

Tesis de Posgrado

La fabricación del silicato de sodio : su obtención con productos nacionales

Perazzo, Alberto Antonio

1919

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

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

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

Cita tipo APA:

Perazzo, Alberto Antonio. (1919). La fabricación del silicato de sodio : su obtención con productos nacionales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0124_Perazzo.pdf

Cita tipo Chicago:

Perazzo, Alberto Antonio. "La fabricación del silicato de sodio : su obtención con productos nacionales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1919. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0124_Perazzo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

LA FABRICACION DEL SILICATO DE SODIO

-. ----- .-
Su obtencion con productos nacionales

---T E S I S ---

Presentada para optar el grado de Doctor en Quimica

por

ALBERTO A. PERAZZO 124.

Buenos Aires de 1919

La Facultad no se hace solidaria de las opiniones vertidas en las Tesis.-

Padrino de Tesis

Doctor JORGE MAGNIN.

A MIS QUERIDOS PADRES

A LOS MIOS

A MIS AMIGOS

A los Doctores

Enrique Herrero Ducloux

y

Angel Sabattini

Señores Profesores:

Si se recuerda que Grecia solo fué grande cuando el cincel de Fidias labró los blancos mármoles de Paros y cuando sus hijos se dedicaron al comercio y á la industria, se habrá justificado mi predilección por un tema de la química aplicada.

La Química Técnica, al igual de la teórica, tiene recursos suficientes para animar las discusiones científicas y para vestir de poetico ropaje á la mas sutil abstraccion....

Si nuestro claro cielo es propicio á la poesia, no temamos que sea el humo de la industria el que lo empañe. La industria con su bienhecho-
ra luz, alumbrá todas las ramas de la ciencia y desarrolla al mismo tiempo la imaginacion del poeta y del literato, sometiendo sus ideas á ese espíritu de lógica y de metodo que constituye, uno de los principales atributos de la técnica.....

Señores Profesores:

De conformidad á estas ideas es que someto á vuestra honorable consideracion este mi trabajo, cuyas imperfecciones sabreis dispensar; fruto de los conocimientos adquiridos en mi paso por las aulas y de algunas observaciones efectuadas al ensayar los metodos de fabricacion del silicato de sodio.

Al Doctor Enrique Herrero Ducloux y á aquellos de mis maestros que han sabido inculcarme los conocimientos científicos, mi mas sincera gratitud. Al Doctor Jorge Magnin que me honra con su alto patrocinio mi mas profundo reconocimiento.

INTRODUCCION

La naturaleza se embellece y se completa bajo la acción fertilizante de la industria.-

Nicolás Avellaneda.

El hecho de haberme dedicado á la fabricación del silicato de sodio, me ha impulsado á tomar ese tema como base para este mi trabajo, en el que trato de resumir los métodos conocidos para su obtención; como también detallo un método que creo más conveniente.

Sin duda alguna, el método que considero más práctico para la obtención del vidrio soluble, no llena todos los requisitos para ser considerado como un método perfecto; pero puedo asegurar, que con él se obtienen resultados altamente satisfactorios.

Como la estabilidad de esta industria depende del posible empleo en ella, de productos nacionales, dedico al estudio de estos un especial interés. No pretendo haber estudiado todos los productos nacionales que pueden emplearse en su fabricación; pero el resultado de las investigaciones efectuadas sobre algunos de ellos me permiten asegurar que son perfectamente utilizables en esta industria.

Entre las materia primas para obtener silicato de sodio por vía húmeda; la tierra de Quilino ocupa un capítulo preferente por estar formada por diatomeas y presentar los caracteres de la harina fósil, que permiten substituir á esta no solo en la fabricación de silicatos; sino también en todas sus otras aplicaciones.-

Las investigaciones efectuadas sobre los productos nacionales han sido practicadas sobre muestras de origen perfectamente determinado y en cantidades suficientemente grandes para permitir ensayos industriales.

La reacción que se produce en los hornos al utilizar sulfato de sodio está estudiada en otro capítulo por el hecho; de que la cantidad de carbón necesaria para provocarla, es mucho menor que la indicada por la mayor parte de los autores.

En lo que se refiere á la fórmula de constitución de los silicatos, solo han sido transcriptas las hipótesis que sobre ello existen porque como lo dice Le Chatelier, "La química de los silicatos se reduce poco menos que a nada". Su estudio debe reducirse a la descripción de su composición química y de sus principales propiedades físicas". (1)

(1). H. Le Chatelier- La silice et les silicates.
pag. 377- Paris - 1914.

