promedio	Tipo de vidrio	Densidad exper.	Promedio
A	2,2438	2,2440	G	2,5016	2,5022
	2,2442			2,5022	
B	2,3633	2,3639		H	
	2,3645		2,5029		
D	2,3167	2,3196	2,5024		
	2,3190		2,5019		
	2,3231				
E	2,3913	2,3908			
	2,3905				
	2,3907				

ANÁLISIS DE LOS VIDRIOS

ESTUDIADOS

Todos los vidrios empleados hasta aquí, fueron analizados según el método que se describe a continuación:

Se trabaja sobre $\pm 0,2$ gr. de material, pesado al 0,1 mg., molido a polvo impalpable en mortero de ágata. Se pasa a una cápsula de Pt, y se ataca con FH por dos veces, en presencia de exceso de SO_4H_2 . El residuo se toma con HCl diluido, en caliente, y si no es límpido, se filtra. (En este insoluble, deberá buscarse Ba, Sr, Sb, Sn, Pb; a veces, se trata de Al_2O_3).

La solución clorhídrica caliente, se trata con SH_2 , el que precipitará el Cu, As, Sb, Sn, Pb, que pudiera haber provenientes de impurezas de las materias primas.

Al líquido claro se le añaden unas gotas de agua de Br, y se calienta; se añade entonces NH_4OH hasta ligero exceso, y se precipitan en esta forma el Fe y el Al.

Se decanta, filtra y lava con agua caliente, y se calcina la mezcla de hidróxidos; se pesa, y se tiene el dato de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

El material calcinado, se funde con 10 veces su peso de CO_3Na_2 , y se toma con agua y HCl. En el líquido resultante, se determina el Fe colorimétricamente con SCN NH_4 . El Fe obtenido, se expresa como Fe_2O_3 , y restándolo de la mezcla de óxidos, se tiene el Al_2O_3 .

El filtrado de la separación de Fe y Al, se concentra, alcaliniza con NH_4OH , y se trata con oxalato de amonio, con lo cual precipita el Ca. Se deja en digestión, luego en reposo, enfriando con agua exteriormente. Se filtra y lava el ppdo. y se calcina al soplete; luego se pesa y se tiene el Oca.

En el filtrado, se determina el Mg, precipitándolo como $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$,

etc., y expresando como OMg. En caso de pequeñas cantidades, se precipitó como oxinato de Mg.

El líquido resultante de la separación del Mg, se evapora a seco en cápsula de Pt, calcinando suavemente hasta eliminar las sales amoniacales y la materia orgánica. El residuo se redissuelve en agua clorhídrica, se calienta, alcaliniza con NH_3 y se le agrega $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ sólido; se digiere, filtra, lava y reevapora, repitiendo el proceso 2 veces. El residuo se calcina suavemente y se pesa : $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2$.

Se redissuelve con agua caliente y gotas de HCl concentrado y se le agrega Cl_2Ba en ligero exceso, se hierve y digiere 5 minutos. Se agrega luego ClO_4H 60%, evaporando hasta vapores blancos de ClO_4H . El residuo se pasa a tubos de centrifuga (de vidrio Pyrex, tarados), con alcohol, y se lava en ellos con el mismo solvente, 3 veces. Se seca a temperatura menor de 300°C . y se pesa el ClO_4K , que se expresa como K_2O . Expresando luego este dato como SO_4K_2 y restando de la suma de sulfatos obtenida antes, se tiene el SO_4Na_2 , que se expresa como ONa_2 .

En otra muestra, se determina el SiO_2 , fundiendo 0,2 gr. de vidrio con CO_3Na_2 , tomando con HCl diluido, y haciendo 3 evaporaciones clorhídricas, habiéndose eliminado previamente el B_2O_3 con alcohol metílico.

El residuo de la última evaporación, se toma con agua caliente y gotas de HCl, se filtra, se lava y calcina en cápsula de Pt, y se pesa. Se evapora en la misma cápsula con FH y SO_4H_2 dos veces, se calcina suavemente y se pesa. La diferencia entre ambas pesadas, da el SiO_2 .

