

## Tesis de Posgrado

# Determinación colorimétrica de anhídrido silícico : aplicación en el análisis rápido de cemento portland

Fernández Segura, Alberto

1951

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Fernández Segura, Alberto. (1951). Determinación colorimétrica de anhídrido silícico : aplicación en el análisis rápido de cemento portland. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0692\\_FernandezSegura.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0692_FernandezSegura.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Fernández Segura, Alberto. "Determinación colorimétrica de anhídrido silícico : aplicación en el análisis rápido de cemento portland". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0692\\_FernandezSegura.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0692_FernandezSegura.pdf)

T  
82

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Determinación Colorimétrica de Anhídrido Silíceo  
Aplicación en el análisis rápido de cemento portland

TESIS

Presentada por el licenciado: Alberto Fernández Segura  
para optar al título de Doctor en Química

Buenos Aires, Diciembre de 1951

TESIS: 692

A la memoria de mi padre.

A mi madre

Al presentar ósto mi trabajo de Tésis no quiero dejar de agradecer al Dr. Elías Catalano la dirección y valiosas indicaciones que tan útiles me han resultado.

Asimismo agradezco al Dr. José Bach la gentileza tenida al presentar este trabajo.-

Igualmente quiero hacer constar mi agradecimiento al Sr. Director Principal de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación Dr. Rogelio A. Trollos por haberme permitido efectuar este trabajo en la Dirección a su cargo.-

## PLAN

I) Reseña de los métodos colórimétricos empleados en la determinación de  $\text{SiO}_2$ .

II) Método del molibdato de amonio.

Parte experimental

a) Aparatos

b) Reactivos

c) Estudio experimental de la reacción

1) Consideraciones preliminares.

2) Influencia de la cantidad de reactivo empleada.

3) Influencia de la temperatura.

4) Influencia del hierro.

5) Influencia de los fosfatos.

6) Técnica propuesta.

7) Curva de calibración.

d) Aplicación al análisis de cementos.

1) Consideraciones preliminares.

2) Técnica de Rune Hedin. Resultados obtenidos.

3) Tentativa de determinación de  $\text{SiO}_2$  aprovechando el ataque efectuado para la determinación del Residuo Insoluble.

4) Modificación propuesta. Resultados obtenidos.

5) Conclusiones.

III) Bibliografía

Roseña de los métodos colorimétricos empleados en la determinación del anhídrido silíceo.-

El silicio molibdato de amonio tiene en solución ácida un intenso color amarillo(1) debido al complejo  $H_8[Si(MoO_7)_6]H_2O$ . Dienert y Wandenbulke(2) emplearon la formación de este compuesto para la determinación colorimétrica de sílice en aguas, usando en la comparación, patrones en cantidades conocidas de sílice o bien soluciones tipos de ácido pícrico como patrones permanentes.

Los fosfatos, arseniados y arsenitos(1) en muy pequeñas concentraciones no dan una coloración apreciable y concentraciones de hierro de aproximadamente 20 mg. por litro tampoco interfieren.

Thompson y Houlton(3) establecieron que los orto y meta silicatos dan la misma coloración con los molibdatos en medio ácido.

Schwartz(4,7,12) estudiando la determinación de sílice en aguas para calderas, estableció, que el máximo de coloración se obtiene en forma instantánea, cuando se añaden las soluciones de ácido y molibdato en rápida sucesión, y que la interferencia debida a los fosfatos se elimina mediante el empleo de la solución de ácido oxálico.

Alimerin y Zverov(5,6) en un estudio crítico sobre los métodos gravimétricos y colorimétricos empleados para la determinación de sílice, aconsejan como el mejor, el método de Dienert y Wandenbulke, indicando al mismo tiempo el modo de eliminar las interferencias debidas al P, Fe, ácidos minerales y F.

Posteriormente diversos autores( 8,9,10,11,13) propusieron la medición del color azul obtenido por reducción del complejo sílice molibdeo, empleando como agentes reductores el sulfite de sodio o el 1 amino2nftcl4sulfónico(14).-

Las determinaciones colorimétricas de sílice se efectúan generalmente en: aguas de consumo, aguas para calderas, soluciones blanqueadoras y en materiales biológicos. Es relativamente reciente la determinación colorimétrica de sílice en materiales ricos en este componente. Así Vasil'ov y Faktorovich(15) usan el método del re-

libdato de amonio para la determinación de sílice en arcillas, Illiminskaya(16) en cementos aluminosos, Brabson, Irvey, Maxwell y Scheeffor(17) en aleaciones de aluminio, Adams(18) lo emplea en análisis de rocas.

Rune Hodin(19) efectúa la determinación colorimétrica de  $\text{SiO}_2$  por el método del molibdato, en silicatos, minerales, cementos y clinker. La creix y Labalade(20) trabajando también con materiales ricos en sílice, establecieron que en sus condiciones de trabajo, el complejo sílico molibdico no cumple la ley de Beer, debiendo por consiguiente trazarse una curva de comparación. Asimismo, estos autores establecen, que desde que las curvas de absorción, en función de la longitud de onda, no muestran un mínimo pronunciado, es posible trabajar en un margen relativamente grande de longitudes de onda. Los autores emplean un filtro cuya máxima transmisión esté en los 440 m. m. .-

Resumen del método de análisis de silicatos de Rune Hedin

El método propuesto por Rune Hedin, se basa en la aplicación de técnicas colorimétricas al análisis de materiales silíceos como son: clinker, cemento, caolin, etc.. Este método se aplica a la determinación de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Las determinaciones colorimétricas se efectúan sobre partes alícuotas de soluciones de la muestra.

Damos a continuación un resumen del trabajo, que comprende las técnicas para la preparación de las soluciones de la muestra y las indicaciones generales para la determinación de los componentes arriba citados.

Además que el trabajo efectuado por Rune Hedin tiene, a nuestro juicio, una importancia grande ya que presenta en su conjunto el trabajo más completo de la colorimetría al análisis de silicatos, -

#### 1) Preparación de soluciones patrones

**Silicio:** Se funde aproximadamente 1 g. de arena de cuarzo, con carbonatos de sodio y de potasio. El producto de la fusión se disuelve en aproximadamente 250 ml. de agua y se filtra. Se determina por gravimetría  $\text{SiO}_2$ , siguiendo la técnica usual, sobre 100 ml. del filtrado. Después que la solución ha sido analizada, se diluye una parte alícuota de la solución, que contenga 100 mg. de  $\text{SiO}_2$  hasta aproximadamente 750 ml., en un matraz sforado de 1 litro y se neutraliza, usando ácido clorhídrico diluido y papel de tornasol como indicador. Se completa el volumen a 1 litro. Esta solución contiene 0,1 mg. de  $\text{SiO}_2$  por mililitro. -

**Aluminio:** Se disuelve en HCl 2 a 3 gramos de polvo de aluminio. Se neutraliza la solución con NaOH y se añade un pequeño exceso. Luego se hierve la solución durante 5 minutos y se elimina el ppdo. por filtración. El filtrado se precipita con sulfuro de amonio incoloro, se hierve y se filtra. Se acidula ligeramente con ácido clorhídrico y se hierve hasta que desaparezca todo el hidrógeno sulfurado. Se filtra para eliminar el azufre precipitado. Se precipita dos veces el aluminio del filtrado por medio de hidróxido de amon-



-nio. El precipitado se lava repetidas veces, se disuelve en ácido clorhídrico diluido y se lleva a volumen de 1 litro. Se efectúa la determinación gravimétrica de aluminio sobre 25 a 50 ml. de la solución. Una parte alícuota de la solución analizada se diluye para obtener una solución que contenga 0,05 mg. de  $Al_2O_3$  por mililitro.-

Hierro: Se disuelve en 100 ml. de agua 1 a 2 gramos de alumbre de hierro y la solución se filtra, el filtrado se acidula fuertemente con ácido clorhídrico. Se efectúa la titulación de hierro sobre unos 10 ml. de la solución. La solución analizada se diluye hasta tener una concentración de 1 mg. de  $Fe_2O_3$  por mililitro. Esta solución se tiene como solución patrón madre. Antes de usarla se diluye, una parte alícuota para obtener una "solución de trabajo" con un contenido de 0,01 mg. de  $Fe_2O_3$  por mililitro.-

Titanio: Se pesa en un crisol de platino, 1 g de Fluoruro de titanio y potasio. El fluoruro se humedece con agua y ácido sulfúrico y se lleva a humos sulfúricos varias veces. El residuo se disuelve en la menor cantidad posible de ácido sulfúrico. La solución se diluye a 100 ml. y se filtra. Se determina gravimétricamente  $TiO_2$  sobre 50 ml. del filtrado. Se diluye una porción del filtrado que contenga 100 mg. de  $TiO_2$  hasta llevarlo a 1 litro. Esta solución contiene 0,1 mg. de  $TiO_2$  por mililitro.-

Calcio: Se pesa 5 g. de  $Cl_2Ca$  libre de magnesio y se disuelve en unos 200 ml. de agua. Esta solución se filtra. Se determina  $CaO$  gravimétricamente sobre 50 ml. del filtrado. Se diluye la solución hasta tener 0,1 mg. de  $CaO$  por mililitro.-

Magnesio: Se pesa 0,0604 g. de magnesio P. A. y se disuelven en un pequeño volumen de ácido clorhídrico o sulfúrico. La solución se diluye a 1000 ml. con agua destilada. Se diluye 100 ml. de esta solución a 1000 ml. para obtener una solución que contenga 0,01 mg de  $MgO$  por mililitro.-

Sodio: Se mide, exactamente 32,26 ml. de una solución 0,1N de hidróxido de sodio preparada con  $NaOH$  P. A. libre de potasio y se neu-

traliza con un volumen igual de una solución 0,1 N de ácido clorhídrico y se diluye a 1000 ml., esta solución contiene 0,1 mg. de Na<sub>2</sub>O por mililitro.

Potasio: Se mide exactamente 21,28 ml. de una solución 0,1 N de hidróxido de potasio preparada con KOH P.A. libre de sodio, y se neutraliza con un volumen igual de una solución 0,1 N de ácido clorhídrico y se diluye a 1000 mililitros. Esta solución contiene 0,1 mg. de K<sub>2</sub>O por ml. Se puede también preparar pasando directamente KCl p.a., previamente secado.-

## 2) Preparación de las soluciones de la muestra.-

Solución N°1: Se pesa 2 g. de la muestra, se seca y finalmente pulverizada, en una cápsula de platino, y se calcina a la temperatura de 500-600 C para destruir la materia orgánica. Después que se ha enfriado, se le añade 2 ml. de agua y luego 15 ml. de HF al 40%. Se deshacen los grumos con una espátula de platino y la solución se evapora a sequedad en una plancha. Al residuo se le añaden 4 ml. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 l y se evapora hasta vapores sulfúricos hasta casi sequedad. Se pasa el residuo a un vaso y se le añaden unos 50 ml. de agua, mientras se va deshaciendo con una varilla de vidrio. La solución se hierve y neutraliza con NH<sub>3</sub> usando <sup>rojo</sup>rojo de metilo como indicador, y se coloca a baño maría durante 30'. Después de efectuar la digestión la solución se filtra a través de un filtro Jena 17 G 4 y el precipitado se lava 4 veces con porciones de 10 ml. de agua caliente. El filtrado se diluye a 200 ml. en un matraz aforado. Esta solución se emplea para la determinación de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O.

Solución N° 2: Se calcina 0,2 g. de la muestra seca y finalmente pulverizada, luego se mezcla intinamente con 0,5 g. aproximadamente de carbonatos de sodio y de potasio, en un crisol de platino. Esta mezcla se cubre con 0,25 g. de carbonatos de sodio y de potasio. Se tapa el crisol y se calienta con una llama pequeña hasta que el fondo este al rojo. Después de 10 minutos se coloca sobre un rehacer Mecker y se continua la disgregación en estas condiciones durante unos 25 minutos. Se deja enfriar, sin tomar ninguna medida

especial para acelerar el enfriamiento. Cuando esta llene con agua hasta las  $3/4$  partes de su volumen. Se calienta el fondo del crisol con una pequeña llana. Usualmente la masa fundida se desprende con facilidad de las paredes del crisol cuando el agua comienza a hervir. Se vuelca la solución del crisol y se agrega agua nuevamente. Se repite este procedimiento hasta que el crisol este limpio. Si es necesario se agregan unas gotas de HCl concentrado. También se limpia la tapa del crisol. La masa fundida debe romperse en una cápsula de platino y se disuelve en 50 a 100 ml. de agua adicionada de 2 ml. de  $\text{HCl}$  y algunas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%. Todos los granos son triturados. Se hierve la solución hasta que el sedimento sea solamente  $\text{SiO}_2$  puro y al agua oxigenada se haya evaporado. La solución se filtra por un filtro lo más pequeño posible. El precipitado se lava intensamente con agua caliente que contiene una pequeña cantidad de HCl. El filtrado y las aguas de lavado se pasan a un matraz aforado de 1000 ml. que contiene 400 ml. de agua, aproximadamente. El filtro se lleva a una cápsula de platino y se desmenuza con unos 25 ml. de NaOH N. La solución se diluye a unos 50 ml. aproximadamente y se hierve. Después de hervir 5 minutos se diluye pasándola a un vaso que contiene unos 300 ml. de agua y se neutraliza con 25 ml. de HCl N. La solución neutralizada se filtra por un papel de velocidad media de filtración, el filtro se lava con agua, luego con unas pocas gotas de HCl 1:5 y luego con agua caliente acidulada con HCl. Ambos filtrados se juntan en el mismo matraz aforado de 1000 ml., se deja enfriar a  $20^\circ\text{C}$  y se diluye hasta completar el volumen. Como la solución no se conserva por mucho tiempo, la determinación de  $\text{SiO}_2$  debe ser efectuada inmediatamente. Esta solución se emplea para la determinación de:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .-

Solución N° 3: Se pesa 0,5 g. de muestra, seca y finamente pulverizada, en un crisol de platino, se calcina, se mezcla con 1 g. de carbonatos de sodio y potasio aproximadamente, y luego tratada en la misma forma que para la muestra usada en la solución N° 2 después

que se ha completado la fusión, el crisol se deja enfriar. La masa fundida se disuelve en un pequeño volumen de agua y 5 ml. de HCl concentrado en un vaso de 250 ml. Se añaden algunas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%. La solución se diluye hasta unos 50 ml. y se deshacen los grumos con una varilla de vidrio. La solución se hierve hasta que todas las sustancias, excepto la SiO<sub>2</sub> se disuelvan, y se añaden unas gotas de rojo de metilo. Si la muestra contiene Mn se debe añadir mas agua oxigenada durante la ebullición. El Fe y el Al se precipitan neutralizando la solución con NH<sub>4</sub>OH, agregando gota a gota mientras se agita vigorosamente y añadiendo luego un exceso de 1 o 2 gotas. La solución se filtra por un papel de velocidad de filtración media. El filtrado se pasa a un matraz aforado de 250 ml. Se desmenuza el filtro en un vaso de precipitados con 5 ml. de HCl conc. se diluye hasta unos 50 ml. y se lleva a ebullición, se repite la precipitación de hierro y aluminio. La solución se filtra y el precipitado se lava cuatro veces con solución de ClNH<sub>4</sub> al 0,5%. El filtrado y los líquidos de lavado se llevan a un matraz aforado de 250 ml., se acidula levemente, se deja enfriar y se diluye a 250 ml. Esta solución se emplea para determinar CaO y MgO.-

#### Determinación de SiO<sub>2</sub>:

De la solución, recientemente preparada de la muestra, se toma un volumen equivalente a 1-1,5 mg. de SiO<sub>2</sub> y se diluye a 25 ml. si es necesario. Se mezcla con 0,1 mg. de NaHCO<sub>3</sub>, se cubre con un vidrio de reloj y se calienta a baño maría durante 15 minutos por lo menos. Luego se neutraliza con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> diluido usando fenolftaleína como indicador. Se pasa la solución a un matraz aforado de 100 ml. y se diluye con agua hasta completar un volumen de unos 75 ml. A esta solución se le añaden 5 ml. de HCl conc. y 15 ml. de molibdato de amonio al 20% y se diluye inmediatamente a 100 ml. Después de aproximadamente una hora, se mide el tanto por ciento de transmisión usando un  $\lambda$  de 436 m. $\mu$ .-

#### Determinación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

Se diluye con agua hasta 50 ml. un volumen de la solución de la

muestra que contenga menos de 0,2 mg de  $Fe_2O_3$ , se acidula mediante el agregado de 2 ml. de  $HNO_3$  libre de ácido nitroso y de vapores nitrosos. A esta solución se le añaden 0,2 ml. de  $H_2O_2$  al 3% y se agita. Luego se agregan 15 ml. de solución de  $SCN^-$  al 20%, se agita y se deja estar durante 30 minutos. Finalmente la solución se diluye a 100 ml y se mide la intensidad de la coloración a una  $\lambda$  de 546 m. $\mu$ .-

Determinación de  $TiO_2$ : A 100 ml de la solución de la muestra que contenga menos de 1 mg. de  $TiO_2$ , se le añaden 0,3 ml de  $H_2O_2$  al 3% e inmediatamente 5 ml de  $SO_4H_2$  conc.. Se mezcla intensamente y se enfria a 20 C. Se mide el tanto por ciento de transmisión de la solución usando una  $\lambda = 436$  m. $\mu$ . También se mide el tanto por ciento de transmisión de la muestra después de efectuado el agregado de  $SCN^-$  sin el agregado de  $H_2O_2$  y se hace la corrección debida al color de la solución. :-

Determinación de  $Al_2O_3$ :

Solución reactivo: Se diluyen 40 ml de ácido acético glacial hasta un volumen de 500 ml aproximadamente y se neutraliza con 50 ml de amoníaco concentrado. A esta solución se le agregan 200 ml de solución al 0,1 por ciento de aluminon y la solución se diluye a 1 litro. La cantidad de  $HCl$  N que se debe añadir a 100 ml de la solución reactivo para obtener un pH 5, debe ser determinada por titulación potenciométrica.

Técnica: Se mezcla en un vaso de 150 ml, un volumen de la solución de la muestra, que contenga 0,15-0,55 mg de  $Al_2O_3$ , con la cantidad requerida de solución de hierro para tener un contenido de 0,3 mg. Esta solución se neutraliza con hidróxido de sodio normal, usando fenolftaleína como indicador. Se añade la cantidad de  $HCl$  N necesaria, determinada a partir de valoración de la solución reactivo. La solución se diluye a 100 ml. Se colocan, en un matraz aforado de 250 ml., 100 ml. de la solución reactivo y se agrega la solución de la muestra, acidificada y corregida con respecto al hierro. Se lava el vaso que contenía la solución de la muestra, agregando las

aguas de lavado al matraz de 250 ml y se complete el volumen y se mezcla. El matraz aforado se sumerge en un baño maría de manera que sobresalga solamente el cuello del matraz. Después de 60 minutos la solución se enfría a 19-20 C. La intensidad del color se mide a una longitud de onda de 546 m.μ. Las mediciones se deben efectuar en forma lo suficientemente rápida para que la temperatura de la muestra en el colorímetro no exceda de 20 C. Todo el material de vidrio usado en esta determinación, debe ser cuidadosamente lavado con ácido nítrico concentrado, antes de ser usado.-

#### Determinación de HgO

Se diluye a 100 ml, 10 ml de la solución de la muestra. Se pasa a un vaso de 150 ml, un volumen de esta solución que contenga aproximadamente 0,1 mg de HgO. Se diluye a 50 ml y se mezcla con 10 ml de una solución reactivo que contiene 25 g. de sacarosa, 10 g. de clorhidrato de hidroxilamina y 0,2 g. de CaO por litro. La solución se deja estar unos minutos y se añaden 20 ml de NaOH N. Se deja estar durante 60 minutos y se pasa a un matraz aforado de 100 ml que contiene 15 ml de solución de amarillo de titanio, se diluye luego a 100 ml. Se mide inmediatamente el tanto por ciento de transmisión a una longitud de onda de 546 m.μ. La solución de amarillo de titanio se prepara disolviendo 0,2 g de amarillo de titanio en alcohol de 60% y diluyendo a 1000 ml con el mismo alcohol. La solución se mezcla con 500 ml de NaOH N y se envasa en un frasco de color caramelo sellado con parafina.