Para determinar el B_2O_3 , se trabaja sobre una nueva muestra de 0,2 g. que se funde en cápsula de Pt con 6 veces su peso de CO_3Na_2 , y se toma con agua caliente y gotas de HCl. Se agrega luego HCl (6 ó 12 N) gota a gota hasta no más efervescencia, y luego CO_3Ca pre-

precipitado impalpable, hasta neutralizar el HCl, y luego un ligero exceso. Se hierve 5-7 minutos, se enfría algo y se deja decantar. El líquido se pasa a tubos de centrifuga y el precipitado se lava con agua caliente, que se une al líquido anterior. Se centrifuga 2-3 minutos, se pasa el líquido a un Erlenmeyer (se filtra si es necesario) y el residuo se lava en los tubos con agua caliente, centrifugando, etc. El lavado se repite 2 veces, reuniendo todos los líquidos; éstos se neutralizan al metilorange con HCl 0,1 N, se hierven para eliminar el CO₂, se añade 1-2 gr. de manitol y fenolftaleína, y se titula con HONa 0,1 N en la forma usual. Se expresa en B₂O₃.

Los vidrios ensayados, tienen la composición que se expresa seguidamente:

CUADRO VIII

Vidrio tipo	SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	OCa %	OMg %	ONa ₂ %	OK ₂ %
A	81,42	12,60	1,50	0,04	0,36	0,05	3,24	0,65
B	73,70	6,00	9,54	0,06	0,70	0,55	7,22	1,70
C	70,74	8,65		9,26*	0,72	vest.	10,50	
D	68,90	9,03		8,87*	2,76	vest.	10,35	
E	70,60	6,98		8,65*	3,29	0,83	9,62	
F	71,60	6,52		7,54*	3,97	0,81	9,47	
G	71,65	1,57	2,02	0,29	8,05	2,05	12,65	1,63
H	70,04	0,81	3,26	0,34	9,16	0,60	14,84	0,67
I	71,09	0,83	1,80	0,36	9,24	0,54	15,52	0,50

* El Fe₂O₃ no se determinó por no tener importancia fundamental, considerando que de acuerdo a las impurezas de la materia prima, no puede ser superior a 0,3%.

Todos los datos obtenidos en este trabajo, se reunieron en un cuadro, con el fin de evidenciar las correlaciones existentes entre ellos. En ese cuadro, se comparan las composiciones de los vidrios, con las alcalinidades determinadas por el método del autoclave, y por él del polvo, y con las densidades. Se engloban en él, los datos

de Fe y Al, Ca y Mg, y Na y K, con el fin de hacer más fácil la comparación, y dado que cada par está formado por elementos que se comportan de igual manera respecto a la alcalinidad.

CUADRO IX

Tipo de vidrio	SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ %	OCa + OMg %	ONa ₂ + OK ₂ %	mg.ONa ₂ por gr. vidrio	mg. ONa ₂ por dm ² superf.*	Densidad
A	80,60	12,10	2,15	0,32	4,45	0,006	0,03	2,244
B	73,70	6,00	9,60	1,25	4,45	0,011	0,04	2,364
C	70,74	8,65	9,26	0,72	10,50	0,011	0,04	—
D	68,90	9,03	8,87	2,76	10,35	0,018	0,11	2,320
E	70,60	6,98	8,65	4,12	9,62	0,018	0,13	2,391
F	71,60	6,52	7,54	4,78	9,47	0,022	0,21	—
G	71,65	1,57	2,31	10,10	14,28	0,257	1,73	2,502
H	70,04	0,81	3,60	9,76	15,51	0,259	1,93	2,502
I	71,09	0,83	2,16	9,78	16,02	0,299	0,14*	—

* Los datos de esta columna, son los obtenidos por el método del autoclave sobre ampollas, con excepción del vidrio "I", mucho más alcalino, el cual se ensayó en forma de baloncitos al baño maría.