#### Determinación de CaO:

A 50 ml de la solución de la muestra (para contenido elevado en CaO se tomarán 25 ml de la muestra y se diluye a 50 ml.) Se le añade 25 ml. de solución saturada de  $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$  y algunas gotas de rojo de metilo. Luego se añade HCl hasta viraje del indicador. La solución se neutraliza con  $\text{NH}_3$  concentrado añadido gota a gota, mientras se agita enérgicamente, se añade un exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se añaden 25 ml. de alcohol al 20% y se deja estar durante 10 minutos. Luego se lleva a ebullición y se filtra mientras esta caliente a

través de un filtro de Jena 3 G 4 y se lava con una solución caliente de una parte de alcohol y tres de agua. El precipitado y el vaso de precipitados se secan a 105 C durante 10 minutos, el precipitado seco, se disuelve en 50 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 4 caliente. El vaso de precipitados se lava al mismo tiempo. Luego el filtro y el vaso de precipitados deben lavarse 4 o 5 veces con agua caliente, la solución se diluye con agua hirviendo hasta unos 200 ml, se añaden 10 ml. de una solución al 5% de  $\text{SO}_4\text{Mn}$  y se titula con solución 0,1 N de permanganato de potasio.-

#### Determinación de $\text{Na}_2\text{O}$ :

Un volumen medido de la muestra, digamos 5 ml, se lleva a una cápsula de platino, se añade 1 ml. de  $\text{CaCl}_2$  al 10% y se evapora a sequedad. Las sales de amonio son luego cuidadosamente eliminadas por volatilización. La solución contiene  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  el cual no puede eliminarse del residuo después de la evaporación, porque al calcinar decrepita. Si el  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  se convierte en  $\text{ClNH}_4$  y  $\text{SO}_4\text{Ca}$  por medio del  $\text{CaCl}_2$  las sales de amonio pueden eliminarse fácilmente por calcinación. El residuo se disuelve en 1 ml. de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  1 10, luego se añade 10 ml de solución de acetato de uranilo y cinc. La solución se deja estar durante dos horas agitando frecuentemente y se filtra a través de un filtro Jena 3 G 4. El precipitado debe lavarse 3 veces con alcohol de lavado. El alcohol de lavado esta constituido por una parte de alcohol de 96 y cuatro partes de alcohol de 96 saturado con acetato triple. El vaso de precipitados se lava con las 2 primeras porciones. Se dreña el alcohol por succión y el orbr de filtrante se coloca en un aparato de filtración limpio. Se disuelve el precipitado en agua caliente por succión, y el vaso de precipitados se lava con agua caliente. El volumen total de la solución debe ser aproximadamente 150 ml. La solución se pasa a un matraz aforado de 250 ml y se enfría a 20 C, se le añaden 10 ml de solución de  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ , seguido por 10ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%. Finalmente la solución se deja estar durante 25 minutos. Se mide el tante por ciento de la transmisión a una longitud de onda de 436 m. $\mu$ .-

Determinación de K<sub>2</sub>C:

Se evapora a sequedad en una cápsula de platino, 5 ml. de la solución de la muestra, mezclada con 1 ml. de solución de CaCl<sub>2</sub> al 10%. Se eliminan las sales de amonio por medio de una cuidadosa calcinación. El residuo se disuelve en 1 ml. de CH<sub>3</sub>-COOH 1:10 mientras se rompe el residuo salino. La parte insoluble, si la hay, no se filtra. Se añade de 10 ml. de solución de cloruro de platino (10 mg de platino por ml) y se evapora a casi sequedad sobre baño maría. Se disuelve el residuo después de la evaporación en 10 ml. de alcohol al, 96. Se filtra la solución por un filtro Jena G 4. El precipitado se lava con 4 porciones de 10 ml. de alcohol absoluto saturado con cloroplatinato de potasio. También se lava la cápsula usada en la precipitación. El embudo de vidrio y la cápsula de platino, se secan a 105 C durante 10 minutos. El embudo se coloca en un aparato de filtración límpic, y el precipitado se disuelve en 25 ml. de HCl y se lava 4 veces con agua hirviendo, también se lava la cápsula cuidadosamente cada vez. La solución se lleva a un matraz aforado de 200 ml., se mezcla con 25 ml. de solución de IK al 5%, se enfría y se diluye a 200 ml., se deja estar una hora y se mide el tanto por ciento de transmisión empleando una longitud de onda de 546 m.μ. ó 436 m.μ.-



## II) Método del molibdato de amonio. Parte Experimental.-

El método del molibdato de amonio es prácticamente el único método colorimétrico que se emplea para la determinación del anhídrido silíceo, ya que el otro método que se utiliza consiste en una variante del primero que se basa en la reducción del complejo silíceo molibdato con un agente reductor adecuado y la posterior medición de la coloración azul de molibdeno.

Con el objeto de practicar la técnica de Rune Hödin, basada en el método del molibdato, y estudiar la posibilidad de su aplicación en la analítica de cementos se efectuaron diversas experiencias.-

a- Aparatos: Espectrofotómetro de Pullfrich y Colorímetro fotocolorimétrico a filtros Luxton H402 E.-

Descripción de los aparatos:

Fotómetro de Pullfrich-Principio:

El aparato consiste en una fuente de luz única que emite dos haces de rayos paralelos de igual intensidad ( $I_0$ ). Uno de los rayos pasa por la solución cuya absorción se quiere medir. Este haz luminoso sufre una disminución en su intensidad que depende de la concentración de la solución. El otro haz luminoso atraviesa un espesor igual de una solución de compensación. En el trayecto de este haz luminoso o de los dos, existe un sistema mecánico, que permite reducir la entrada de luz hasta igualarla con la que ha pasado por el sistema absorbente y que mide la reducción de la intensidad luminosa del haz inicial.

Los dos haces luminosos se concentran en un ocular común, que permite la comparación de las intensidades de ambos rayos, previo pasaje por filtros monocromatizadores. Se trata entonces de un fotómetro que mide la reducción de la intensidad luminosa por medios mecánicos que utiliza luz monocromática proveniente de filtros de gelatina y que compara la intensidad de iluminación por el método visual.-

Fotocolorímetro de Pullfrich

Esencialmente consta de dos partes:

Figura No 1.

Esquema del fotómetro de Pulfrich.

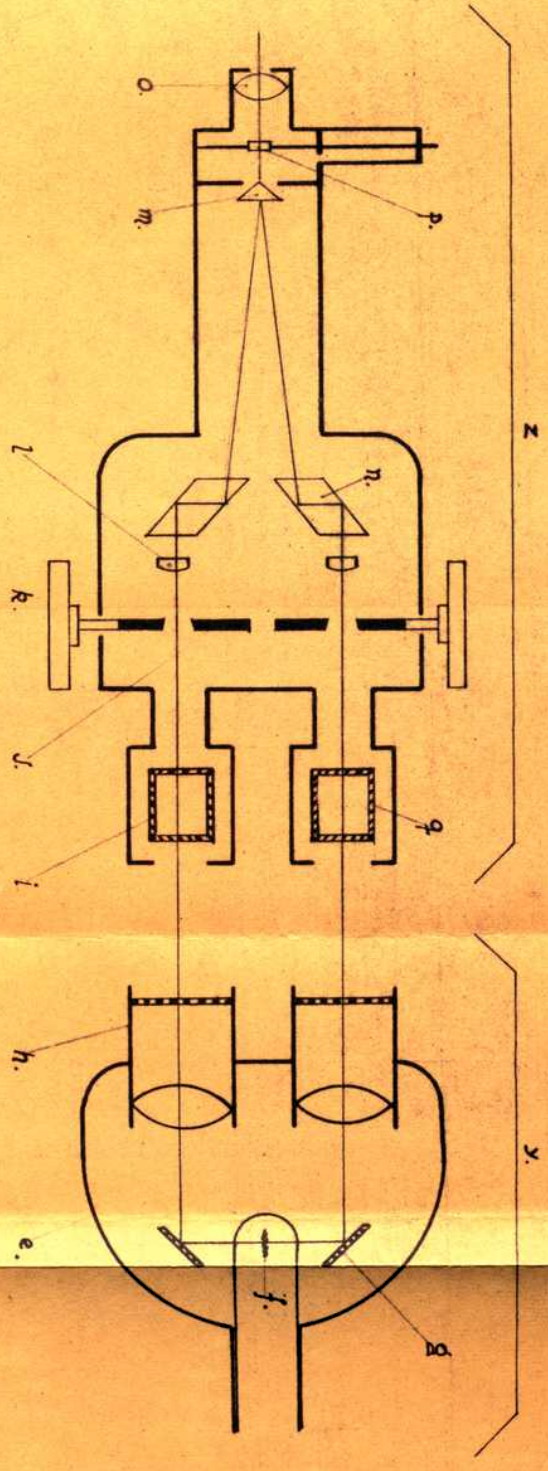
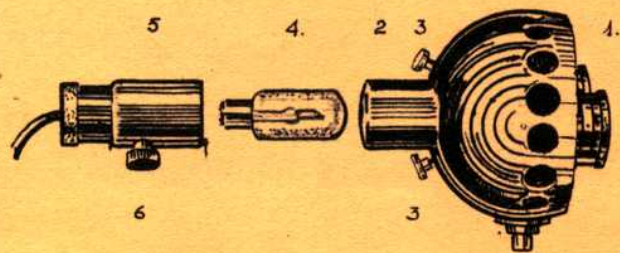


Figura. N<sup>o</sup> 2.

Lámpara de Iluminación.



1. caja.

2. soporte del portalampara.

3. tornillo centrado lámpara

4. lámpara.

5. portalampara.

6. tornillo fijación portalampara

1) La fuente luminosa

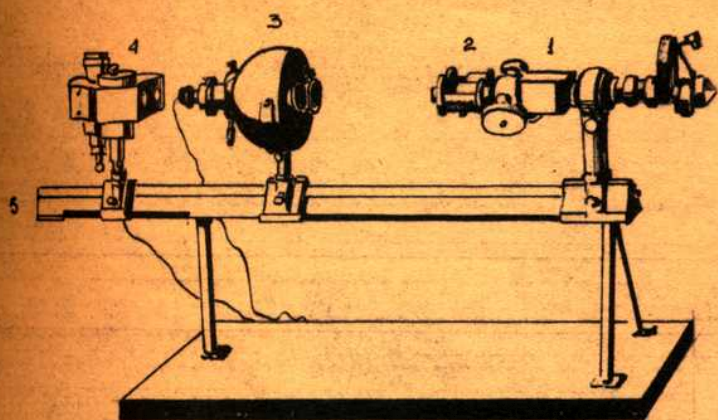
2) El aparato de medida o fotómetro

El esquema de la figura 1 nos servirá de base para su descripción. El aparato de iluminación (y), está constituido por una hemisfera de metal, en cuya parte posterior puede adaptarse una lámpara HIRA. La lámpara HIRA de 8 voltios está constituida por dos hilos gruesos de diferente longitud, en cuya extremidad se haya fija la espiral de incandescencia. La lámpara se coloca en su soporte de la caja de iluminación, de manera que el hilo grueso más largo quede hacia abajo y que ambos hilos estén en posición paralela con respecto al eje del aparato evitándose en esta forma que los hilos puedan interceptar el haz luminoso que la lámpara envía hacia ambos lados. La lámpara está unida a la red principal por una resistencia conveniente.-

Por medio de tornillos colocados en la caja es posible centrar la posición de la lámpara. La figura 2 muestra la construcción de la lámpara. A cada lado de la lámpara existen dos espejos (g) fig. 1, colocados simétricamente y con una inclinación de 45° con respecto al filamento, que reflejan la luz de la lámpara dando de haces luminosos paralelos, cuyos rayos se concentran al pasar por dos lentes convexas, simétricamente colocadas sobre armaduras metálicas cilíndricas (h) estas armaduras están previstas en su parte anterior de dos ranuras que permiten colocar vidrios despulidos que dan una luz difusa homogénea y evitan la aparición de la imagen del filamento de la lámpara sobre el ocular. El fotómetro (Z) está constituido por una caja cuya pared, frente a la lámpara, lleva dos aberturas cilíndricas (i), por donde penetran los rayos luminosos. Por detrás de las aberturas están dispuestas dos diafragmas cuadrados de LUBERT-PÉREZ (j) cuyo movimiento permite variar la abertura y mide la superficie de los diafragmas, de esta manera se obtienen los valores de la extinción o de la transmisión según la graduación del tambor. Detrás de cada diafragma se halla colocada una lente plano convexa (l), y a continuación un prisma de doble reflexión (n) que concentran los

Figura N<sup>o</sup> 3.

Disposicion del fotometro sobre banco  
optico.



dos rayos luminosos sobre un pequeño prisma(n), yendo a incidir finalmente los dos rayos sobre el ocular(o). Mirando por este ocular el observador ve un campo luminoso circular dividido en dos partes iguales por una línea vertical. Como los haces luminosos se cruzan al atravesar el prisma, cada semicírculo corresponderá al haz luminoso proveniente del lado opuesto.

Cuando la iluminación es correcta y ambos diafragmas tienen la misma abertura o sea igual superficie la intensidad luminosa en los dos semicírculos es igual. Entre el ocular(o) y el prisma (n) se halla colocado un disco giratorio(p) que lleva los filtros de vidrio y gelatina. Este dispositivo permite cambiar el filtro en forma rápida.-

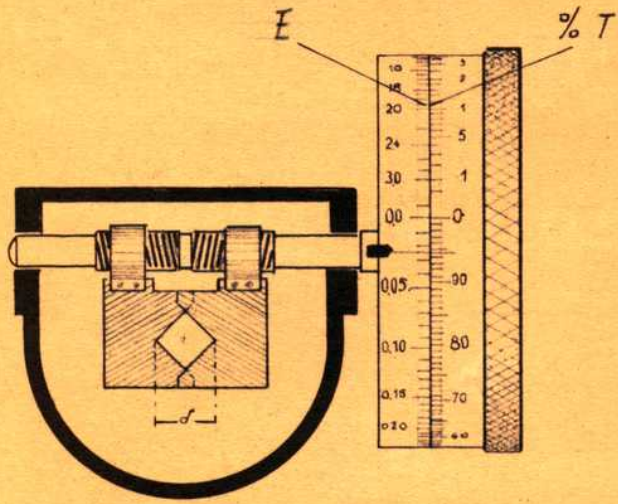
El ocular está provisto de un sistema de enfoque para la línea divisoria del campo circular y que permite cerciorarse rápidamente de la igualdad de iluminación de ambos campos.

Las aberturas circulares(i) del fotómetro permiten fijar sobre ellas los portacubas(q), que sirven para sostener las cubas que se interponen en el trayecto de cada rayo luminoso: una destinada a la selección a investigar y la otra al líquido de compensación. Existen diversos modelos de portacubas intercambiables. En un modelo para las cubas normales de espesor entre 1 y 50 mm, otro destinado a sostener microcubas de espesor variable entre 10 y 50 mm y finalmente soportes especiales, aislados del aparato armado sobre banco óptico y que sirven para sostener cubas de espesor variable entre 100 y 300 mm. El aparato puede dispenerse vertical u horizontalmente, siendo la disposición horizontal la más corriente y cómoda para el trabajo. Esta disposición puede ser lograda por un dispositivo a columna o por medio de banco óptico. Este último presenta ventajas evidentes pues permite mayor movimiento de las diferentes piezas del aparato fig.(3).-

El aparato de medida está formado por el diafragma(j) y el tambor (k), como se demuestra en la fig.(4), es un diafragma metálico de AUBERT-PÖSTER cuya ventana cuadrada puede cambiar la superficie,

Figura N<sup>o</sup> 4.

Esquema del tambor de medida.



moviendo el tambor (k). El tambor tiene una graduación única de 0 a 100 en los aparatos antiguos. Esta graduación corresponde en porcentaje a las soluciones de la ventana cuadrada. La superficie de la ventana es una función cuadrática del ángulo de giro del tambor. Su lectura da directamente el porcentaje de luz que pasa por ella, es decir mide comparativamente la transparencia T. En los aparatos modernos el tambor lleva dos graduaciones. Una en negro, del lado exterior dividida en 100 partes y que corresponde a la graduación de los aparatos antiguos. La otra en rojo y colocada del lado interior del tambor es una escala logarítmica que da directamente la extinción.

Entre ambas existe la relación siguiente:  $D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{100}{T}$

Esta doble escala presenta ventajas apreciables pues generalmente es necesario calcular la extinción para efectuar los cálculos definitivos de la concentración. La graduación del tambor se desliza por detrás de una pequeña placa de vidrio que lleva inscripta una línea horizontal de referencia a cuya altura deben hacerse las lecturas. En los manuales mas corrientes existen tablas que permiten hallar el valor de la extinción cuando el aparato no da más que los valores de la transparencia T. -

La lectura sobre la escala de transparencias, cuando se trata de sustancias que tienen mucha absorción es más útil que la lectura sobre la escala de las extinciones pues el valor de T puede obtenerse con más precisión.

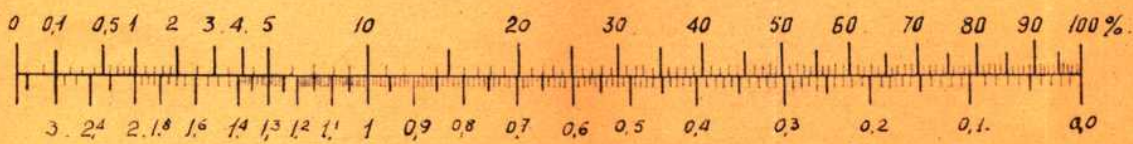
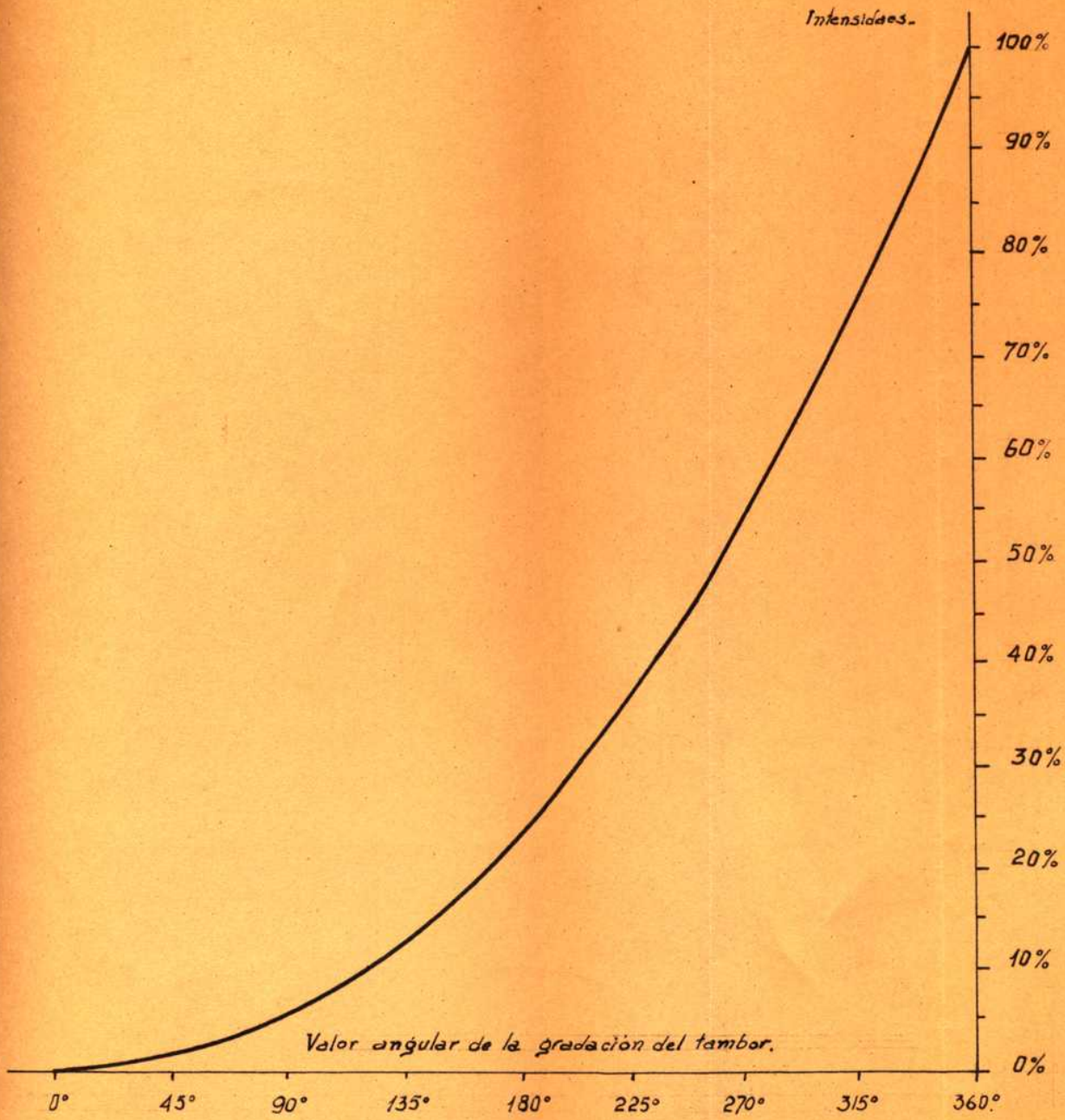
Cálculo de la graduación del tambor:

Se ha dicho que la graduación del tambor da directamente el porcentaje de luz que pasa por la ventana y por lo tanto, debe existir una relación entre ella y la rotación del tambor. Sabemos que la intensidad de la luz I, que sale por la ventana cuadrada del diafragma, es proporcional a su superficie. Dada la construcción del diafragma puede establecerse la superficie de la ventana en función de la diagonal (d) que le corresponde fig(4) y esta a su vez del ángulo de giro del tambor de medida. El valor de d puede variar entre 0 (cuando está cerrado) y un cierto valor, máximo (cuando está completamente a



Figura N° 5.

Gradación del tambor de medida.



Desarrollo de las divisiones del tambor.

-bierto), a su vez el ángulo de tiro del tambor variará entre 0 ( $d=0$ ) y 360 o sea una vuelta completa del tambor ( $d=\text{máximo}=12\text{mm}$ ).

La superficie de la ventana es proporcional al cuadrado de la diagonal de la abertura cuadrada del diafragma y como la superficie mide indirectamente la intensidad de la luz que pasa, se puede expresar mediante la relación  $I = \frac{1}{12^2} \cdot d^2$

Como el valor de  $d^2$  es proporcional al ángulo de giro

$$d^2 = \left(\frac{\alpha}{360}\right)^2 (12)^2 \quad \text{entonces:} \quad I = \left(\frac{\alpha}{360}\right)^2 .$$

De acuerdo con esta ecuación la intensidad luminosa variará entre 0 y 1 cuando  $\alpha$  es igual a 0 - 360°.

Inversamente es posible medir la intensidad luminosa cuando se conoce el ángulo de giro  $\alpha$  del tambor de medida, pues de la ecuación anterior se deduce que:  $\alpha = 360^\circ \sqrt{I}$

La ecuación anterior nos dice que cuando  $\alpha = 0$ ,  $I = 0$  y cuando  $\alpha = 360^\circ$ ,  $I = 1$ .

Si el espacio comprendido por una vuelta completa del tambor se divide en 100 partes entonces cada valor expresa un tanto por ciento. Esta ecuación está representada por la curva de la fig. 5. El valor de la intensidad luminosa es proporcional al cuadrado del ángulo de rotación y esto permite obtener una graduación mas regular en el tambor puesto que si se representa la graduación del tambor en la fig. 5, se vé que las divisiones estan mas separadas en el extremo que corresponde a pequeñas intensidades, que en el extremo de las grandes intensidades. Esto concuerda con las características de sensibilidad del ojo.

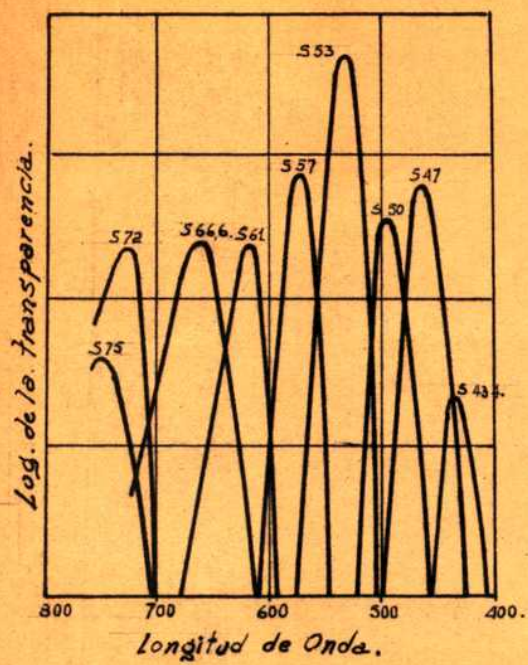
Es de hacer notar que el aparato de PULLFRICH además de ser útil para las determinaciones de las concentraciones de las sustancias coloreadas, permite, cuando se lo adaptan dispositivos apropiados ser utilizados como nefelómetro, fluorómetro y también permite efectuar medidas de brillo, etc..-

Filtros espectrales:

En el aparato de PULLFRICH la luz monocromática se obtiene por interposición en el haz luminoso de filtros de gelatina, cuidadosa-

Figura N<sup>o</sup> 6.

Curva de Transparencia  
de los filtros S.



-mento seleccionados denominados filtros S (espectrales). Cada filtro esta provisto de una armadura metálica que permite fijarlo a presión con ayuda de pinzas especiales sobre el disco portafiltros. Cada filtro esta marcado con una S seguida de un número que corresponde aproximadamente (multiplicado por 10) a la longitud de onda de la luz que deja pasar expresada en  $m\mu$ . Así, la marca S43, significa que ese filtro tiene su máximo de transparencia en las radiaciones de longitud de onda  $430 m\mu$  ( $4300 \text{ \AA}$ ). Esto no significa que el filtro permita obtener luz monocromática de esa longitud de onda solamente, pues deja pasar también las radiaciones vecinas, entre  $20$  a  $30 m\mu$  de la longitud de onda indicada. Esta transparencia para las radiaciones vecinas varía de un filtro a otro y cuanto menor sea el número de estas radiaciones que deja pasar tanto más específico será el filtro. El juego normal de filtros del fotómetro de PULLFRICH está constituido por nueve piezas, cuyos centros de máxima transparencia estan espaciados entre  $430$  y  $550 m\mu$ , dividiendo el espectro visible en nueve zonas que comprenden casi todas las longitudes de ondas intermedias entre los valores mencionados. Existen filtros S intermedios que permiten obtener una mayor selectividad.

De los filtros que se suministran en el fotocolorímetro de PULLFRICH los filtros rojo, anaranjado y verde son mas selectivos que los azules y violetas. En la fig. 6 se pueden observar las curvas de transparencia de los nueve filtros S del aparato. De acuerdo a la curva de cada filtro, es que se le asigna el valor aproximado de máxima transparencia. Se ve que no son monocromáticos en absoluto, pero si suficientemente selectivos como para ser usados en análisis fotométricas. Cuando mas estrecha es la curva de transparencia, tanto mas específico será el filtro. La superficie limitada en la curva representa el área de transmisión y todo lo que esta fuera de ella es absorbido.

Puede decirse que el filtro deja pasar luz de máxima intensidad en su centro de gravedad y con intensidad decreciente a cada lado, de

manera tal que a 30-40 mm de distancia de la vertical que pasa por su centro de gravedad, sólo permite el pasaje de un décimo de la intensidad de las radiaciones de mayor transparencia. Aún en su centro de máxima transparencia el filtro no deja pasar la totalidad (100%) de la luz que incide sobre él.

La transmisión de un filtro para una longitud de onda fija, se refiere a la relación existente entre la luz que se transmite en la cara de salida del filtro y la que la incide en la otra cara. Esta relación tiene un valor inferior a la unidad, lo que significa que se pierde luz en el pasaje a través del filtro. La pérdida está representada por dos valores: a) la reflexión de la luz en cada cara, que se admite, tiene un valor aproximado de 8 a 9%, y b) la absorción propia por el espesor del vidrio y de la capa de gelatina coloreada.

#### Características de los filtros espectrales

Filtro	Máximo de transparencia en nm	Centro de gravedad del filtro	Color aproximado del filtro
S75	---	750	Rojo
S72	---	729	Rojo brillante
S66	679	666	Rojo brillante
S61	620	619	Anaranjado
S57	572	572	Amarillo verdoso
S53	528	530	Verde
S50	488	494	Azul
S47	458	463	Azul violeta
S43	---	434	Violeta

#### Montaje del fotómetro de PULLFRICH

El montaje del aparato comprende las cuatro fases siguientes:

- 1) Conexión de la lámpara de incandescencia y reglaje de la misma.
- 2) Montaje de las diversas partes del aparato sobre el banco óptico
- 3) Regulación de la lámpara para obtener iluminación uniforme.-
- 4) Preparación de las cubas y ejecución de las medidas.-
- 5) Conexión de la lámpara de incandescencia y reglaje de la misma.

Corriente alternada: El aparato es suministrado con un transformador; el cual puede ser conectado a voluntad sobre una línea de corriente alternada de 220 o 110 volts. Las conexiones están ya establecidas en el aparato, para usarlo, no hay más que enchufar el cable provisto de una ficha al toma corriente de la línea y el toma corriente macho especial del cable de la lámpara en el toma corriente hembra del transformador. Si este debe funcionar con otra tensión se levanta la cubierta accionando los dos tornillos laterales. Entonces ahora acceso a 6 bornes designados por PC, 110, 220, SC, 8, 9 si la línea de trabajo tiene una tensión de 220 volts fijar las extremidades libres del cable a los bornes PC y 220 y si la línea trabaja con 110 voltios fijarlos a los bornes PC y 110.-

Para el funcionamiento normal de la lámpara de incandescencia con una tensión de 8 voltios los cables que llovan al tomacorriente especial en la placa base deben ser fijados en los bornes SC y 8. Si se necesita una intensidad de luz particularmente grande es necesario aumentar el voltaje de la lámpara, para ello los cables deben ser fijados a los bornes SC y 9, la tensión de la lámpara es ahora de 9 volts y el aumento de la intensidad de luz es de un 40 por ciento.-

#### Regulación de la lámpara de incandescencia:

La cubierta exterior provista de alotas de refrigeración se coloca en la caja de manera tal que las aberturas de esta cubierta estén horizontales y que la fuente luminosa pueda girar libremente hacia la derecha o hacia la izquierda. Colocase onseguida el soporte de la lámpara, de manera tal, que el eodo del soporte del filamento este horizontal. Se so coloca la lámpara alrededor de un metro de distancia de un muro blanco o uniformemente coloreado, se enciende la lámpara y se observa las dos imágenes del filamento proyectada, sobre el muro por los dos lentes condensadores. Si el soporte de la lámpara se encuentra todavía en la extremidad del tubo los rayos luminosos emergen fuertemente divergentes y se obtienen dos imágenes del filamento muy alejadas la una de la otra, si se

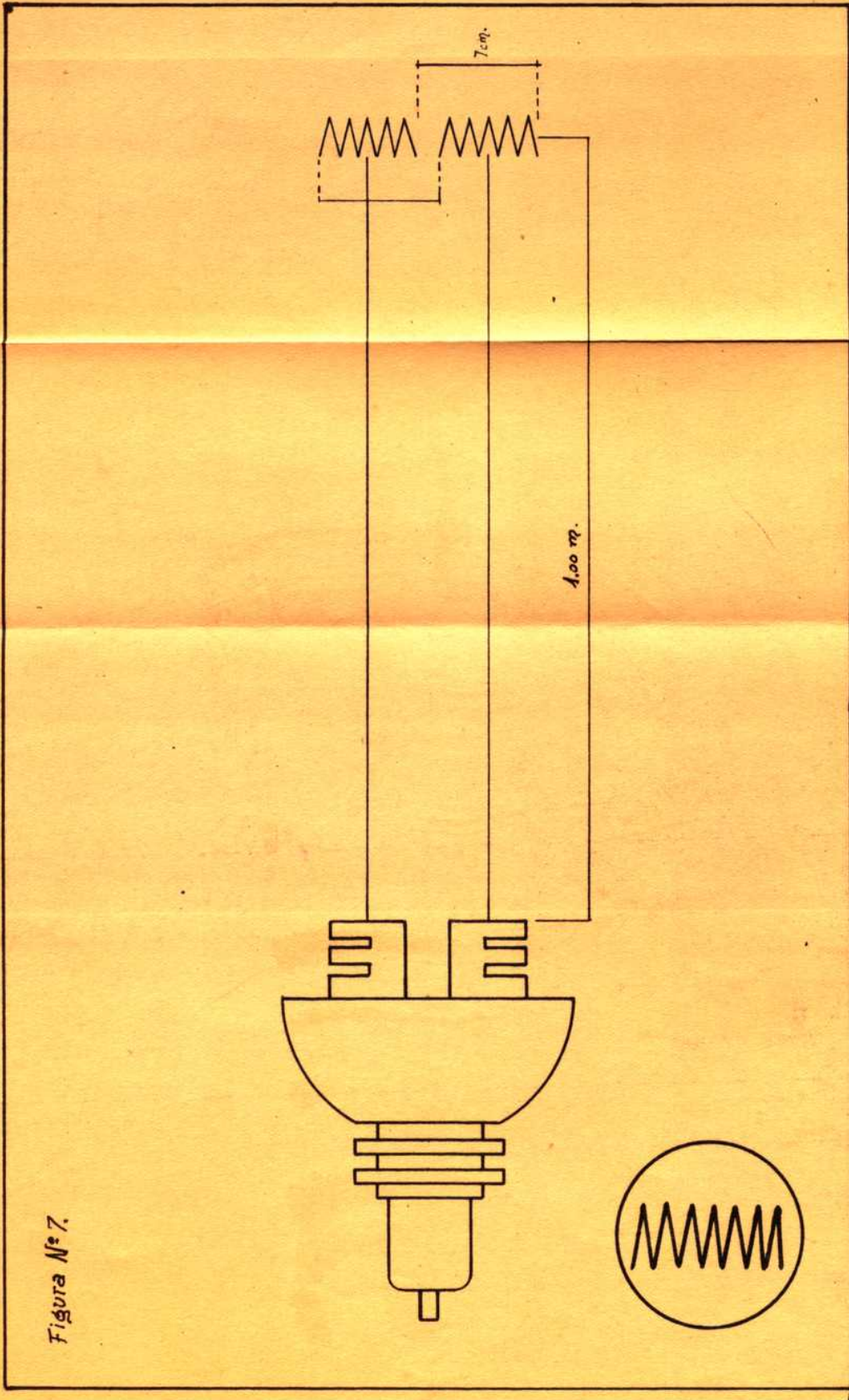


Figura N° 7.

mueve lentamente la lámpara en el tubo, las imágenes se acercan progresivamente para volverse a alejar en seguida una de la otra. La posición satisfactoria se obtiene cuando después del desplazamiento de la lámpara hacia el interior las imágenes del filamento se acercan a una distancia tal que la distancia de sus centros sea de 7 cm. En general es más simple tener, en vez de los centros las dos extremidades correspondientes de la espiral. Se observa por ejemplo las extremidades izquierdas de las dos imágenes de la espiral y se opera introduciendo el soporte de la lámpara hacia el interior hasta que las dos extremidades de las imágenes de la espiral incandescente presenten una separación de 7 cm., (ver Fig. 7) una vez lograda la posición deseada se inmoviliza el soporte de la lámpara con la ayuda del tornillo de cabeza estirada colocada lentamente. --

Montaje sobre el banco óptico:

Colocar los patines del fotómetro y de la lámpara sobre el banco óptico como se indica en la fig. ; fijar la lámpara sobre el patin de manera tal que las tubuladuras de la lámpara se encuentren al mismo nivel que los porta cubas o las aberturas del fotómetro. Para este control es ventajoso colocar la lámpara inmediatamente delante del fotómetro y hacerla retroceder hasta dejar un espacio suficiente para colocar el portacubas o los tubos de absorción. Se orienta la lámpara de manera tal que cada uno de los dos haces de la lámpara indiquen concéntricamente sobre las aberturas correspondientes del fotómetro (controlar con un pedazo de papel traslúcido colocado delante de la abertura del fotómetro habiendo, previamente, levantado los vidrios despulidos de los tubulares de la lámpara). Una vez colocada la lámpara en la posición deseada mirando por el ocular se ve una imagen de la espiral incandescente cerca del centro de cada uno de los campos visuales (Ver fig. 8).

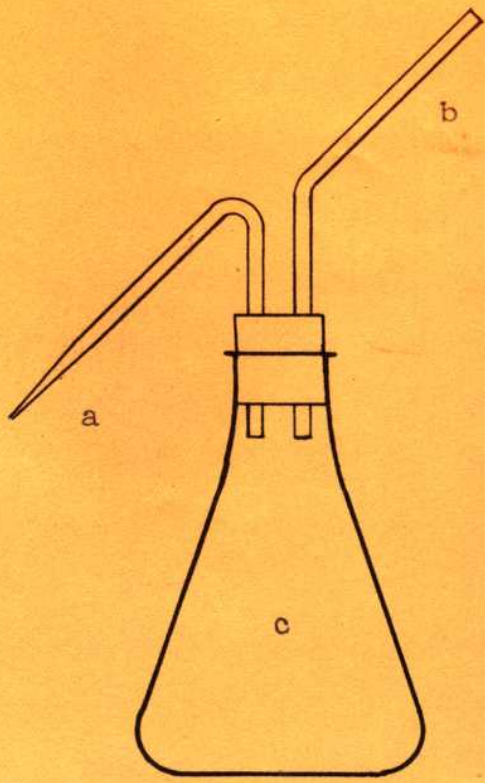
Desplazando los tubulares de la lámpara estas imágenes pueden ser puestas a punto, pero esto no es del todo necesario. Para esta observación es necesario interponer, si se quiere evitar el encandilamiento, el filtro S53 o el L2. --



Una vez que la lámpara está correctamente orientada se colocan los vidrios despulidos en las ranuras correspondientes de las tubuladuras. Los dos campos deben estar entonces uniformemente iluminados. Cuando se emplean los tubos de absorción de 150 a 250 mm. verificar si éstos están bien colocados; para ello observando por medio de la lupa articulada no se debe notar intersección de la luz por las aberturas del soporte o por la pared del tubo. Para efectuar este control, cerrar el tambor de medida izquierdo y observar el campo derecho, después cerrar el tambor derecho, abrir el tambor izquierdo y repetir la operación; en caso de observar una parte cualquiera del tubo o del diafragma del soporte en el campo maniobrar hasta subsanar el inconveniente.

Regulación de la lámpara para obtener la igualdad de iluminación. Se debe ante todo, colocar los dos tambores de medida en la división 100 del tambor (abertura máxima). Se interpone a continuación, el filtro verde S53 accionando el revolver portafiltros. En general se constatará una débil diferencia de iluminación entre las dos mitades del campo. Desplazando hacia el interior o el exterior uno de los tubulares de la lámpara, es posible modificar ligeramente la iluminación en el sentido requerido. Si la diferencia entre las iluminaciones es del orden del 10%, se puede compensar, introduciendo un vidrio claro, (que forma parte del equipo) en la segunda ranura del portálamparas. Este procedimiento permite obtener una igualdad de iluminación del 1 al 2%. Es posible efectuar un control cómodo colocando uno de los tambores de medida en la división 50, por ejemplo, e igualando la iluminación con el otro tambor. Si el promedio de varias lecturas no presenta más que el desplazamiento del 1%, con relación a 50, es decir, cuando se lee en el tambor de 49,5 a 50,5 se puede considerar satisfactorio el ajuste realizado. Las diferencias de iluminación pueden ser todavía eliminadas repitiendo cada medida después de haber intercambiado las cubas que contienen la sustancia a analizar y el ensayo en blanco correspondiente, a la derecha y a la izquierda y tomando

Figura N°8



... para el estudio de la absorción de gases en líquidos.

la media de los resultados obtenidos en las dos lecturas.-

#### Preparación de las cubas

Las cubas de vidrio deben ser limpiadas tan prolijamente como sea posible, pues de ello depende en parte la exactitud de las determinaciones. Las cubas, cuyas paredes estan soldadas entre sí, se limpian pasándoles primero un ácido fuerte, después una solución alcalina y luego abundante agua destilada.

No es aconsejable secar las cubetas con papel de filtro porque éste deja fibras adheridas en el interior, que al quedar en suspensión el líquido pueden afectar sensiblemente las determinaciones. Es aconsejable enjuagar dos o tres veces las cubas con el líquido que a de usarse para efectuar las mediciones.

Además, se tendrá especial cuidado en tomar siempre las cubas por los costados en que no pasa la luz puesto que, las manchas que dejarían los dedos del vidrio, podrían afectar las lecturas.

Para evitar que al volcar la solución de las cubas se mojen las paredes exteriores de éstas, hemos usado un dispositivo fig. 8 que consiste en: un tubo de vidrio estirado en uno de sus extremos (a) que conectado por medio de un tapón de goma a un frasco de Erlenmeyer (c) permite aspirando por otro tubo, (b), también conectado al Erlenmeyer, eliminar casi totalmente el líquido de la cuba.

#### Técnica de la medición

Interposición de la solución en examen: verter la solución coloreada a examinar en una cuba que tenga el espesor deseado e interponerla en la marcha de los rayos delante de una de las aberturas, izquierda por ejemplo, del fotómetro. Colocar delante de la abertura derecha una cuba de igual espesor eficaz conteniendo el solvente o el blanco. Por este procedimiento se compensan las pérdidas de luz, en las ventanas de las cubas y por la solución. Esta compensación interosa particularmente cuando se trata de determinar la absorción o la concentración de una sustancia coloreada disuelta en un solvente también coloreado.

Si las soluciones estan hechas en agua destilada, colocar agua des-

-tilada en la segunda cuba.-

#### Interposición de filtros

Dado que los valores de la transmisión varían con la longitud de onda de la luz incidente, es necesario trabajar en una determinada gama de longitudes de onda, donde la transmisión resulte mínima.

Para establecer las curvas de absorción, nuestro aparato, las efectúa sucesivamente una medida con cada uno de los filtros espectrales.-

#### Puesta a punto. Lectura

Una vez efectuada la elección del filtro a emplear en la lectura, es necesario enfocar el ocular en forma correcta; a este efecto se sostiene la lupa articulada sobre el bonete del ocular y se hace girar la argolla rugosa del mismo hasta que la línea de separación sea nítida. Se efectúa la lectura girando lentamente, mientras se observa por el ocular, el tambor del costado de la cuba llena de agua, hasta que se igualen las iluminaciones de los dos campos. Se anota la cifra leída y se hace pasar el tambor de esa cifra en un 10% aproximadamente; se repite ahora la igualación pero viniendo en sentido contrario, se lee con precisión el nuevo valor encontrado y se efectúa finalmente una tercera lectura yendo de nuevo en el sentido de las cifras grandes hacia las pequeñas. En general, la media de las dos últimas lecturas se acercará al valor correcto. En todas estas medidas es importante proceder con lentitud los desplazamientos violentos no son aconsejables. Para trabajo de precisión se repetirá la operación varias veces (cinco, mas o menos) y se tomará como valor mas probable el promedio de las lecturas.