Como puede verse, a mayor contenido de álcalis según el análisis, corresponden valores crecientes para las alcalinidades (método del polvo y del autoclave) y para las densidades. En el caso de los vidrios "C" y "D", de contenido semejante de Na y K, la alcalinidad es mayor en el segundo, correspondiendo a mayor cantidad de Ca y Mg. Otro tanto ocurre con los vidrios "E" y "F", de menor porcentaje de álcalis que los "C" y "D", pero mayor contenido de Ca y Mg.

Finalmente, se comprobó la fidelidad del método del polvo para dar una idea de la composición de los vidrios por la determinación de su alcalinidad, aplicándolo a 10 vidrios distintos, algunos que difieren poco en su composición. Los resultados, junto con los análisis

de los vidrios, se muestran en el cuadro que sigue.

CUADRO X

Vidrio Nº	SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ %	OCa %	OHg %	ONa ₂ + OK ₂ %	mg. ONa ₂ / 1 gr. de pol- vo vidr.
1	72,31	7,31	9,63	0,37	0,76	9,53	0,0089
2	71,50	8,09	9,54	0,36	0,76	9,66	0,0078
3	71,93	7,38	9,58	0,37	0,76	10,10	0,0093
4	69,98	9,41	9,31	0,38	0,74	10,29	0,0093
5	72,95	5,93	9,71	0,36	0,67	10,42	0,0101
6	71,80	5,85	9,56	0,36	0,66	11,71	0,0148
7	70,80	8,51	8,11	3,13	0,77	8,97	0,0170
8	73,25	6,54	7,58	3,22	0,76	9,34	0,0171
9	71,60	6,52	7,54	3,97	0,81	9,47	0,0208
10	82,60	—	2,78	0,28	0,37	14,10	0,9625

ENSAYO COMPLEMENTARIO PARA
ESTUDIAR LA INFLUENCIA
DEL TEMPLADO

A pesar de que, como dijimos en la parte teórica, no son los métodos de determinación de alcalinidad que reducen el vidrio a polvo los más indicados para observar la influencia del templado sobre la alcalinidad del vidrio, decidimos ver que resultados se obtenían aplicando el método del polvo aquí descripto, sobre los mismos vidrios, antes y después de sometidos al recocido durante 3-4 horas a 540°C., en un horno en el que se encuentran presentes los gases de la combustión.

Los ensayos se realizaron sobre 6 distintos tipos de vidrio, obteniéndose los siguientes resultados:

CUADRO XI

Vidrio Tipo:	Sin templar	Templado
	mg. de CaO_2 por 1 g. de vidrio	
A	0,0085	0,0062
B	0,0093	0,0093
C	0,0093	0,0054
D	0,0132	0,0124
E	0,0186	0,0186
F	0,0209	0,0186

Conclusiones: Puede observarse una cierta tendencia a disminuir la alcalinidad con el templado en contacto con los gases del horno, pero, sólo se manifiesta en algunos vidrios, debido tal vez a que la influencia del templado depende de la composición del vidrio.

CONCLUSIONES

Se han estudiado aquí dos métodos de determinación de la durabilidad de vidrios: uno efectúa el ataque sobre el vidrio previamente reducido a polvo, y el otro, en cambio, utiliza el objeto a analizar en su forma definitiva. En este último caso se desarrollaron dos variantes: a) ataque al baño maría, para vidrios muy alcalinos, y b) ataque al autoclave, para vidrios "tipo neutro".

Se estudió también la relación entre las alcalinidades determinadas por estos dos métodos y la composición química, para lo cual se realizó el análisis de todos los vidrios utilizados en los ensayos.

Se determinaron asimismo las densidades de los mismos vidrios, buscando la relación que pudiera haber con la alcalinidad y con la composición química.

Se consigna también, como dato puramente ilustrativo, los resultados obtenidos en el control - por el método del polvo - de las diferencias de alcalinidades ocasionadas por el templado.