Vigilar que uno de los tambores esté siempre colocado en 100 (apertura máxima) y que solamente el segundo tambor (blanco, solvente) gire en sentido de las cifras grandes hacia las pequeñas.-

#### Error en la lectura del tambor

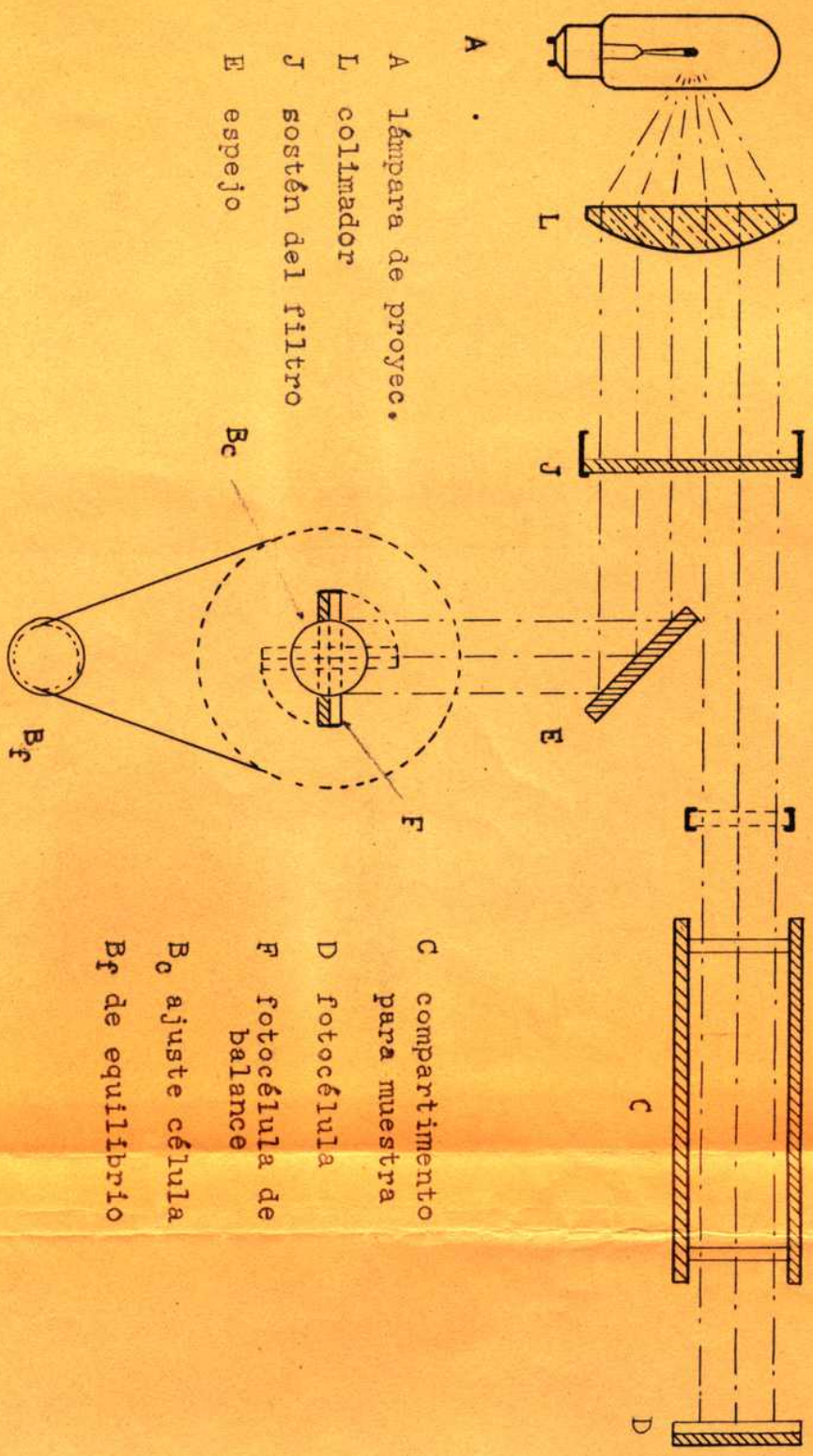
El ojo es capaz de reconocer diferencias de intensidad relativas en los dos campos del fotómetro del orden del 1 al 2%. Es decir,

Lumetron - Modelo 402.F

LUMETRON MODELO 402-E

SISTEMA OPTICO

(Fig. 9)



- A Lámpara de proyec.
- L colimador
- J sostén del filtro
- E espejo

- C compartimento para muestra
- D fotocélula
- F fotocélula de balance
- B<sub>c</sub> ajuste célula
- B<sub>f</sub> de equilibrio

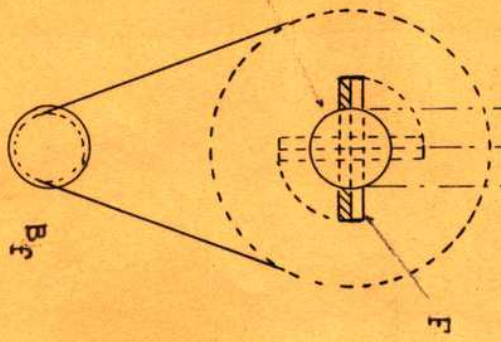


Fig. 9

distinguo cuando un campo es de 1 a 2% mas o menos luminoso que otro. Las lecturas son mas correctas cuando los valores de las extinciones leídas son mas bajos, es decir, cuando la absorción es menor, siempre dentro de ciertos límites.-

Colorímetro Fotoeléctrico Lunetón, Modelo 402 E.-

Está equipado con una lámpara incandescente y un galvanómetro de espejo. Se pueden usar con él filtros de color que aislen bandas de onda de aproximadamente 30 m $\mu$  de ancho. Posee el aparato estorreo filtros monocromáticos de este ancho de banda, cubriendo de esta manera todo el espectro visible.

Opera con una fotocélula de regulación en un circuito de puente, sistema de regulación que junto con el uso de filtros monocromáticos da un alto grado de estabilidad a las lecturas.

Tiene la ventaja para su uso en determinaciones de control diario de no ser un aparato complicado, ni delicado y de no requerir un operador especialmente adiestrado.-

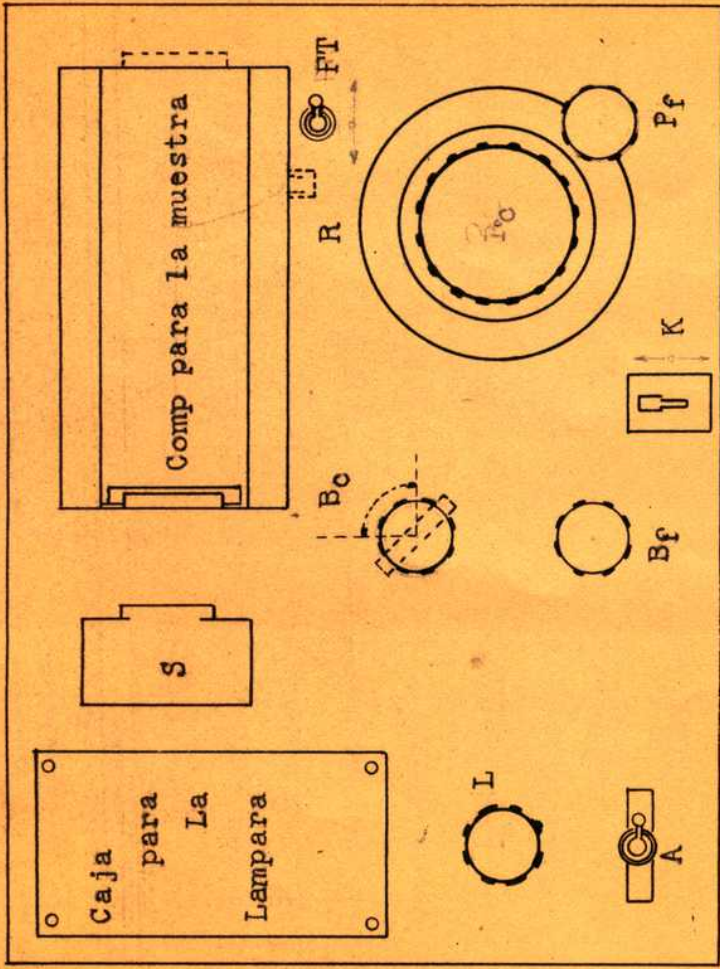
Sistema óptico.-fig(9):

La luz proveniente de una lámpara de proyección es colimada por el sistema óptico L, formando un haz paralelo, el cual es dividido luego en dos partes. Una parte es desviada por el espejo E y actúa sobre la fotocélula balanceadora F, la cual esta montada de tal manera que puede girar un angulo de 90°. Tiene dos posiciones finales, en una de ellas está paralela al haz de luz, de tal manera que no hay acción de la luz sobre la célula, y en la otra posición está normal al haz, es decir, recibiendo toda la luz. La posición de la célula se puede ajustar con dos cursores.-

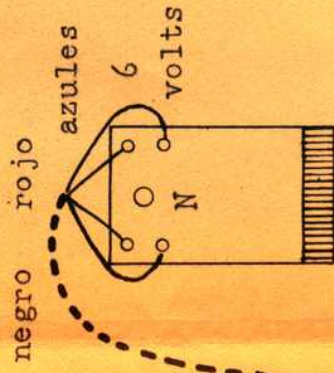
El filtro sirve para las dos fotocélulas, ya que esa luz pasa por él antes de dividirse en dos haces.-

Hay también un sostén por si se necesita un filtro adicional que debe ser atravesado por la luz que va a actuar solamente sobre la fotocélula de medida.-

El sistema óptico, el sostén del filtro, el espejo y las dos fotocél-



- A interruptor
- Bc ajuste de la
- Bf Cel. de equil.
- K Llave interruptora
- N Galvanómetro
- Pc ajuste del
- Pf reóstato
- S sostén de filtros



-lulas estan rígidamente alineados. El sostén está firmemente asegurado para que esta tenga una posición apropiada con respecto a la luz y a la célula de medida.

Sistema fotoeléctrico.-

Esencialmente el sistema fotoeléctrico comprende: las dos fotos células, un reóstato y un galvanómetro.-

Las fotocélulas están conectadas en un circuito de puente, el equilibrio del cual es indicado por el galvanómetro.

A causa de que la célula de medida y la célula balanceadora están influenciados por la misma lámpara, los cambios en la intensidad de la luz se espera que no tengan efecto sobre las lecturas. Esto no ocurre en un circuito balanceado solamente. Las dos fotocélulas aún estando igualadas, muestran diferencias y no reaccionan del mismo modo frente a un cambio de color debido a la temperatura.

Estos efectos, sin embargo, se pueden prácticamente eliminar usando filtros monocromáticos, y en este caso tampoco tiene efecto una diferencia en la sensibilidad de las fotocélulas en cualquiera de los dos lados del angosto rango espectral aislado.-

El uso de filtros monocromáticos es posible en este aparato debido a la intensidad de la luz de la lámpara utilizada y al uso de un galvanómetro muy sensible, ya que no transmiten los filtros monocromáticos sino una pequeña parte de la luz total, y además si el aparato indicador no es sensible no se podrán registrar las pequeñas variaciones.-

Calibración del aparato.-fig(10):

1.-Poner el dial en 100; girar el control de la célula equilibradora  $B_0$  y el del reóstato de la lámpara  $L$  todo el camino en el sentido opuesto al de las agujas del reloj. Llevar el interruptor  $A$  a la posición de "off" y el interruptor  $F T$  a la derecha; cerrar el compartimento de muestra.-

2.-Conectar el galvanómetro del lado derecho de la pared delantera del instrumento.-

3.-Conectar la guía azul del galvanómetro al tornillo de conexión



marcado "6 volts" (la polaridad no interesa). Conectar las guías negra y roja al tornillo marcado "galv".

4.-Conectar el cable eléctrico en el lado izquierdo de la pared del instrumento.

5.-Conectar el cordón eléctrico en 110-120 volts, 50-60 ciclos de corriente alterna. Se elimina entonces la lámpara del galvanómetro. Debe tenerse cuidado de tener en conexión los terminales del cable del galvanómetro. Si contrariamente a las instrucciones en el paso dos la guía azul del galvanómetro está conectada al terminal marcado "galv" este aparato puede quemarse.

6.-Insertar el filtro coloreado en el sostén móvil para filtros, con el rótulo en la posición opuesta al operador. Luego insertar el sostén móvil en el compartimento para el filtro, de tal manera que la ventana del filtro este hacia el lado derecho.

7.-Llevar el interruptor A a "on" y esperar varios minutos para que el instrumento se caliente.

8.-Colocar el galvanómetro en la marca "0" en el centro de la escala por medio de la perilla N, en la parte superior del galvanómetro.

9.-Colocar el recipiente para la muestra, conteniendo la solución blanco (el oro) en el compartimento para la muestra, empujarla hasta donde dé hacia la derecha y cerrar la tapa. Colocar el interruptor K hacia el operador. Esto hace desviar el galvanómetro hacia la derecha. Si se desvia hacia la izquierda, invertir los terminales del galvanómetro negro y rojo. (ver paso 3).-

10.-Poner el interruptor K alejado del operador, y teniendolo en esta posición, ajustar la intensidad de la luz por medio del reóstato L de tal manera que el galvanómetro muestre que la desviación encontrada es conveniente para una determinación en particular. Para un primer testigo 20 líneas de desviación pueden ser considerados como un buen valor. Luego larguese el interruptor K.-

11.-Poner el interruptor K hacia el operador, y colocar el galvanómetro en 0 por medio del control de la célula equilibradora Bc

Luego soltar el interruptor.-

El instrumento está ahora ajustado para dar la lectura 100 con el tipo 0. Durante las siguientes operaciones la posición del control no debe ser cambiada excepto cuando se haga una nueva determinación.

12.-Reemplazar la solución blanco(cero)por la muestra y tepar.-

13.-Poner el interruptor K en posición hacia el observador y llevar el galvanómetro a cero por medio de Pc y Pf. Luego soltar K.-

14.-Leer en la escala el porciento de transmisión con respecto al cero.-

## II) Método del Molibdato de amonio-Parte Experimental.-

### b) Reactivos.-

#### 1) Patrón de SiO<sub>2</sub>-Arena de cuarzo porfirizada.-

Para su análisis se realizó el ataque con ácido fluorhídrico para determinar el residuo no silícico.

Se emplearon dos muestras de aproximadamente dos gramos y se efectuó un ensayo en blanco con los reactivos. Los resultados se consiguen en la Tabla I.-

TABLA I

#### Análisis de la arena de cuarzo patrón

Muestra	Peso de arena de cuarzo	Peso del residuo fluorhídrico	SiO <sub>2</sub> " g/g
1	2,0067 g	0,0052 g	99,7
2	2,0051 g	0,0053 g	99,7

#### 2) Solución de molibdato de amonio al 20%.-

Se pesa 200 g de molibdato de amonio P.A. se disuelve en aproximadamente 500 ml de agua destilada, se filtra por papel de velocidad de filtración media y se completa el volumen a un litro.

#### 3) Ácido clorhídrico concentrado P.A.-

#### 4) Mezcla fundente.-

Se mezclan en un mortero cantidades equimoleculares de carbonato de sodio y carbonato de potasio.-

#### 5) Bicarbonato de sodio P.A.-

#### 6) Hidróxido de sodio P.A.-

### C) Estudio de los factores que influyen en la reacción.-

#### 1) Consideraciones preliminares:

Es necesario, siempre que se estudie un método colorimétrico, el poder fijar las condiciones óptimas de trabajo en lo que se refiere a intensidad máxima de coloración, conocer la marcha de la reacción en función, de la temperatura, para tratar, siempre que sea posible de efectuar las determinaciones a temperatura ambiente, ya que así se facilitan las operaciones, estudiar la influencia que el tiempo

tiene sobre la reacción, para poder fijar el momento adecuado para medir la extinción (Pulfrich), estudiar como los reactivos influyen en la coloración. lo mismo que estudiar la acción de ciertos compuestos con la reacción de estudio, puesto que una vez conocidas estas influencias se estará en condiciones de efectuar con éxito la determinación que interesa, en los materiales mas diversos.

## 2) Influencia de los reactivos.-

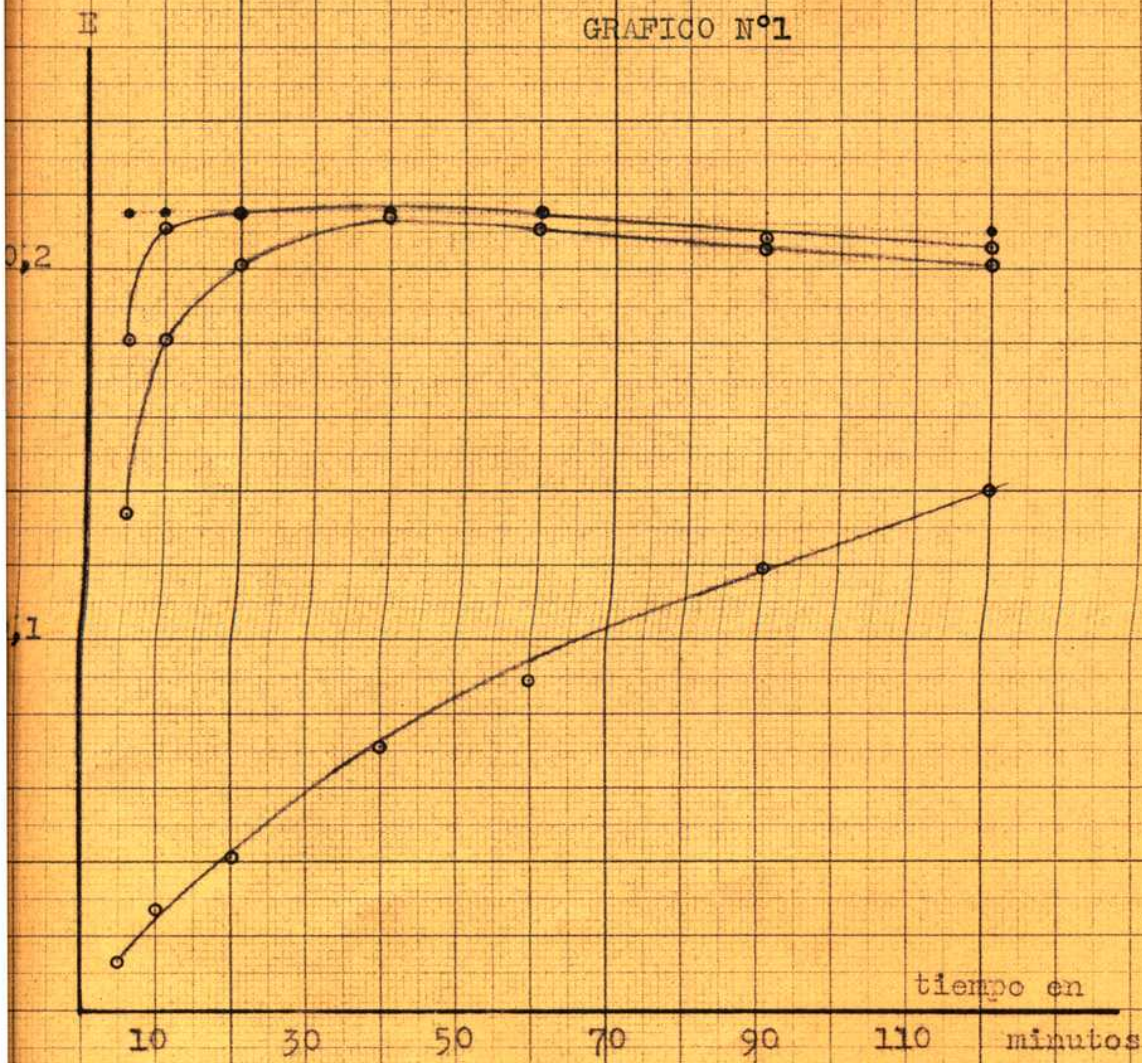
La reacción entre los silicatos en medio ácido y el molibdato de amonio, dá lugar a la formación de un complejo coloreado, cuya fórmula  $Si(MoO_7)_6 \cdot 12H_2O$  indica que es necesario una cantidad 6 veces mayor de molibdato que de silicatos, por lo menos. Ensayos previos efectuados con 1 mg de  $SiO_2$  en 100 ml y como reactivo 5 ml de molibdato de amonio al 20%, mas 5 ml de HCl concentrado mostraron que el desarrollo de coloración es muy pequeño, se calentó hasta aproximadamente  $70^\circ C$  y la coloración fué incrementada.

Se pensó que este fenómeno era debido, a que la reacción no era total a temperatura ambiente, en esas condiciones, y que incrementando la cantidad de molibdato de amonio la reacción se podría efectuar sin necesidad de efectuar ningún calentamiento.

Esta suposición fué confirmada en experiencias posteriores de índole cualitativa. Con el objeto de estudiar el desarrollo del color a temperatura ambiente y poder fijar la concentración adecuada de molibdato de amonio y ácido clorhídrico necesarios para que la reacción alcance su máxima intensidad a temperatura ambiente se efectuaron experiencias con soluciones de un contenido conocido y constante y cantidades variables de los reactivos indicados. Los resultados obtenidos figuran en las tablas II y III, las soluciones de molibdato de amonio y HCl no se agregan por separado sino en forma de reactivo molibdico que se prepara haciendo gotear lentamente mientras se agita, la solución de molibdato de amonio sobre el ácido clorhídrico concentrado, enfriando al mismo tiempo en agua fría. El reactivo molibdico debe ser preparado diariamente, pues su duración máxima, lo que depende de la temperatura ambiente, en condicio-

INFLUENCIA DEL TIEMPO Y DEL MOLIBDATO DE AMONIO

GRAFICO N°1



nes adecuadas para su empleo, raramente pasa de los tres días. Observando las Tablas II y III y las gráficas correspondientes N<sup>o</sup> 1 y 2 se nota que: el desarrollo de color es muy bajo cuando se utiliza un volumen de 5 ml de molibdato de amonio y que el desarrollo de coloración es considerablemente incrementado cuando se aumenta la concentración de molibdato. Un exceso de ácido clorhídrico y molibdato de amonio parece ser lo más apropiado, pues en este caso un pequeño error en la medición de reactivos no tiene influencia en el desarrollo de la coloración. Al mismo tiempo presenta la ventaja de no ser necesarios el uso de soluciones reguladoras de pH desde que la mezcla de HCl y molibdato de amonio actúa ella misma como una solución reguladora. Se vé también que el tiempo requerido para obtener el máximo de coloración decrece a medida que aumenta la concentración de molibdato de amonio.

De estos resultados se infiere que es posible obtener resultados reproducibles cuando se agregan 15 ml de molibdato de amonio al 20% y 5 ml de ácido clorhídrico (en forma de reactivo molíbdico) y efectuando las lecturas en el intervalo de 10 a 60 minutos después de haber agregado los reactivos.-

TABLA II

Experiencia	Influencia del Tiempo y del Molibdato de Amonio (Ver Graf. N <sup>o</sup> 1)							
	Tiempo en minutos							
	5	10	20	40	60	90	120	pH
1	0,013	0,027	0,041	0,071	0,089	0,119	0,140	0,52
2	0,134	0,181	0,201	0,214	0,211	0,205	0,201	0,57
3	0,181	0,211	0,215	0,215	0,215	0,208	0,206	0,57
4	0,214	0,215	0,215	0,215	0,214	-	0,205	0,6
5	0,215	0,215	0,215	0,215	0,215	-	0,210	0,7

## Referencias

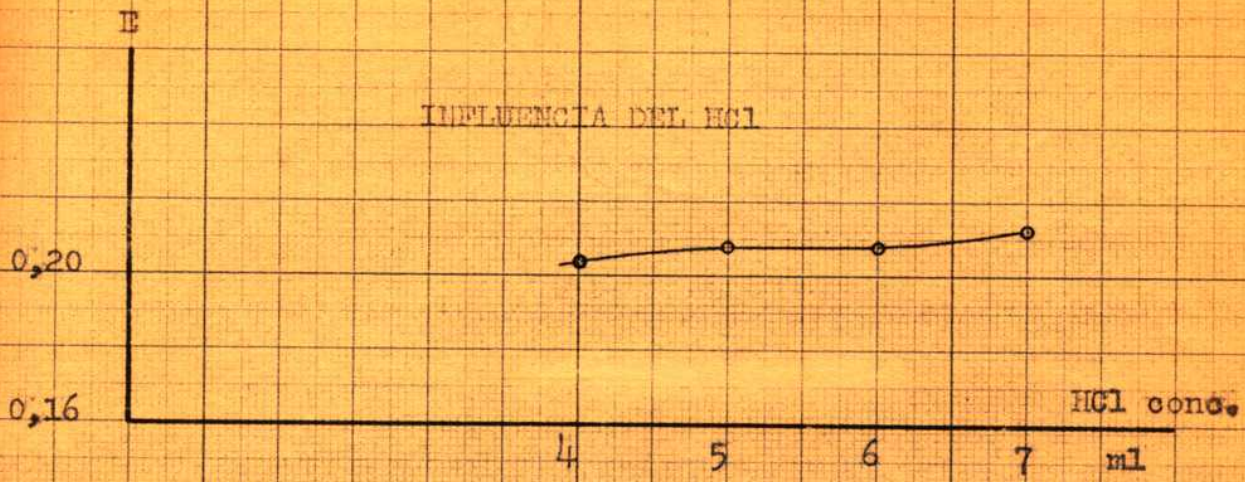
En todas las experiencias hay un contenido de 1 ng de SiO<sub>2</sub>.

El volumen final es de 100 ml. Temperatura ambiente 22° C.-

- 1 5 ml de HCl conc. 5 ml. molibdato de amonio al 20%
- 2 5 ml de HCl conc. 8 ml molibdato de amonio al 20%

GRAFICO N°2

INFLUENCIA DEL HCl



200802

3	5 ml de HCl cond.	10 ml. molibdato de amonio al 20%
4	5 ml de HCl conc.	15 ml. molibdato de amonio al 20%
5	5 ml de HCl conc.	17 ml. molibdato de amonio al 20%

Las mediciones se efectuaron en un fotocolorímetro Luneton Modelo 402 E empleando un filtro de 440 m $\mu$  y la cubeta de 20 mm.

TABLA III

Influencia del ácido clorhídrico  
(Ver Gráf. N $^{\circ}$  2)

HCl ml	SiO <sub>2</sub> mg	Molibdato al 20% ml	Extinción	Observaciones
2	1	15	-	El reactivo precipita
3	1	15	-	El reactivo precipita
4	1	15	0,204	-
5	1	15	0,208	-
6	1	15	0,208	+
7	1	15	0,212	-

Las lecturas de % de transmisión se efectuaron en un colorímetro fotoeléctrico Luneton modelo 402 E, después de dejar estar a temperatura ambiente durante 1 hora empleando una cubeta de 20 mm un filtro de máxima transparencia en los 440 m $\mu$ .

El volumen final fué de 100 ml.

Las extinciones fueron calculadas de acuerdo a la fórmula ya indicada.-

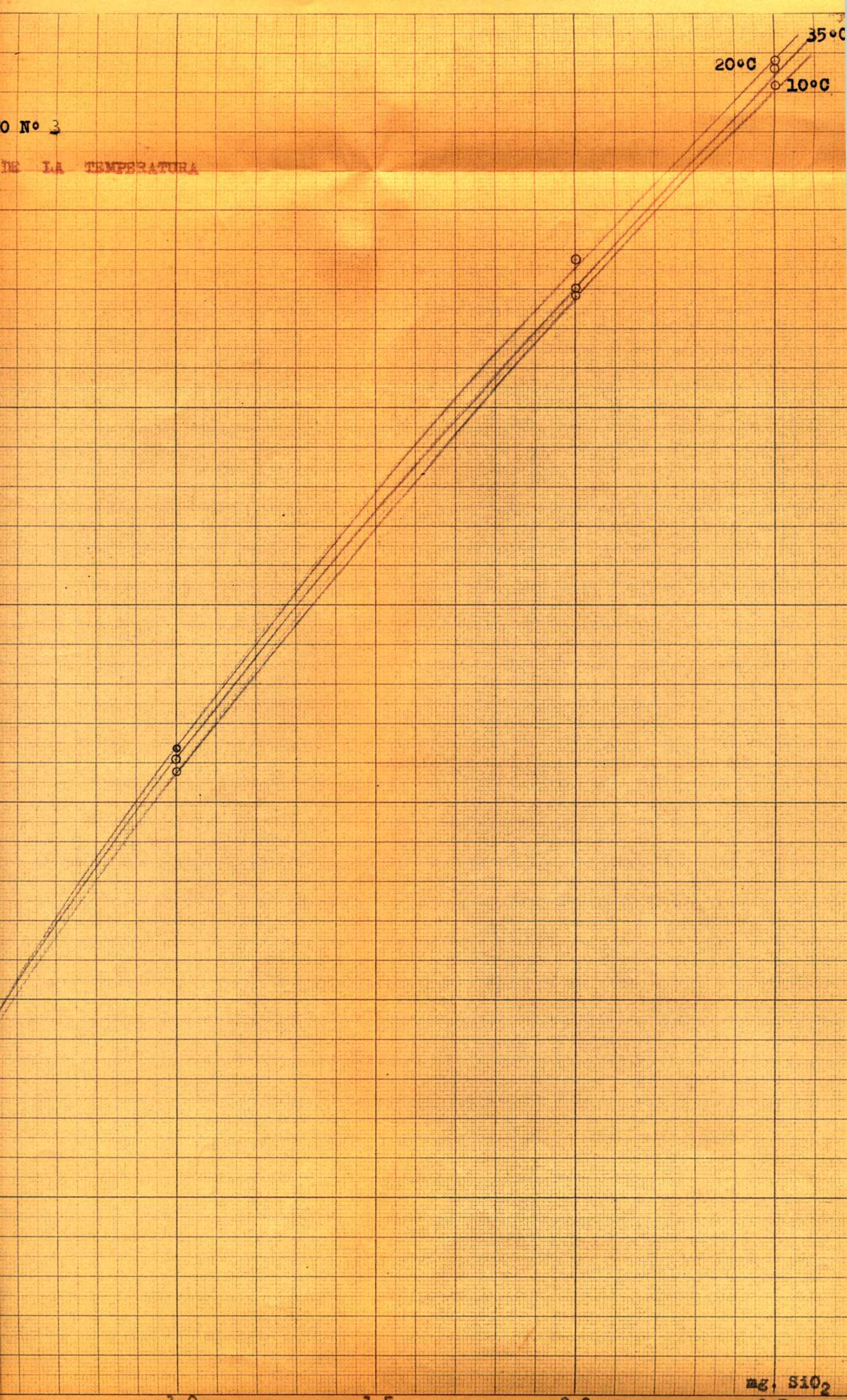
3) Influencia de la temperatura.-

Dado que es de suma importancia a los fines prácticos el poder trabajar a temperatura ambiente sin cometer por este motivo errores apreciables y desde que no existe uniformidad de criterios sobre la influencia de la temperatura en la coloración del complejo silicomolibdico, pues algunos autores (2,3) entre los 10 a 30 C según indican la temperatura no tiene influencia apreciable, en voz R. Hedlin (17) al efectuar un estudio sobre este tema llegó a la conclusión de que existe una acción aceleradora a temperaturas hasta 70° C.



O N° 3

DE LA TEMPERATURA



mg. SiO<sub>2</sub>

Est.

### GRAFICO N° 3

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

0.6

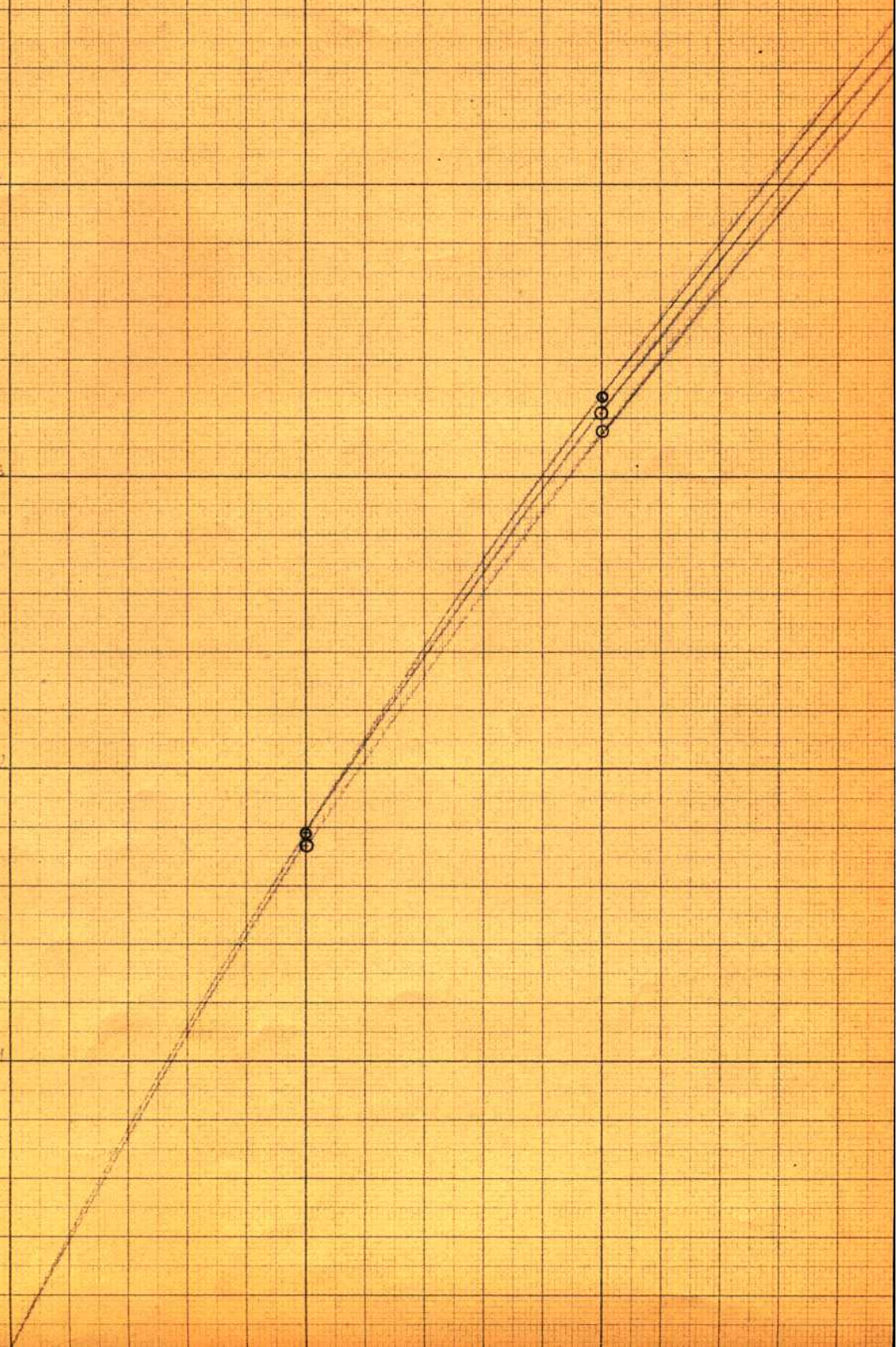
0.5

0.4

0.3

0.2

0.1



Para verificar si en nuestras condiciones de trabajo, concentración de molibdato y de HCl, la temperatura tiene una influencia apreciable se efectuaron experiencias siguiendo la técnica siguiente.:

Se prepararon "tipos" con cantidades crecientes de SiO<sub>2</sub>, dejando estar los reactivos, soluciones tipos y agua para dilución, durante de horas a las temperaturas correspondientes. Luego se efectuó la reacción, añadiendo 20 ml del reactivo molibdico (5 ml HCl 15 molibdato de Amonio al 20%) se llevó a volumen de 100 ml y se dejó estar una hora más a las temperaturas de los ensayos.

Luego se leyeron las extinciones en el fotómetro de Pullfrich, usando cubetas de 30 mm y una longitud de onda de 434 m  $\mu$ .-

Cada valor de la extinción es el promedio de 5 lecturas en el fotómetro. Con el objeto de conocer la calidad de las lecturas efectuadas, se determinó la desviación de cada lectura con respecto al valor de la extinción promedio y se efectuó luego el promedio de las desviaciones obteniéndose así la desviación promedio (dp).-

TABLA IV

Influencia de la Temperatura

Miligramos de SiO<sub>2</sub> on 100 ml

	0,5	1,0	2,0	2,5	T° C
Extinc.	0,174	0,315	0,557	0,663	10
d.p.	0,008	0,005	0,005	0,004	
Extinc.	0,178	0,327	0,575	0,676	21
d.p.	0,004	0,002	0,006	0,007	
Extinc.	0,178	0,321	0,560	0,672	35
d.p.	0,004	0,006	0,008	0,004	

Los valores obtenidos figuran en la Tabla IV y se representan en la gráfica N° 3, tomando sobre el eje de las abscisas los miligramos de SiO<sub>2</sub> y sobre las ordenadas los valores de las extinciones.

Se vé que la temperatura no tiene una influencia muy pronunciada sobre la coloración y que es posible trabajando a temperatura ambiente 18-25 °C obtener datos que no están afectados de un error mayor que el de las lecturas.

#### 4) Influencia debida al hierro.-

De acuerdo con los antecedentes bibliográficos, las principales interferencias en la determinación de  $\text{SiO}_2$  por el método del molibdato son las debidas al hierro, fosfatos y fluor.

El primero de ellos es un componente normal en los cementos, el segundo se encuentra en muy pequeña cantidad en los mismos y nunca llega a concentraciones de más del 1%.-

En cuanto al fluor no entra en la composición ni se encuentra en los cementos normales, solamente en ciertos casos se agrega fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) como "mineralizador" en la fabricación de cementos blancos. Para estudiar la influencia debida al hierro se efectuó la determinación colorimétrica con cuatro soluciones con el mismo contenido en anhídrido silíceo y con concentraciones crecientes de hierro.-

La interferencia que produce el hierro es debida a la coloración amarillenta del  $\text{Fe}$  en medio clorhídrico.

Se efectuaron las siguientes experiencias:

En matraces aforados de 100 ml se colocó 1 mg de  $\text{SiO}_2$  en solución. luego se añadieron cantidades crecientes de solución de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , se llevó el volumen a aproximadamente 70 ml, se añadió 20 ml del reactivo molibdato y se completó el volumen a 100 ml con agua destilada. Después de 1 hora se determinó el porcentaje de transmisión ( $t$ ) y se calcula la extinción ( $E = 2 - \log t$ ) en un colorímetro fotoeléctrico Lunatron Modelo 402 E empleando un filtro de 440 m $\mu$  y la cubeta de 20 mm.-

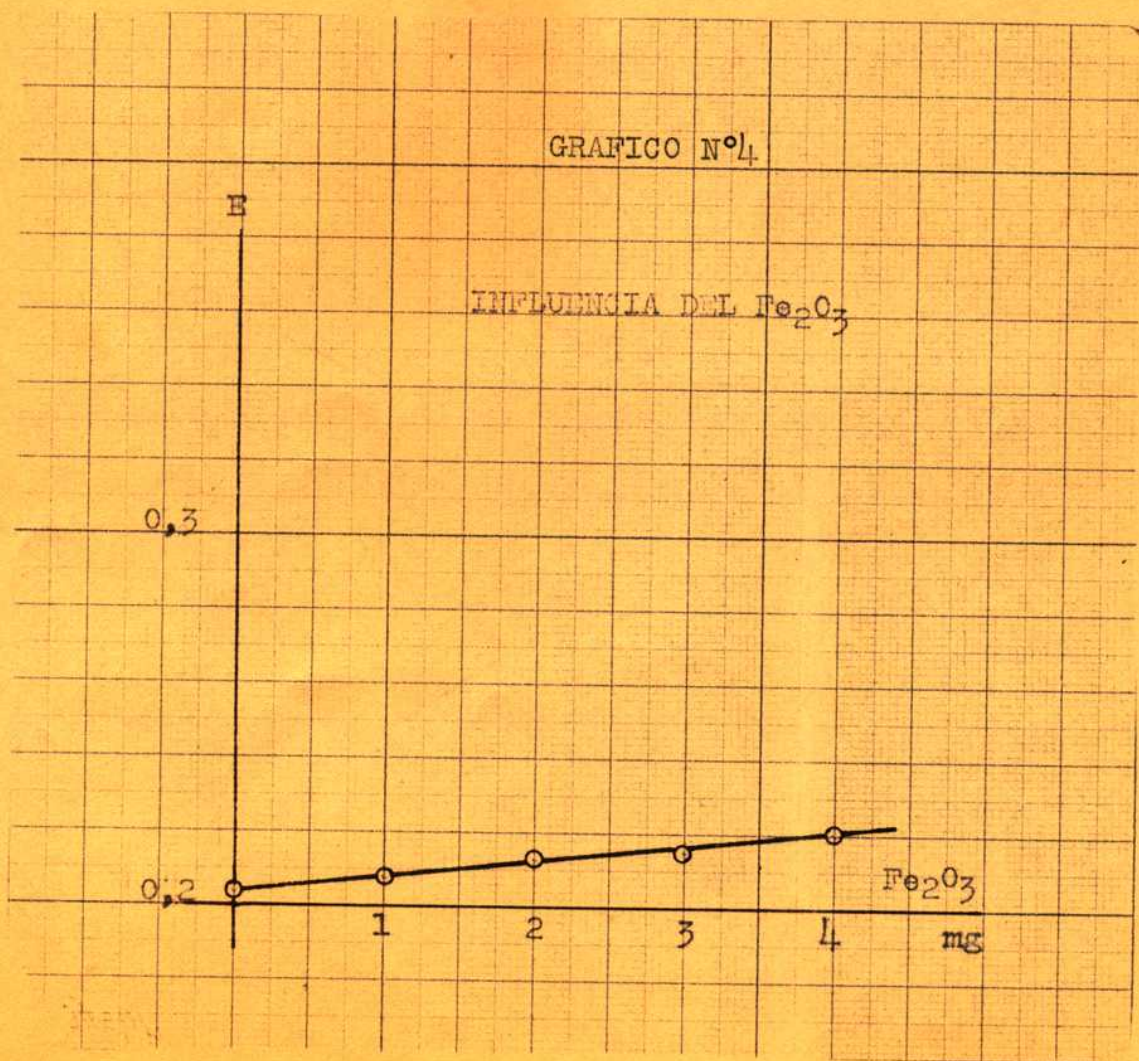
Los resultados obtenidos figuran en la Tabla V.-

Estos valores se representaron en la gráfica N $^{\circ}$  4 tomando en el eje de las abscisas dos miligramos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y sobre el eje de las ordenadas las extinciones.

En el caso de un cemento normal portland, el contenido de óxido férrico es como máximo, un quinto del correspondiente al anhídrido silíceo, por lo que deberíamos considerar que interferencia producirían 0,2 mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la determinación de 1 mg de  $\text{SiO}_2$ .-

GRAFICO N°4

INFLUENCIA DEL  $Fe_2O_3$



De acuerdo con los valores que figuran en la Tabla V, tenemos que:

Para 4 mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  corresponde  $E = 0,220 - 0,204 = 0,016$

Para 0,2 mg. de " "  $E = 0,016/5 = 0,0008$

valor que es inferior al error experimental que se comete en la determinación colorimétrica. Por lo tanto no debe ser tomada en cuenta la posible interferencia del hierro, en la determinación colorimétrica del anhídrido silíceo en cemento portland normal.-

TABLA V

Influencia del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Experiencia	mg $\text{SiO}_2$	mg $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Extinc.
1	1	0	0,204
2	1	1	0,208
3	1	2	0,213
4	1	3	0,215
5	1	4	0,220

5) Influencia de los Fosfatos.-

Los fosfatos ocasionan interferencias en la determinación de sílice por el método del molibdato ya que reaccionan en forma análoga con el reactivo molibdico.-

Ensayos previos efectuados sobre 1 mg. de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 1 mg de  $\text{SiO}_2$  en 100 ml, muestran precipitado debido al fosfomolibdato de amonio. Por consiguiente se realizaron ensayos con cantidades menores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  manteniendo constante la concentración de anhídrido silíceo. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla VI que se representa en la gráfica N°5.