Del análisis de los resultados obtenidos en los ensayos hasta aquí detallados, se deduce lo siguiente:

A) Método del polvo.-

1) El método del polvo para determinar la alcalinidad del vidrio, realizado ateniéndose a los detalles de técnica indicados en el texto, da resultados concordantes en sucesivas determinaciones sobre un mismo vidrio, lo cual exime de trabajar sobre un gran número de muestras, bastando con un simple duplicado.

2) Es un método rápido, y de sencilla realización, no requiriendo ningún aparato especial, por lo que resulta apto para ensayos diarios.

3) Permite apreciar cambios de composición, siendo entonces aplicable a controles de fabricación.

4) Sus resultados son concordantes con los obtenidos por el ataque de superficie entera, por lo menos para vidrios cuya composición esté dentro de los límites indicados en los cuadros de análisis.

5) Por todo lo anterior, es este un método que permite formarse criterio sobre la durabilidad de los vidrios y su aplicabilidad o no a un uso determinado.

B) Método de ataque de superficies enteras al baño maría.-

6) El método de ataque al baño maría operando con baloncitos del vidrio, es de ejecución rápida y poco complicada.

7) Tiene, sin embargo, el inconveniente de requerir el cálculo de la superficie interna; pero, esto puede obviarse utilizando un molde para la confección de los baloncitos, aunque es muy difícil obtenerlos siempre del mismo espesor de paredes. Empero, el error al considerar igual superficie para los balones obtenidos con un mismo molde, no gravita mayormente sobre los resultados.

8) No sirve para vidrios "neutros", porque requiere mucho tiempo de calentamiento (más de 2 horas).

C) Método de ataque de superficies al autoclave.-

9) Es un método bueno en cuanto a resultados, pero largo, tanto en el tiempo de ataque como en la preparación de las ampollas.

10) Es laborioso el cálculo de la superficie interna, y acá no puede considerarse igual en todos los casos, pues los caños son de diámetro y espesores de paredes muy variados.

11) En este ensayo, se observa proporcionalidad entre la intensidad del ataque y el tiempo de acción.

12) Hay una cierta proporcionalidad entre el volumen de agua empleado y el ataque resultante.

D) Determinación de densidades.-

13) Parece haber una relación entre la composición química y la densidad, por lo menos dentro de ciertos límites cuali y cuantitativos de composición de vidrios, lo que permitiría utilizar a esta

determinación como control de fabricación.

14) Es un método rápido y de resultados aceptables.

E) Influencia de la composición química en la alcalinidad del vidrio.

15) Se ha probado que tanto para los ensayos sobre el polvo como los de ataque de superficies enteras, la mayor alcalinidad está en perfecta concordancia con el mayor porcentaje en álcalis.

16) En los casos de igual cantidad de álcalis, la mayor alcalinidad corresponde a los vidrios con más alto contenido en Ca y Mg.

17) En general puede decirse que los vidrios con elevado porcentaje de B_2O_3 presentan menor alcalinidad, aun con algunas variaciones cuantitativas en otros componentes, tal como lo indican los cuadros de análisis. Con la salvedad de que esta conclusión es válida para composiciones dentro de los límites de los indicados cuadros.

F) Influencia del templado.

18) El método del polvo aplicado a la determinación de alcalinidades de vidrios antes y después de recocidos o templados, permite apreciar alguna variación, pero no muy definida, debido tal vez a que la influencia del templado varía con la composición química del vidrio y con los gases del horno de templado.