Las determinaciones se efectuaron en un colorímetro fotoeléctrico Lunatron modelo 402 E empleando un filtro de 440 m $\mu$  y tubo de ensayo de vidrio óptico.

INFLUENCIA DEL  $P_2O_5$

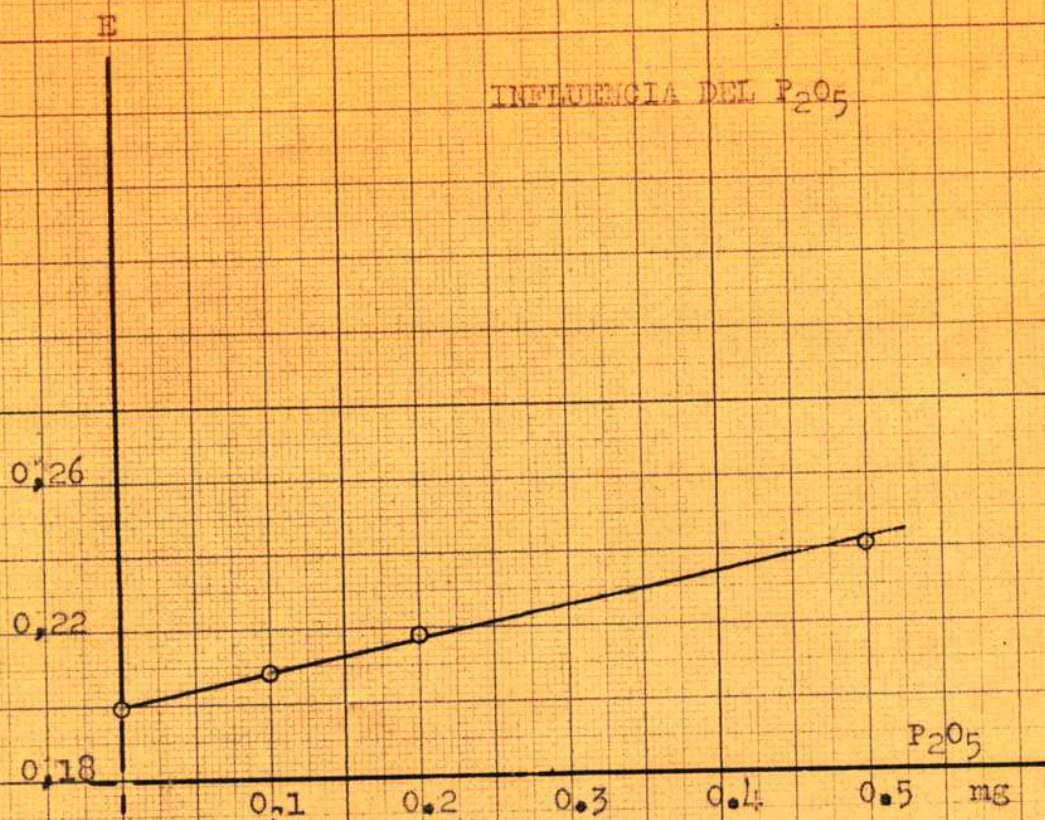


TABLA VI

## Influencia del P2O5

Experiencia	ng SiO2	ng P2O5	Extinción	Observaciones
1	1	0	0,199	-
2	1	0,1	0,208	-
3	1	0,2	0,218	-
4	1	0,5	0,241	-
5	1	0,8	-	Se observa ppdo.

Se observa que la influencia del fosfato en la reacción es relativamente pronunciada.

En el caso de un cemento portland normal, el contenido de anhídrido fosfórico es comunmente del orden de un centesimo del correspondiente al anhídrido silíceo, por lo que deberíamos considerar que interferencia producirían 0,01 ng de P2O5 en la determinación de 1 ng de SiO2.-

De acuerdo con los valores que figuran en la tabla VI tenemos que:

Para 0,5 ng de P2O5 corresponde  $E = 0,241 - 0,199 = 0,042$

" 0,1 " " " "  $E = 0,042/50 = 0,00084$

Valor que es inferior al error que se comete en la determinación fotométrica.-

Por lo que no debe ser tomada en cuenta la posible interferencia debida al anhídrido fosfórico en la determinación colorimétrica del anhídrido silíceo en un cemento portland normal.-

## 6) Técnica propuesta.-

De acuerdo con los antecedentes bibliográficos y los resultados del estudio experimental de la reacción se propone la siguiente técnica.:

Se toma un volumen de la solución de la muestra que contenga entre 1 a 1,5 ng de SiO2, se coloca en un matraz aforado de 100 ml y se agrega 20 ml del reactivo molibdato medido con pipeta común, se agita, se completa el volumen a 100 ml con agua destilada y después de unos 10 a 60 minutos se mide la extinción en un espectrofotómetro



con una longitud de onda de 434 - 440 m $\mu$ .-

Simultaneamente se prepara un blanco con los reactivos a fin de compensar el error debido a las mismas.-

#### 7) Curva de calibración.-

Ya que el complejo silicomolibdico no cumple rigurosamente la ley de Beer(18) es necesario efectuar la curva de calibración correspondiente.-

Para ello se prepararon "tipos" con un contenido en silicio de 0,5; 1,0; 1,5; 2 y 2,5 ng de SiO<sub>2</sub>.-

Se siguió la técnica descrita, usando 20 ml del reactivo molibdicollevando luego el volumen final a 100 ml en matraz aforado y después de unos 10 a 60 minutos de estar a temperaturas ambiente se efectuaron las lecturas de las extinciones correspondientes en el fotómetro de Pullfrich usando las cubetas de 30 mm y el filtro correspondiente a la longitud de onda de 434 m $\mu$ .-

Los resultados obtenidos figuran en la tabla VII.-

Los valores se representaron en la gráfica N<sup>o</sup> 6 tomando sobre el eje de las abscisas los miligramos de SiO<sub>2</sub> en 100 ml y sobre las ordenadas los valores de las extinciones leídas.-

Se verifica que, en nuestras condiciones de trabajo, el complejo silicico molibdicol no cumple rigurosamente la ley de Beer.-

TABLA VII

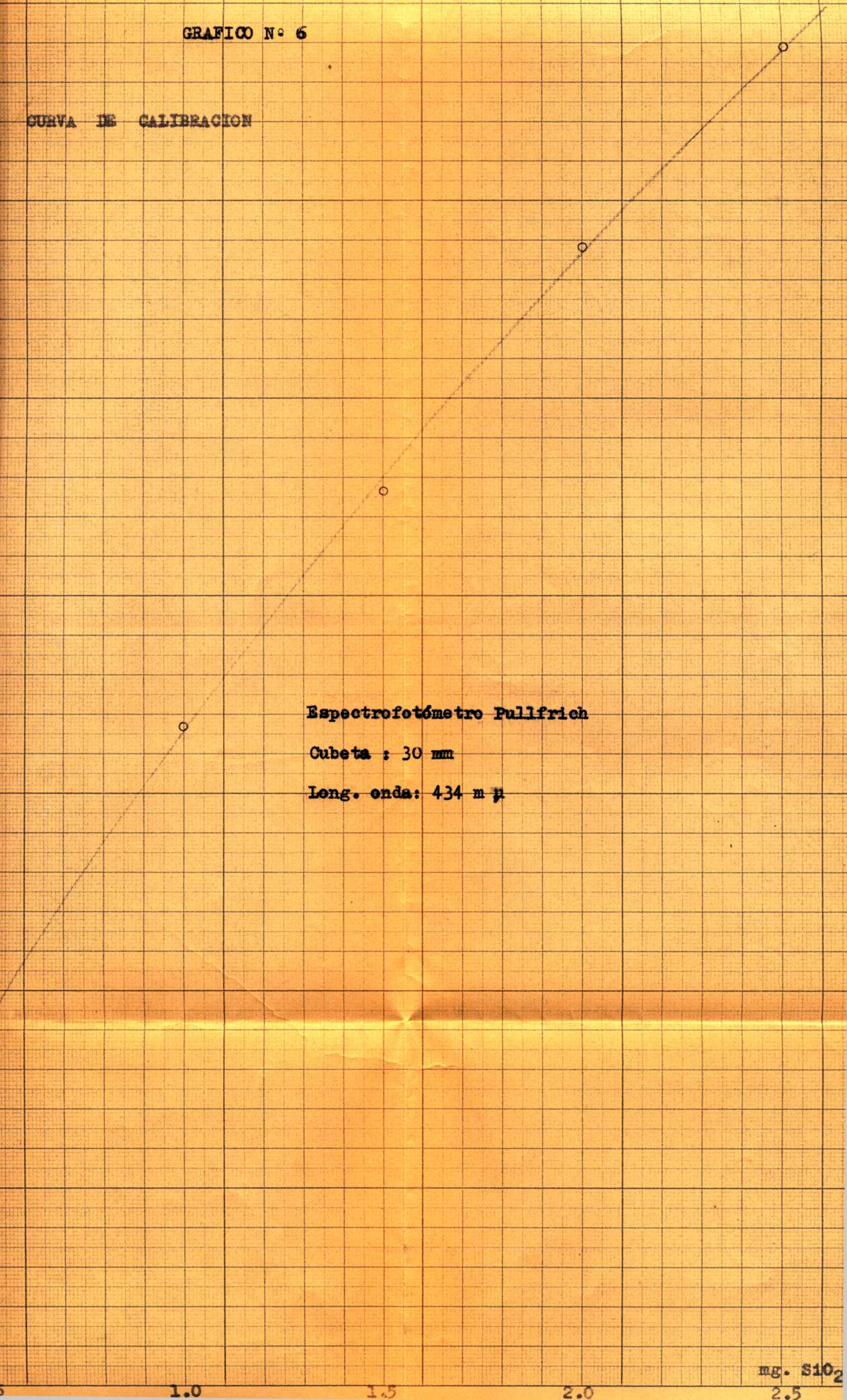
Curva de Calibración  
Espectrofotómetro Pullfrich - Cubeta 30 mm. =434m $\mu$  .

	ng de SiO <sub>2</sub> en 100 ml					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	T C
Extinción	0,183	0,333	0,452	0,577	0,678	25
d.p.	0,005	0,003	0,003	0,007	0,008	

Para disminuir los errores experimentales es aconsejable emplear, en lugar de un espectrofotómetro visual, uno a tubo o célula fotoeléctrica.-

Por ello empleamos un colorímetro fotoeléctrico Lunatron modelo 402

CURVA DE CALIBRACION

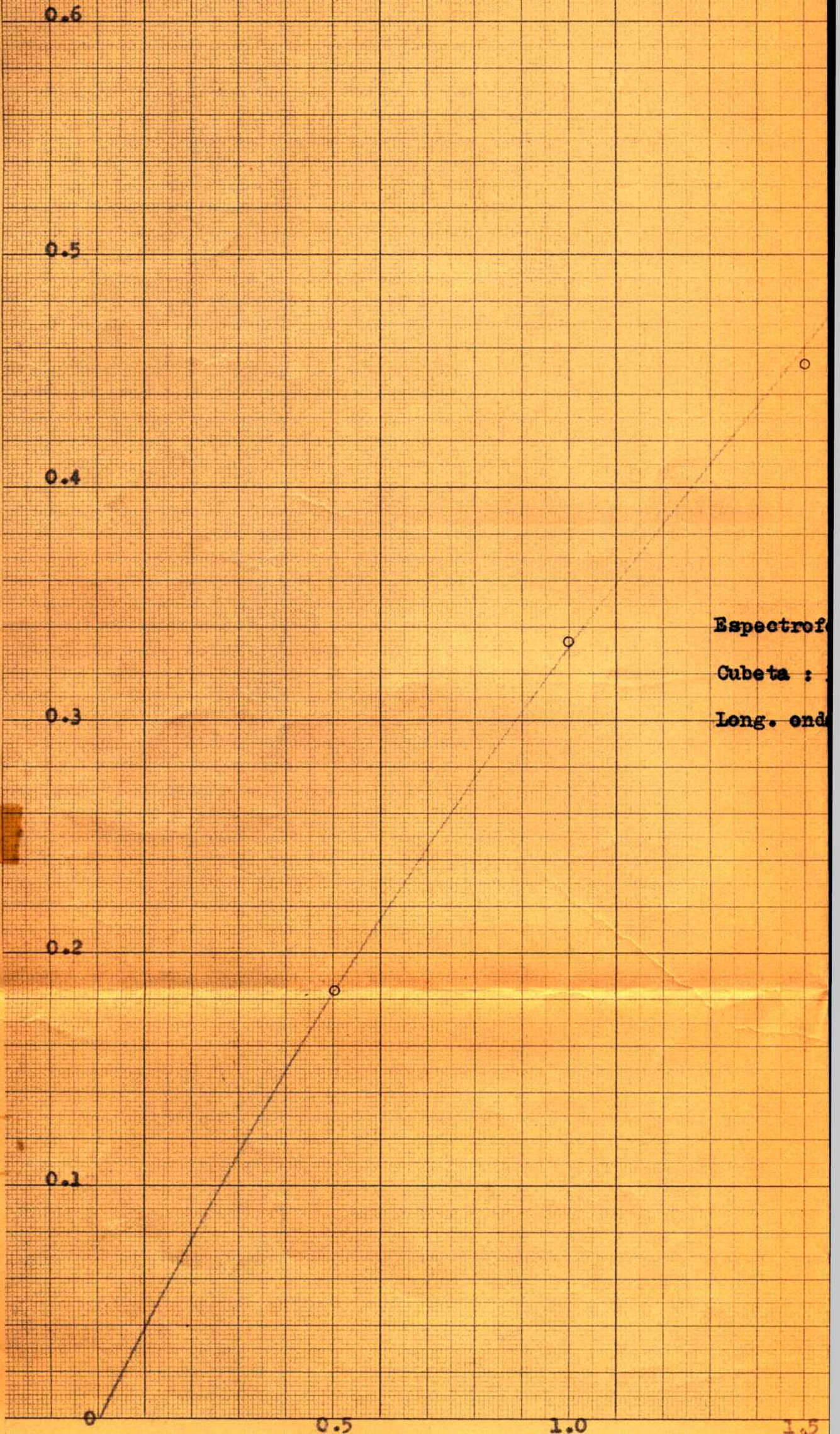


Espectrofotómetro Pullfrich

Cubeta : 30 mm

Long. onda: 434 m  $\mu$

CURVA DE CALIBRACION



Espectrof  
Cubeta :  
Long. ond

Es uno de cuyos filtros de vidrio tiene una transmisión de transparencia máxima en los 440 m $\mu$ .-

Es necesario pues efectuar una nueva curva de calibración. Debido a algunos inconvenientes no fué posible emplear la cubeta de 20 mm en este aparato motivo por el cual la curva de calibración así como las determinaciones con él efectuadas fueron hechas con tubo de ensayos de vidrio óptico, colocando siempre en la misma posición relativa a fin de eliminar los errores debidos a diferencias en el diámetro y de sus paredes.

La curva de calibración se efectuó, tomando volúmenes crecientes de solución patrón de SiO<sub>2</sub>, y efectuando la reacción con 20 ml del reactivo molibídico, luego se completó el volumen a 100 ml en matraz aforado y después de 10 a 60 minutos se determinó el porcentaje de transmisión (T) y se calculó la extinción ( $E = 2 - \log T$ ) con el Lunetron Modelo 402 E, empleando un filtro de 440 m $\mu$  y tubo de ensayo de 20 mm de . Los resultados obtenidos figuran en la Tabla VIII.-

Asimismo estos valores se representaron en la gráfica N<sup>o</sup> 7 tomando sobre el eje de las abscisas los mg de SiO<sub>2</sub> y en el eje de las ordenadas las extinciones.-

TABLA VIII

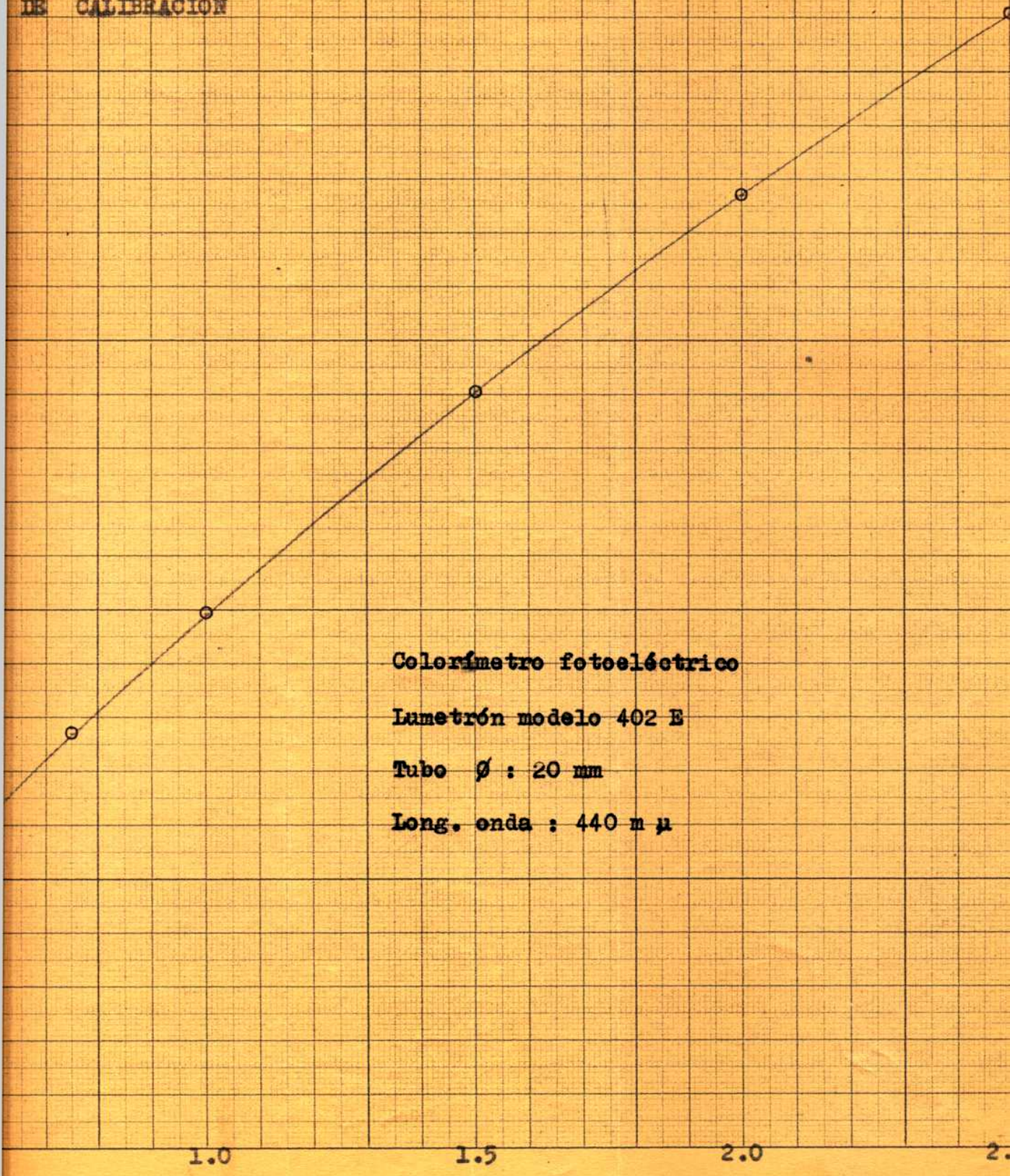
Curva de Calibración

Colorímetro Fotoeléctrico-Lunetron Modelo 402 E  
Tubo 20 mm - =440 m $\mu$ .

SiO <sub>2</sub> mg	T %	Extinción	m
0,25	88,2	0,055	440
0,50	78,0	0,108	440
0,75	70,2	0,154	440
1,0	63,2	0,199	440
1,5	52,4	0,281	440
2,0	44,2	0,354	440
2,5	37,9	0,422	440

GRAFICO N° 7

DE CALIBRACION



Colorímetro fotoeléctrico

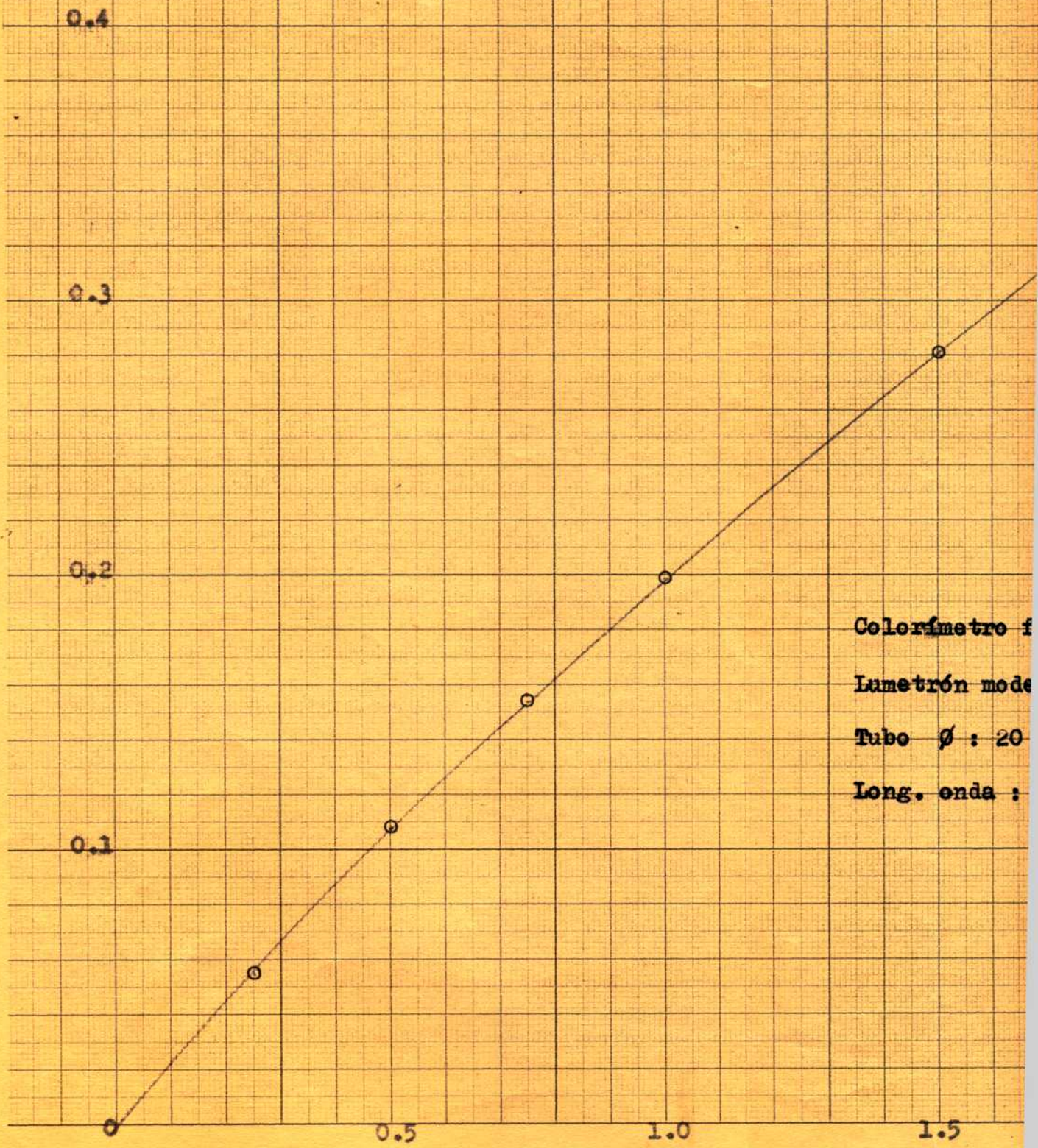
Lumetrón modelo 402 E

Tubo  $\varnothing$  : 20 mm

Long. onda : 440 m  $\mu$

Ext.

CURVA DE CALIBRACION



Colorímetro f  
Lumetrón mode  
Tubo  $\varnothing$  : 20  
Long. onda :

d) Aplicación al análisis de cementos.-

1) Consideraciones preliminares.

Es de gran importancia práctica, reducir en lo posible el tiempo que demandan las determinaciones analíticas en los análisis de rutina. Uno de los esfuerzos orientados en este sentido, consiste en la aplicación de los métodos colorimétricos al análisis cuantitativo de materiales silíceos naturales o artificiales como ser: clínker, cemento, caolín, arcillas, etc..-

Siguiendo las técnicas colorimétricas es posible realizar, dentro del día de trabajo (19), la determinación de los principales componentes de los materiales ya citados.-

Debido a la relativa sencillez en su composición química, el cemento presenta ventajas con respecto a materiales más complejos en lo que se refiere a la aplicación de los métodos colorimétricos para efectuar su análisis. Encarando la determinación de  $\text{SiO}_2$  por el método del molibdato de amonio, solamente el hierro y los fosfatos serían posibles interferencias. El hierro ferroso da una coloración azul debido a la reducción del molibdato, motivo por el cual debe ser oxidado a férrico, el cual, debido al color amarillo que tiene en soluciones clorhídricas, interfiere (1) en concentraciones de 20  $\text{ng/l}$  o mayores.-

Por otra parte se ha comprobado que en la proporción de 1 parte de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 1 parte de  $\text{SiO}_2$  no hay interferencia, apreciable, debida al hierro.-

En el cemento portland la relación de óxido de hierro-anhídrido silíceo oscila entre los valores 1-6 y 1-12, por lo que, para los fines prácticos, la interferencia debida al hierro es despreciable, como ya se ha establecido en el estudio experimental de la reacción. En cuanto a los otros componentes: calcio, aluminio, y magnesio, no tienen influencia en la reacción del molibdato.

En lo que respecta a los fosfatos, en el estudio experimental de la reacción se comprobó que para las cantidades de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que habitualmente se encuentran en un cemento, la posible interferencia en la

determinación de anhídrido silícico es desestimable.-

Resumiendo: En la determinación colorimétrica de  $\text{SiO}_2$  en cementos no interfieren el calcio, el aluminio y el magnesio. La interferencia de bida al hierro y a los fosfatos es desestimable, vale decir que nos encontramos en condiciones favorables para efectuar la determinación colorimétrica de  $\text{SiO}_2$  en cementos.-

2) Técnica de Rune Hedin. Resultados obtenidos.-

Habíamos visto el método colorimétrico de R. Hedin para el análisis de materiales silíceos que comprendía las determinaciones colorimétricas de:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  y la determinación volumétrica de  $\text{CaO}$ .-

Con el objeto de practicar la técnica seguida por este autor se efectuó la disgregación con carbonatos de sodio y de potasio de cuatro cementos, siguiendo rigurosamente la técnica propuesta.-

En la Tabla °IX figuran los resultados obtenidos.-

La medición de las extinciones fué efectuada en el espectrofotómetro de Pullfrich, empleando cubetas de 30 mm y una longitud de onda de 434 m.  $\mu$ . Con el objeto de comparar los resultados obtenidos se efectuó además la determinación gravimétrica de  $\text{SiO}_2$  en dichas muestras.-

La técnica seguida para la determinación gravimétrica del  $\text{SiO}_2$  consiste en atacar el cemento con  $\text{HCl}$  1 2, evaporar a baño maría, efectuando luego la insolubilización del  $\text{SiO}_2$ , se toma luego con agua acidulada con  $\text{HCl}$  caliente, se filtra por papel de filtro de velocidad de filtración media, se lava y se calcina.-

En el filtrado se precipita el  $\text{R}_2\text{O}_3$ , se lava, se calcina y se pesa; luego se trata con  $\text{HF}$  para eliminar el  $\text{SiO}_2$  que pudiese contener, se calcina y la diferencia entre las dos pesadas da el  $\text{SiO}_2$  contenido en el  $\text{R}_2\text{O}_3$ .-

La suma de los dos valores da la  $\text{SiO}_2$  total. Si se quiere el valor de la  $\text{SiO}_2$  proveniente de silicatos atacables se debe descontar el valor del residuo insoluble.-



TABLA IX

Determinación de SiO<sub>2</sub> en cementos  
Tónica de Rune Hedén

Muestra	E	dp	SiO <sub>2</sub> mg	g.muestra	SiO <sub>2</sub> g/g Col.	SiO <sub>2</sub> g/g grav.	R.I.	Suma R.I. SiO <sub>2</sub> g
1	0,372	0,004	1,14	0,005	22,8	21,5	1,1	22,6
2	0,385	0,006	1,19	0,005	23,8	23,6	0,5	24,1
3	0,355	0,005	1,08	0,005	21,6	21,0	0,4	21,4
4	0,374	0,004	1,15	0,005	23,0	23,0	0,2	23,2

Se comprueba que la concordancia entre los valores obtenidos en las determinaciones colorimétrica y gravimétrica son aceptables.- Se debe comparar el resultado de la determinación colorimétrica en que se determina el SiO<sub>2</sub> total, ya que en la técnica empleada se efectúa previamente la disgregación del material en análisis, con la suma de anhídrido silíceo y del residuo insoluble determinados gravimétricamente.-

Influencia del ClNa en la reacción.-

Al efectuar la disgregación de la muestra con carbonatos de sodio y de potasio, para preparar la solución de la muestra, nos llamó la atención la pequeña cantidad de mezcla fundente empleada en la fusión (0,5g). Como después de llevar el producto de esta fusión a una cápsula de platino, con la ayuda de agua destilada, se neutraliza con HCl, lo cual da como resultado la formación de NaCl y CO<sub>2</sub>, que se elimina.-

Pensemos que, tal vez, un exceso de ClNa tuviese alguna acción sobre la reacción. Para verificar esta suposición se realizó la siguiente experiencia.-

A cantidades iguales de la solución patrón de SiO<sub>2</sub> (10 ml = 1 mg de SiO<sub>2</sub>) contenidos en unos matraces aforados de 100 ml, se las agregaron, cantidades crecientes de ClNa P.A., se agregó agua destilada hasta tener un volumen de 70-75 ml aproximadamente y se añadió 20 ml de reactivo molibdicco, completándose el volumen a 100 ml. Luego de 1 hora se midieron las extinciones en la forma habitual. Los re-

sultados figuran en la Tabla X.-

TABLA X  
Influencia del NaCl

	1 mg de SiO <sub>2</sub>		Na Cl		Cubeta	μ
	1g	3g	6g	10g	30 ml	434
Extinción	0,332	0,335	0,327	0,324		
dp	0,003	0,004	0,004	0,002	-	-

Se observa una pequeña influencia que tiende a atenuar la coloración producida.-

Pero, por otra parte, la concentración de NaCl es extremadamente elevada, no llegándose a esas concentraciones en las condiciones habituales de trabajo; por lo que no hay inconveniente en realizar la disgregación con mayor cantidad de mezcla fundente, ya que en las experiencias efectuadas, se ha empleado 1 mg de SiO<sub>2</sub> que corresponderían a 4-5 mg de una muestra de cemento.-

3) Tentativa de determinación de SiO<sub>2</sub> aprovechando el ataque efectuado para la determinación del Residuo Insoluble.-

Dado que en el análisis de cemento siempre se determina el Residuo Insoluble que consiste en la disgregación con ácido clorhídrico 1+3 separando por filtración el residuo insoluble y parte del anhídrido silícico que haya coagulado, eliminando este último por disolución con NaOH. Resultaría pues de interés, poder utilizar la solución que se obtiene del ataque ácido, para efectuar la determinación de anhídrido silícico proveniente de los silicatos de calcio, dada la importancia de su determinación. Asimismo, dicha solución podría ser empleada para las determinaciones de hierro, aluminio y titanio, según el esquema:

solución: a volumen Determinación de SiO<sub>2</sub>(sol.HCl)

Cemento HCl

SiO<sub>2</sub> n(H<sub>2</sub>O) R.I.: Na(OH) y neut. con HCl: a volumen  
Determinación de SiO<sub>2</sub>.-

Con este objeto se realizó la experiencia que detallamos.

Un gramo de cemento colocado en un vaso de precipitación de 300 ml (tipo alto) se puso en suspensión en 50 ml de agua destilada, luego

se le añadió agitando 15 ml de HCl P.A. concentrado, 5 gotas de agua oxigenada de 10 volúmenes para oxidar el Fe, y se deshicieron los grumos formados con una varilla de vidrio. Luego se llevó a comienzos de ebullición, se retiró de la fuente de calor, se diluyó con agua destilada hasta 100 ml aproximadamente y se filtró a través de papel de filtro de velocidad de filtración media, se lavó con agua caliente ligeramente acidulada con HCl (1+99) recogiendo el filtrado y las aguas de lavado en un matraz aforado de un litro. - Se pasó el filtro a una cápsula de platino y se lo trató con 25 ml de NaOH N, se desmenuzó bien y luego se le añadió 25 ml de agua y se hizo hervir durante unos minutos. Se dejó enfriar y se pasó a un vaso de precipitación de 300 ml, que contiene unos 100 ml de agua, se le agregaron unas gotas de solución de fenolftaleína y se neutralizó con HCl N. Se filtró y el filtrado se recogió en el mismo matraz aforado de un litro usando agua caliente para el lavado del mismo. Se enfrió y se llevó a volumen de un litro. Se tomó, de esta solución 5 ml (volumen que contiene entre 1 y 2 mg de SiO<sub>2</sub>) se añadió 0,4 g de NaHCO<sub>3</sub> (para "solubilizar" la SiO<sub>2</sub> coloidal) y se colocó a baño maría durante unos 15 minutos, luego se enfrió y neutralizó con HCl 1/9 hasta viraje de la fenolftaleína, se pasó a un matraz aforado de 100 ml, se diluyó hasta un volumen de 70 ml aproximadamente, se le añadió 20 ml del reactivo molibdeno, se completó el volumen hasta 100 ml y después de 10 a 60 minutos se determinó la extinción con un espectrofotómetro de Bullfrich usando un filtro de 434 mμ y cubetas de 30 mm. La determinación se efectuó por duplicado. -

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XI

TABLA XI  
Determinación colorimétrica de la SiO<sub>2</sub> proveniente de silicatos atacables por ácido clorhídrico

Nº	ml HCl en del ataque	Extinc.	dp	SiO <sub>2</sub> mg	g muestra	SiO <sub>2</sub> %	R.I.
1	15	0,314	0,002	0,93	0,005	18,6	0,64
2	15	0,314	0,003	0,93	0,005	18,6	0,64

Los resultados obtenidos resultan bajos, puesto que la determinación gravimétrica da un valor de:

SiO<sub>2</sub> de 23,6 g%. Una vez descontado el R.I.

Creyendo que la elevada concentración de ácido clorhídrico empleada en el ataque fuese la causa de los bajos resultados obtenidos, se repitieron las experiencias efectuando el ataque con 5 y 10 ml. de ácido clorhídrico. En la Tabla XII figuran los resultados obtenidos:

TABLA XII  
Determinación colorimétrica de la SiO<sub>2</sub> proveniente de silicatos atacables por ácido clorhídrico.-

Nº	ml de HCl en el ataque	Extinc.	dp	SiO <sub>2</sub> mg	g muestra	SiO <sub>2</sub> g%
1	5	0,339	0,002	1,02	0,005	20,4
2	5	0,339	0,003	1,02	0,005	20,4
3	10	0,315	0,005	0,94	0,005	18,7
4	10	0,318	0,003	0,95	0,005	18,9
5	15	0,314	0,002	0,93	0,005	18,6
6	15	0,314	0,003	0,93	0,005	18,6

Se comprueba que siguiendo la técnica descripta se valora solamente una parte de la sílice. Cabría pues suponer que como una consecuencia del ataque ácido al cemento, la sílice hidratada ó ácido silícico por lo menos en parte está en una forma "soluble", probablemente coloidal que no reacciona con el reactivo molíbdico para dar la coloración amarilla del ácido silícico molíbdico.

Para comprobar esta suposición se efectuó la siguiente experiencia: De la solución proveniente del ataque clorhídrico llevada a volumen de un litro en botraza aforado, se tomó 5 ml, se colocó en un crisol de platino, se añadió 0,7 g de CO<sub>3</sub>HNa, se efectuó un evaporamiento por baño maría y luego se fundió para disgregar la masa. Se dejó enfriar, se tomó con pequeñas porciones de agua caliente, se enfrió y neutralizó en HCl 1:9 hasta viraje de la fenolftaleína y se llevó hasta un volumen de 70 ml aproximadamente, efectuándose luego la reacción con el reactivo molíbdico y la medición de la extinción en el fotómetro de Pullfrich, según la técnica ya descripta.-

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIII.:

TABLA XIII

Determinación colorimétrica de  $\text{SiO}_2$ , previa fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
de 0,005 gramos de muestra  
Proveniente del ataque del cemento con HCl

Nº	Extinc.	dp	$\text{SiO}_2$ mg	g muestra	$\text{SiO}_2$ g/g Colorim.	$\text{SiO}_2$ g/g Gravimétrica
1	0,395	0,008	1,23	0,005	24,6	23,6

Por disgregación con carbonato de sodio del residuo por evaporación de la solución clorhídrica, proveniente del ataque ácido del cemento, equivalente a 0,005 g de muestra se obtiene un valor que puede ser tomado como satisfactorio.

Estos hechos parecerían indicar que el tratamiento con HCl influye de alguna manera sobre el ácido silícico proveniente de los silicatos de calcio del cemento, haciéndolo pasar a una forma soluble que no reacciona en la forma "normal" con el reactivo molíbdico.

Tratamiento de solución de silicatos alcalinos con HCl:

Para verificar si los silicatos alcalinos tienen un comportamiento similar a los silicatos atacables por HCl del cemento en las condiciones en que se efectúa el ataque del cemento, 45 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 15 ml de HCl, en la técnica corriente para determinar el Residuo Insoluble, se efectuó la siguiente experiencia. Se disgregó con carbonatos de sodio y de potasio una cantidad de  $\text{SiO}_2$  próximo al contenido en sílice de un gramo de cemento, es decir 0,2 g, se le disolvió en unos 50 ml de agua destilada y se la trató con HCl.-

Se efectuaron 4 ensayos, fundiendo 0,2 g de arena de cuarzo patrón con 2 g de carbonatos de sodio y de potasio y una vez efectuada la disgregación se disolvieron en poca cantidad de agua destilada cada vez hasta completar el volumen de aproximadamente 50 ml. Luego fueron tratados con distintas cantidades de HCl, siguiendo en las operaciones posteriores la técnica descripta en el ataque de cemento.-

Después de filtrada la muestra se tomó el papel de filtro con el precipitado que se hubiere formado, se pasó a una cápsula de platino, se le añadió 25 ml de  $\text{NaOH N}$ , se redujo a pulpa y luego de añe-

dirlo 25 ml de agua, se hirvió durante unos minutos, luego se pasó el contenido del v&eacute;psula a un vaso de precipitados, que contenía unos 50 ml de agua, y se neutralizó con unos 25 ml de HCl N hasta viraje de la fenolftaleína, se filtro y el filtrado y las aguas de lavado se recogieron en un matraz aforado de 200 ml, se enfrió y se llevó a volumen. Operando en las mismas condiciones se preparó un blanco.-

Para la determinación colorimétrica se tomó de la solución 50ml (0,05g).-

Efectuándose la reacción con el molibdato de amonio y la medición de la extinción según la técnica descripta.-

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIV.

TABLE XIV  
Tratamiento de solución de silicatos alcalinos con HCl

Nº	ml HCl	Corresponde a SiO <sub>2</sub> mg	Extinc.	dp	SiO <sub>2</sub> mg	SiO <sub>2</sub> g/g	Observaciones
1	-	1	0,334	0,004	1,0	100	Sin ataque HCl
2	5	1	0,330	0,002	0,99	99,9	Soluble en HCl
2'	5	50	0,102	0,006	0,47	0,9	
3	10	1	0,328	0,003	0,99	99,9	Soluble en HCl
3'	10	50	0,098	0,002	0,46	0,9	
4	20	1	0,329	0,008	0,99	99,9	Soluble en HCl
4'	20	50	0,099	0,005	0,46	0,9	

Parecería a juzgar por los resultados prácticamente constantes, que el SiO<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>O proveniente de los silicatos alcalinos no es alterado por los distintos tratamientos de HCl.-

Estos hechos parecerían indicar que el ácido silícico proveniente de los silicatos di y tric&eacute;lcicos del cemento no es de la misma estructura que el que se origina por el ataque con HCl del ortosilicato de sodio y ortosilicato de potasio.

Influencia del tiempo de calentamiento en el ataque con HCl del cemento.-

Para tratar de explicar la falta de reproductibilidad en los resultados obtenidos por tratamiento o ataque ácido del cemento, que da un "ácido silícico soluble" que no reacciona totalmente con el reactivo molibdato, se efectuaron experiencias con el objeto de ver la influencia del tiempo de calentamiento al efectuar el ataque ácido del cemento. Para ello se pesaron cuatro muestras del mismo cemento (1g), se suspendieron en 50 ml de agua, en un vaso de 300 ml, se les añadieron 15 ml de HCl conc., se agitó con varilla de vidrio cuidando de deshacer cualquier grumo, se añadieron 5 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar todo el hierro a férrico y se calentó hasta ebullición incipiente, se retiraron de la fuente de calor y cubriendo la boca del vaso con un embudo, se colocaron a baño maría manteniendo el volumen inicial por agregado de agua caliente.