— oOo —

Nav. de Bousso

B I B L I O G R A F I A

- 1) Scholes, "Modern Glass Practice", 1941.
- 2) The Glass Industry, 2, 61,(1938).
- 3) Appert-Henrivaux, "Verre et Verrerie", (1894), pág. 51.
- 4) Morey, "Properties of Glass", 1938.
- 5) Zachimmer, "Handbuch der Mineralchemie", 1, 855, (1912); Morey, 4)
- 6) The Glass Industry, 2, 86 (1947).
- 7) Carter, "The Glass Industry", 10, 371 (1939).
- 8) Knapp, "The Glass Industry", 1, 17 (1941).
- 9) Wiener Klinische Wochenschrift, (1913), pág. 406; Knapp, 8)
- 10) Z. f. angew. Chemie,(1915), pág. 469; Knapp,8)
- 11) Granger, "Céramique et Verrerie", 5 (1931).
- 12) Phillips, "Glass - The Miracle Maker", (1941), pág. 53.
- 13) Hodkin-Cousen, "A Text-Book of Glass Technology", 1929.
- 14) Thuret, "Chimie et Industrie", 56,(3), 185-97 (1946). "J. Am. Cer. Soc.", 3 (1947).
- 15) The Glass Industry, 4, 191 (1946).
- 16) Tarnopol-Junge, "J. Am. Cer. Soc.", 2 (1946).
- 17) Foerster, "Z. Instrumentenk", 13, 457 (1893); Morey, 4)
- 18) Hamilton-Hubbard-Finn, "The Glass Industry", 3, 102 (1938).
- 19) Long, "Les Propriétés Physiques et la Fusion du Verre", 1933.
- 20) Keppeler, "Sprechsaal", 1928, pág. 300-5; Long, 19)
- 21) Keppeler, "Glastechnische Berichte", 11 (1934); "The Glass Industry", 22)
- 22) Keppeler, "The Glass Industry", 2, 43 (1936).
- 23) Peddle, "J. Soc. Glass Technology", 21, 4-5 (1920); Hodkin-Cousin, 13)
- 24) Enss, "Glastechnische Berichte", 449-76 y 509-19 (1927-28); Long, 19)
- 25) Mylius-Foerster, "Z. Instrumentenk", 9, 117-22 (1889); Morey, 4)
- 26) Simpson, "The Am. Cer. Soc. Bull.", 3, 70,(1947).

- 27) Paddle, "Trans. Opt. Soc.", 23, 122 (1921-22); Hodkin-Cousen, 13)
- 28) Turner, "J. Amer. Cer. Soc.", 7, 313 (1924); Hodkin-Cousen, 13)
- 29) Turner-Canwood-English, "J. of Glass Techn.", (1917); Damour, "Cours de Verrerie", II, 1936.
- 30) Turner, "Glass Technology", 2, 219 (1918); Damour, "Cours de Verrerie", III, 1936.
- 31) Besborodow, "Keramische Rundschau", 45 (1927); Damour, "Cours de Verrerie", III, 1936.
- 32) Ippach, "Sprechsaal", 239-41, 246-54, 281-84, (1927); Long, 19)
- 33) Keppeler, "Glastechnische Berichte", 97-108, (1927-28); Long, 19)
- 34) Weber, "Polyt. Journ.", 232, 349; Hodkin-Cousen, 13)
- 35) Techeuschner, "Handbuch der Glasfabrikation", Leipzig, 1885; Hodkin-Cousen, 13)
- 36) Koerner, "Sprechsaal", 48, 332 (1915); Hodkin-Cousen, 13)
- 37) Lyle, "J. Am. Cer. Soc.", 6, 201-4, (1943); "The Glass Industry", 8, 347 (1943).
- 38) Merrill, "The Glass Industry", 11, 468 (1943).
- 39) Geffken, "The Glass Industry", 3, 88 (1936).
- 40) Henrivaux, "Le Verre et le Cristal", pág. 48 (1897).
- 41) Bruckhausen, "Apth. Ztg.", pág. 1040 (1927); Knapp, 8)
- 42) Granger, "Céramique et Verrerie", 7 (1931).
- 43) "Journ. Glass Techn.", 1, 160 (1919); Granger, 42)
- 44) Herman-Segram, "The Glass Industry", 5, 203 (1941).
- 45) Owens-Emanuel, "The Glass Industry", 5, 203 (1941).
- 46) Gehlhoff-Schmidt, "Sprechsaal", N° 19 y 20 (1927); Long, 19)
- 47) Tooley-Parmelee, "The Glass Industry", 5, 177 (1939).
- 48) "J. Soc. Glass Techn.", 6, 102 (1922); Hodkin-Cousen, 13)
- 49) Hamilton-Hubbard-Finn, "The Glass Industry", 10, 363 (1939).
- 50) Bodendorf, "Apoth. Ztg.", 736 (1927); Knapp, 8)
- 51) "Bull. Soc. de Stôte Pharm.", 32 (1937); Knapp, 8)
- 52) "Phil. Trans.", parte 1, pág. 143 (1830); "Le Verre", 2,28 (1925).
- 53) "C.R. Acad. Sc.", T. 43, pág. 117-123 (1856); "Le Verre", 2,28 (1925).