A intervalos crecientes se retiraron del baño maría, se diluyeron con 50 ml de agua destilada caliente y se filtraron por papel de velocidad de filtración media, lavando con agua caliente ligeramente acidulada con HCl recogiendo el filtrado y las aguas de lavado en un matraz aforado de un litro, se enfrió y se llevó a volumen. Los papeles de filtro se sometieron al tratamiento con HClNa para disolver la SiO<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>O, según la técnica ya descrita. Se llevaron las soluciones en NaOH a un volumen de 500 ml en matraz aforado. De la solución ácida se tomó un volumen de muestra equivalente a 1 mg de SiO<sub>2</sub>, se trató con 0,2 g de CO<sub>3</sub>HNa, se completó con agua destilada hasta un volumen de 25 ml, se hirvió, enfrió, y neutralizó con HCl 1+9 hasta viraje de la fenolftaleína, se pasó a un matraz aforado de 100 ml y se efectuó la reacción con el reactivo molibdato según la técnica descrita. Las extinciones se midieron en un espectrofotómetro de Pullfrich. Para la silicio soluble en NaOH se procedió, una vez tomada una parte alícuota, en forma similar, pero sin efectuar el agregado de CO<sub>3</sub>HNa. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XV.-

TABLA XV

Influencia del tiempo de calentamiento en el ataque con HCl del cemento portland

Nº	Tiempo calent. a baño maría	muestra g.	Extinc.	dp	SiO <sub>2</sub> mg	SiO <sub>2</sub> g/g	Observaciones
1	0	0,005	0,249	0,203	0,72	14,4	Sol. en HCl
1'	0	0,05	0,235	0,004	0,67	1,34	Sol. en NaOH
2	20 minutos	0,005	0,261	0,003	0,75	15,0	Sol. en HCl
2'	20 "	0,05	0,250	0,003	0,72	1,44	Sol. en NaOH
3	60 "	0,005	0,212	0,003	0,59	11,8	Sol. en HCl
3'	60 "	0,05	0,260	0,002	0,75	1,5	Sol. en NaOH
4	120 "	0,005	0,202	0,004	0,56	11,2	Sol. en HCl
4'	120 "	0,05	0,361	0,005	1,1	2,2	Sol. en NaOH

Observando los resultados de la Tabla XV se nota que: 1º) Al aumentar los tiempos de calentamiento disminuye la sílice soluble en HCl, determinable colorimétricamente, aumentando la SiO<sub>2</sub> que luego se disuelve en NaOH. 2º) El total SiO<sub>2</sub> valorado por colorimetría continúa siendo anormalmente bajo. 3º) Se ve, además, que la SiO<sub>2</sub> total así determinada, no sigue una variación regular. Debido quizás a la superposición de varios fenómenos.-

Para verificar las modificaciones que sufre la SiO<sub>2</sub> soluble en HCl en función del tiempo de calentamiento en lo que respecta a su comportamiento en la valoración colorimétrica con el reactivo molíbdico, se creyó conveniente separar por filtración la solución ácida, proveniente del ataque con HCl del cemento de la SiO<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>O insoluble, antes de someterla a distintos tiempos de calentamiento a baño maría.-

Para ello se efectuaron cuatro ensayos en la siguiente forma:

Se pesó 1 g de cemento, se suspendió en 50 ml de agua, se añadió 15 ml de HCl y 5 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se llevó a ebullición, se filtró luego de añadir 25 ml de agua caliente, recogiendo el filtrado en vaso de 300 ml, y se lavó hasta completar un volumen de 150 ml. Luego los filtrados se llevaron (tres de ellos) a baño maría, dejándolos estar duran



-te tiempos variables, según se indica en la Tabla XVI, se filtraron luego, se lavaron con HCl 1+99, se enfriaron y llevaron a volumen en matraz aforado de un litro. Los papelos de filtro se sometieron al tratamiento usual con NaOH siguiendo la técnica ya descrita. Las soluciones en NaOH se llevaron a volumen en matraz de 50 ml, se midió después un volumen correspondiente a 0,005 g de muestra del soluble en HCl, se trató con 0,4 g de  $\text{CCl}_3\text{HNa}$ , se llevó a ebullición, se enfrió, neutralizó con HCl 1+9 hasta viraje de la fenolfataleína y se efectuó la determinación con el reactivo molibdicó con la técnica ya descrita. Simultáneamente y en la forma habitual se determinó silice en el soluble en NaOH sobre el equivalente a 0,2 g de muestra. Los resultados obtenidos figuran en la tabla XVI.-

TABLA XVI

Influencia del tiempo de calentamiento en la  $\text{SiO}_2$  soluble en ácido

Nº	Tiempos de calent. a baño maría	g de muestra	Ext.	dp	$\text{SiO}_2$ mg	$\text{SiO}_2$ g/g	Observaciones
1	0	0,005	0,339	0,004	1,02	20,4	Sol. en HCl
1'	0	0,1	0,243	0,003	0,69	0,7	Sol. NaOH 1gf.
2	20 min.	0,005	0,361	0,004	1,1	22,0	Sol. en HCl
2'	20 "	0,2	0,150	0,006	0,41	0,2	Sol. NaOH 2gf.
3	60 "	0,005	0,363	0,003	1,11	22,2	Sol. en HCl
3'	60 "	0,2	0,151	0,003	0,41	0,2	Sol. NaOH 2gf.
4	120 "	0,005	0,363	0,004	1,11	22,2	Sol. en HCl
4'	120 "	0,2	0,149	0,008	0,41	0,2	Sol. en NaOH 2gf.

La silice soluble en HCl, valorada colorimétricamente, prácticamente no varía en función del tiempo de calentamiento a pesar de que los valores obtenidos son bajos, lo que parecería indicar que el ácido silícico en forma no valorable colorimétricamente es suficientemente estable como para resistir al tratamiento indicado sin pasar, por lo menos en cantidades apreciables a la forma que reacciona con el ácido molibdicó.-

Influencia del  $\text{CO}_3\text{Na}$  e  $\text{NaOH}$  en la solubilización de la  $\text{SiO}_2$ .-

Observando los resultados obtenidos en las tablas anteriores, notamos que los valores de  $\text{SiO}_2$  solubles en  $\text{HCl}$  no son reproducibles al modificarse ciertas condiciones experimentales. Se pensó que uno de los factores que pueden influir en la determinación de la sílice sea el  $\text{CO}_3\text{Na}$  que tiene por objeto solubilizar la sílice coloidal (2,17) presente en la solución. Se pensó que empleando  $\text{NaOH}$  en vez de  $\text{CO}_3\text{Na}$  se obtendría una mejor solubilización de la sílice coloidal, evitándose al mismo tiempo, el efecto de regulación de pH del bicarbonato frente al reactivo molíbdico. Puesto que al neutralizar con ácido diluido hasta viraje de la fenolftaleína, la solución conteniendo  $\text{NaOH}$  queda neutra, mientras que la solución que contiene  $\text{CO}_3^-$  queda con capacidad reguladora debido a la formación de  $\text{CO}_3\text{H}^-$  .-

Para verificar estas suposiciones se efectuaron las experiencias siguientes: Se tomaron 5 ml de la solución de la muestra, proveniente del ataque ácido de 1 g de cemento llovido a un litro, con distintas cantidades de  $\text{CO}_3\text{Na}$  o  $\text{NaOH}$ , preparando simultáneamente los blancos correspondientes para compensar debido error de la sílice que pudieran contener los reactivos. Con la técnica ya descrita se efectuaron las determinaciones de  $\text{SiO}_2$  empleando las cantidades de bicarbonato de sodio o hidróxido de sodio que figuran en las Tablas XVII y XVIII donde se consignan los resultados obtenidos.-

TABLA XVII

Influencia del  $\text{CO}_3\text{Na}$  en la solubilización de la  $\text{SiO}_2$  coloidal

Nº	$\text{NaHCO}_3$	g muestra	Ext.	dp	$\text{SiO}_2$ mg	$\text{SiO}_2$ g/g Colorim.	$\text{SiO}_2$ g/g Gravim.	Observ.
1	-	0,005	0,227	0,005	0,64	13,8	23,6	Sol. en $\text{HCl}$
1'	-	0,2	0,122	0,002	0,333	0,2	14,0	Sol. en $\text{NaOH}$
2	0,2g	0,005	0,269	0,004	0,74	14,8	0,2=15,0	Sol. en $\text{HCl}$
3	0,4g	0,005	0,272	0,004	0,79	15,8	0,2=16,0	Sol. en $\text{HCl}$
4	0,6g	0,005	0,278	0,005	0,81	16,2	0,2=16,4	Sol. en $\text{HCl}$
5	1 g	0,005	0,279	0,004	0,81	16,2	0,2=16,4	Sol. en $\text{HCl}$

TABLA XVIII  
Influencia del NaOH en la solubilización de la SiO<sub>2</sub> coloidal

Nº	NaOH N ml	g muestra	Ext.	dp	SiO <sub>2</sub> mg	SiO <sub>2</sub> %g Colorim.	SiO <sub>2</sub> %g Gravim.	Observ.
1	-	0,005	0,227	0,005	0,64	13,8	23,6	Sol.en HCl
1'	-	0,2	0,112	0,002	0,33	0,2	14,0	Sol.en NaOH
2	2,5	0,005	0,285	0,005	0,83	16,6	0,2= 16,8	Sol.en HCl
3	7,5	0,005	0,286	0,004	0,83	16,6	0,2= 16,8	Sol.en HCl
4	15,0	0,005	0,286	0,004	0,83	16,6	0,2= 16,8	Sol.en Hcl

Comparando las experiencias anteriores se observa que los resultados obtenidos para el tratamiento con CO<sub>3</sub>HNa llegan a un valor máximo en forma gradual y que para el tratamiento con NaOH se obtienen los mismos valores máximo salvo las pequeñas diferencias que caen dentro del error de las lecturas, en una forma mas constante.-- En los dos casos, las determinaciones siguen acusando valores bajos con respecto a los resultados obtenidos por gravimetría ya que en el mejor de los casos solamente se determina por colorinótria un 70% de la silice del cemento.

#### 4) Técnica Propuesta.--

Haciendo un resumen de los hechos experimentales observados notamos que los resultados obtenidos en la determinación colorimétrica de silice empleando la solución ácida proveniente de la determinación del residuo insoluble, arroja resultados anormalmente bajos. Pose a los esfuerzos realizados para mejorar estos valores, como ser:

Estudio de la influencia del HCl en el ataque del cemento, estudio del comportamiento de los silicatos alcalinos frente al HCl, influencia del tiempo de calentamiento en el ataque y sobre la silice soluble en HCl, influencia del CO<sub>3</sub>HNa y del NaOH en la solubilización de la silice coloidal, dichos valores no han podido ser mejorados llegandose a valorar solamente un 70% de la silice proveniente de silicatos atacables en el cemento.

Posiblemente estos resultados anormalmente bajos se han debido a

la estructura molecular del  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  proveniente de los silicatos de calcio, que no se comporta como la  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  proveniente de silicatos alcalinos frente al reactivo molíbdico.

Los únicos resultados concordantes con los gravimétricos se obtienen cuando la  $\text{SiO}_2$  proveniente de los silicatos de calcio se transforma en silicatos alcalinos por medio de fusión con  $\text{CO}_3\text{Na}$  y de potasio.

Por consiguiente para determinar la sílice soluble en ácido, resultado del ataque para residuo insoluble proponemos llevar a sequedad sobre baño maría en crisol de platino, una cantidad de solución proveniente del ataque ácido que contenga 1-1,5 mg de sílice, mezclar con 0,3 g de carbonatos de sodio y de potasio y efectuar su disgregación mediante una fusión. Luego una vez neutralizada, se efectúa la determinación colorimétrica de  $\text{SiO}_2$ .

Simultáneamente se determina la  $\text{SiO}_2$  soluble en  $\text{NaOH}$ , obteniendo se la sílice total mediante la suma de los dos valores así obtenidos.

Damos a continuación el detalle de la técnica propuesta.:

Se pesa 1 g de cemento, se suspende 45 ml de agua destilada, se añade 15 ml de  $\text{HCl}$  conc. mientras se agita con varilla de vidrio, luego se añade 5 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% y se calienta hasta llevar a ebullición, se agregan 50 ml. de agua destilada caliente y se filtra por un papel de velocidad de filtración media, lavando con agua destilada caliente que contiene  $\text{HCl}$ . Se enfría y se lleva a volumen de un litro en matraz aforado. La llamamos solución A.-

El papel de filtro con el residuo insoluble y algo de  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  se pasa a una cápsula de platino, se añade 25 ml de  $\text{NaOH}$  N, se desmenuza, se diluye a 50 ml, se hierve y se coloca a baño maría unos diez minutos, luego se enfría, se pasa a un vaso que contiene unos 50 ml de agua destilada y se neutraliza con unos 25 ml de  $\text{HCl}$  N hasta viraje de la fenolftaleína. Se filtra, se lava con agua y se lleva a volumen en matraz aforado de 250 ml., esta solución la llamamos B. El filtro con el residuo insoluble, se seca en una cápsula de

platino tarada y se calcina determinando el residuo insoluble.-  
 De la Solución A se toman 5 ml (0,05 g de muestra) se colocan en un crisol de platino, se le agregan 0,3 g de carbonatos de sodio y de potasio, se lleva a sequedad sobre baño maría y una vez seco se funde la mezcla durante unos diez minutos, se enfría, se toma con pequeñas porciones de agua destilada caliente, hasta que el crisol quede perfectamente limpio. Se pasan las soluciones a un matraz aforado de 100 ml, se enfría, se neutraliza con HCl 1 g hasta viraje de la fenolftaleína, se diluye hasta 70 ml de agua destilada, se añaden 20 ml del reactivo molibdicco, se completa el volumen a 100 ml y después de 20 a 60 minutos se determina la extinción empleando una longitud de onda de 434 m $\mu$ . De la solución B se toman 50 ml (0,2 g de muestra) y se colocan en un matraz aforado de 100 ml, se añaden 20 ml de agua destilada y 20 ml del reactivo molibdicco, se lleva a volumen y después de 20 a 60 minutos se determina la extinción empleando una longitud de onda de 433 m $\mu$ . En los dos casos se preparan blancos con los reactivos para eliminar el error debido a la SiO<sub>2</sub> que pudiesen contener. La suma de los valores de SiO<sub>2</sub>, obtenidos por la técnica de tallada, expresados en g/g nos da finalmente, la SiO<sub>2</sub> proveniente de silicatos atacables por ácido clorhídrico. La solución patrón de SiO<sub>2</sub> que se empleó para efectuar la curva de calibración del aparato se preparó con la técnica siguiente: Se pesa 0,1003 g de patrón de SiO<sub>2</sub>, se coloca en un crisol de platino que contiene 0,5 g de carbonatos de sodio y de potasio (mezcla fundente), se mezcla cuidadosamente y luego se le agrega 0,5 g de mezcla fundente. Se funde cuidadosamente, y una vez que la masa está disgregada se deja enfriar en forma lenta. Se toma con agua destilada caliente hasta que la solubilización es total, esta solución se pasa a un matraz aforado de un litro, se enfría a 20°C y se lleva a volumen. Se envasa en un frasco parafinado.

Esta solución se altera rápidamente con el tiempo.-

Resultados Obtenidos:

Aplicando la técnica propuesta precedentemente se efectuó la deter

-minación colorimétrica de SiO<sub>2</sub> en muestras de cemento. Como valores de comparación se tomaron los obtenidos por determinación gravimétrica de SiO<sub>2</sub> efectuados sobre las muestras correspondientes de cemento y siguiendo la técnica habitualmente empleada en esa determinación y descripta anteriormente. En la Tabla XIX figuran los resultados obtenidos empleando para determinar la extinción el espectrofotómetro de Bullfrich con cubetas de 30 mm y filtro monocromatizador de longitud de onda 434 m  $\mu$ .

TABLA XIX  
Determinación colorimétrica de SiO<sub>2</sub> en cementos

Nº	g. muestr.	Ext.	dp	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> Colorim.	SiO <sub>2</sub> Gravim.	E	$\epsilon$	Observ.
1	0,005	0,325	0,006	0,97	19,4	21,1	1,5	7,1	Sol.en HCl
	0,2	0,169	0,003	0,46	0,23				19,6
2	0,005	0,395	0,004	1,23	24,6	25,5	0,8	3,1	Sol.en HCl
	0,2	0,106	0,004	0,28	0,14				24,7
3	0,005	0,374	0,005	1,15	23,0	20,8	2,3	11,0	Sol.en HCl
	0,2	0,081	0,006	0,2	0,1				23,1
4	0,005	0,340	0,004	1,03	20,6	21,5	0,7	3,2	Sol.en HCl
	0,2	0,123	0,003	0,32	0,16				20,8
5	0,005	0,360	0,004	1,10	22,0	21,1	1,0	4,6	Sol.en HCl
	0,2	0,092	0,002	0,24	0,12				22,1
6	0,005	0,355	0,005	1,08	21,6	21,1	0,7	3,3	Sol.en HCl
	0,2	0,160	0,003	0,44	0,22				21,3
7	0,005	0,357	0,004	1,08	21,7	21,4	0,4	1,3	Sol.en HCl
	0,2	0,060	0,002	0,16	0,08				21,3

Se observa, comparando los resultados obtenidos por colorimetría y por gravimetría que los resultados, son evidentemente, del mismo orden pero que sería necesario poder mejorar las determinaciones colorimétricas para poder emplearlas en la práctica. Para eliminar los errores experimentales debidos al empleo de un espectrofotómetro visual como es el Bullfrich, se efectuaron determinaciones con el

colorímetro fotoeléctrico Lumetrón modelo 402 E empleando filtro monocromatizador de 440 m $\mu$ . y tubo de ensayo.

La calibración del mismo ya ha sido dada y los valores correspondientes figuran en la Tabla VIII.-

Resultados obtenidos:

Aplicando la técnica propuesta para la determinación colorimétrica de sílice en cementos se efectuaron análisis sobre muestras de cementos. En las mediciones se empleó el fotocolorímetro Lumetrón .

Los resultados obtenidos por colorimetría figuran en la Tabla XX.-

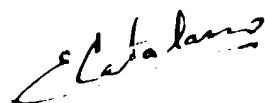
TABLA XX  
Determinación Colorimétrica de SiO<sub>2</sub> en cementos.-

Nº	g muestra	Ext.	SiO <sub>2</sub> mg	SiO <sub>2</sub> g/g Colorim.	SiO <sub>2</sub> g/g Gravim.	E	e%	Observaciones
1	0,005	0,202	1,055	21,1	21,5	0,2	0,9	Sol.en HCl
	0,2	0,232	1,20	21,7				Sol.en NaOH
2	0,005	0,226	1,16	23,2	23,5	0,3	1,3	Sol.en HCl
	0,2	0,237	1,22	23,8				Sol.en NaOH
3	0,005	0,204	1,03	20,6	21,0	0,3	1,4	Sol.en HCl
	0,2	0,264	1,4	21,3				Sol.en NaOH
4	0,005	0,203	1,03	20,6	23,0	0,2	0,9	Sol.en HCl
	0,1	0,432	2,56	23,2				Sol.en NaOH

Se observa en la Tabla XX que los valores obtenidos por colorimetría son algo superiores 0,2-0,3% en absoluto valor y 0,9-1,4% en valor relativo con respecto a los hallados por gravimetría.-

Resumen y Conclusiones.-

- 1) Se estudian los antecedentes bibliográficos sobre determinación colorimétrica de  $\text{SiO}_2$  con miras a su posible aplicación en el análisis rápido de cementos.-
  - 2) Se establecen las condiciones experimentales óptimas para realizar el método del molibdato de amonio, fijándose la cantidad de reactivos, temperatura y tiempo.-
  - 3) Se estudia la posible interferencia debida al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y al  $\text{P}_2\text{O}_5$ , comprobando experimentalmente que tal interferencia no es de ser tenida en cuenta en la determinación colorimétrica del  $\text{SiO}_2$  en cementos de la composición habitual.-
  - 4) Se efectúa una tentativa para utilizar la solución clorhídrica proveniente del ataque del cemento en la determinación del residuo insoluble. Se comprobó que en la determinación colorimétrica en la solución ácida, solo se valora una parte del  $\text{SiO}_2$ , probablemente porque hay también sílice en estado coloidal que no reacciona con el reactivo molibdic. Se estudiaron las influencias de varias condiciones experimentales. Se comprobó que solamente evaporando la solución y disgregando luego el residuo se puede determinar la totalidad del  $\text{SiO}_2$  por colorimetría.
  - 5) Sobre la base de los antecedentes bibliográficos y de las experiencias efectuadas se propone una técnica que permite efectuar la determinación del  $\text{SiO}_2$  de los silicatos atacables, conjuntamente con la determinación del residuo insoluble.
- Se hicieron determinaciones según la técnica de R. Hodin y con la modificación propuesta y se compararon los resultados con los obtenidos por gravimetría. La concordancia es aceptable puesto que el error relativo porcentual no excede de 1,4.-





## BIBLIOGRAFIA

- 1) Jollos A. Mourath Z. Angew. Chem. 11-315-6 (1898)  
Snell. Colorimetric Methods of analysis. New York 1936.-
- 2) Dionert F., Wandonbulko F. Bull. soc. chim. 33, 1131-40
- 3) Thompson T.G., Houlton H.G. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed 5, 417-18
- 4) Schwartz H.C. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 364-7
- 5) Alimarin T.C. Zverev V.S. Trans. Inst. Econ. Mineral (U.S.S.R) N°63  
-15. C.A. 29-4693<sup>3</sup>
- 6) Alimarin T.P., Zverev V.S. Microchemie 22, 89-100  
C.A. 31-4228<sup>5</sup>
- 7) Schwartz H.C. Louisiana State Univ. Bull. 30, N°14,  
46 pp. C.A. 33, 3501<sup>9</sup>
- 8) Urbach C. Mikrochemie 14, 139-218. C.A. 28, 3153<sup>5</sup>
- 9) King E.J. Biochem. J. 33, 944-54. C.A. 33, 8230<sup>2</sup>
- 10) Koronnan I.M., Kozhukhin L.A. Zavodskaya Lab 9, 43-5. C.A. 35, 7879<sup>1</sup>
- 11) Kahler H.L. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 536-9
- 12) Schwartz H.C. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 893-5
- 13) Olsen L., Goe E.R., McLendon V. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 462-4  
and Blue D.D.
- 14) Straub F.G., Grabowski H.A. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 574-5
- 15) Vasil'ev K.A. Faktorovich B.A. Logkie Metal 1937 N° 5-6, 31-2  
C.A. 33, 6752<sup>9</sup>
- 16) Illiminskaya V.T. Zavodskaya Lab 8, 863-6. C.A. 36, 100
- 17) Brabson J.A., Harvey I.W. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 705-7  
and Maxwell G.E., Schaeffer O.A.
- 18) Adams H.F. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 542-3
- 19) Hedin R. Swedish cement and concrete research  
Institute Pny. Inst. Technol. Stockholm  
Proceedings N:R 8 (1947)
- 20) Lacroix S. Labalade M. Anal. Chem. Acta 3, 383-96. C.A. 43, 8969<sup>0</sup>
- 21) Zeiss C. Photomètre de Tullfrich Mess 430  
d/III fr.
- 22) Beguot A. Tesis 417 P.C.E.F. y N.