- 54) "J. Soc. Glass Techn.", 4, 39 (1920); Hodkin-Cousen, 13)
- 55) Ritter, "Glas und Apparat", N° 21-22, 175 (1931); "Céramique et Verrerie", 10, 613 (1932).
- 56) Cornille, "Céramique, Verrerie et Emailerie", 1, 13 (1936).
- 57) Thoms, "J. Soc. Glass Techn. Proc.", 12, 86 y 104 (1928); Morey, 4)
- 58) Burch, "Bull. Amer. Cer. Soc.", 13, 200 (1934); Scholes, 1); Morey, 4)
- 59) Scholes, "Handbook of the Glass Industry", 71 (1941).
- 60) Keppeler-Hoffmeister, "Glastechnische Berichte", 76-89 (1927-28); Long, 19)
- 61) "J. Soc. Glass Techn. Proc.", 15, 52 (1931); Morey, 4)
- 62) Liebman-Rosenblatt, "The Glass Industry", 5, 203 (1941).
- 63) Herman-Shay, "J. Am. Cer. Soc.", 2 (1944); "The Glass Industry", 8, 354 (1944).
- 64) "J. Soc. Glass Techn.", 3, 230 (1910); Hodkin-Cousen, 13)
- 65) Weter, "Dinglers Polytechn. J.", 171, 129 (1863); "Ann. Physik. Chem.", 6, 431 (1879); Morey, 4; Hodkin-Cousen, 13)
- 66) "The Glass Industry", 4, 124 (1937).
- 67) Mauri, "Industria del Vetro e della Ceramica", 3 (1935); "Céramique, Verrerie et Emailerie", 9, 324 (1935).
- 68) "Chimie et Industrie", 12, 1060 (1927).
- 69) Pfeiffer, Wiedemanns Ann., T. 31, pág. 836 (1887) y T. 44, pág. 239 (1891); "Le Verre", 2, 28 (1925).
- 70) Kohlrausch, Ber., T. 24, pág. 3560 (1891), t. 26, pág. 2998 (1893); "Le Verre", 2, 28 (1925).
- 71) Haber, Schwenke, "Zeitschrift für Elektrochemie", T. 10, pág. 143, (1904); Damour, "Cours de Verrerie", III, 1936, pág. 235.
- 72) Hamilton-Hubbard-Finn, "The Glass Industry", 5, 226 (1940).
- 73) Mylius, "Zeitech. für Instrumentenkunde", 8, 267 (1888); "Zeitsch. anorg. Chem.", 55, 233 (1907) y 67, 200 (1910); "Silikat Zeitsch 1, 2, 25-45 (1913); Morey, 4)
- 74) Hamilton-Finn, "Techn. Bull. of the Nat. Bureau of Standards", 1, (1938); "The Glass Industry", 3, 102 (1939).
- 75) Hamilton-Finn, "The Glass Industry", 5, 179 (1938).
- 76) Williams-Weyl, "The Glass Industry", 6, 325 (1945).
- 77) Marboe-Weyl, "The Glass Industry", 26 (1945)
- 78) Nakagishi, "J. Soc. Chem. Ind. Japan", 36, 595B-596B y 672B-673B, (1933); Williams-Weyl, 76)