En el estudio sobre la fabricación del silicato de sodio que á continuación desarrollo he dividido el trabajo en las tres partes siguientes:

Primera Parte

Breve reseña histórica

Métodos generales de fabricación

- a) por vía húmeda
- b) por vía seca
- c) disolución y concentración

Propiedades físicas y químicas y antisépticas.

Acción fisiológica

Segunda parte

Métodos de fabricación con productos nacionales

- a) por vía húmeda
- b) por vía seca

Aprovechamiento de los gases producidos al utilizar sulfato de sodio.

Control de fabricación

- a) análisis de materias primas
- b) análisis de productos obtenidos
- c) análisis de los gases del horno

Tercera Parte

Estudio de la reacción que se produce en el horno.

Fórmulas probables del silicato de sodio.

Usos y estadística del silicato de sodio.

Conclusiones.

PRIMERA PARTE

II

Breve reseña histórica

Las combinaciones de la sílice con la soda ó potasa conocida con los nombres de "silicatos de sodio ó potasio" ó vidrios solubles de soda ó potasa se conocen desde la edad media; su descubrimiento se atribuye á Van Helmont (1).

Han sido descriptas en una memoria de Basilio Valentin del año 1520 (2).

Glauber en el siglo XVII daba un método para la preparación de estas combinaciones que con el nombre de "Licor de los Guijarros" fué descripta en el "Curso Químico" de N. Lémery en los siguientes términos: (3).

Licor de los Guijarros

"Esta operación es una resolución de los gujarros en licor por medio de las sales de tártaro: Mezclad cuatro onzas de gujarros calcinados y reducidos á polvo impalpable con veinticuatro onzas de tártaro; poned esta mezcla en un crisol grande que cubrireis y colocareis en un horno á viento; circundadlo de fuego poco á poco á fin de calentarlo suavemente, después aumentadlo hasta la última violencia, continuadlo en este estado por cinco ó seis horas, de modo, que la materia se mantenga líquida; introducidle una espátula, después de haberla sacado vereis si la materia empieza á volverse diáfana como vidrio; y en tal caso echadla en un mortero de hierro calentado y se congelará enseguida en una masa dura que hay que reducir en polvo mientras está caliente..... y esponedla en un sótano en un vaso de vidrio plano; se resolverá en un líquido claro como agua común..... Si se mezclan partes iguales de este líquido y cualquier espíritu ácido corrosivo se hará en el mismo momento una especie de piedra."

En el siglo XVIII la preparación y propiedades del vidrio soluble de soda fueron descriptas por de Morveau. (4)

J.N. Fuchs en 1825 tratando de obtener sílice á partir del licor de los gujarros; obtuvo una nueva combinación, que llamó vidrio soluble, fundiendo una mezcla de:

Cuarzo en polvo	15 partes
Carbonato de potasio	10 partes
Carbón	1 parte

(1) H. Molinari Química GENERAL aplicada á la industria I-698 Barcelona 1914.

(2) I. Guareschi Enciclopedia Chimica Italiana V-195 Torino-1909.

(3) id.

(4) H. Moissan .Chimie Minerale III 406 Paris 1904.

La fabricación de los vidrios solubles solo se hizo práctica, después de los trabajos de Liebig y Kuhlmann que substituyeron la potasa por soda obtenida por el método Leblanc.

A Kuhlmann se debe la posibilidad de su fabricación por vía húmeda y por vía seca.

Para obtener silicatos puros Kuhlmann (hijo), fundía sílice con nitratos alcalinos.

Liebig aconsejó el uso de harina fosil (kieselguh) y F. Capitaine es el que creó un método racional para su empleo.

III

Métodos de fabricación

Por vía húmeda

El silicato de sodio se obtiene por vía húmeda calcinando piedras de chispa (pedernal) que aún calientes se inmergen en agua fría. Se obtiene así, una masa porosa soluble en soda cáustica á 36° Bé., siempre que se opere á seis atmósferas de presión y en autoclave provista de agitador.

A. F. Capitaine, se debe un proceso racional para la fabricación del silicato de sodio, á partir de la tierra de infusorios propuesta por Liebig para tal objeto. Este método consiste en lo siguiente: en un autoclave, provista de agitador, se pone una lejía de soda cuya densidad oscila entre 1,22 y 1,24 y se le agrega harina fósil (kieselguh) calcinada en una proporción de 2,8 - 3 partes de ella por una de soda.

Se inyecta luego vapor de agua hasta obtener en el autoclave tres atmosferas de presión. A las dos ó tres horas, se tiene la solución casi completa del kieselguhr; la solución de silicato de sodio tiene una densidad que oscila entre 1,16 y 1,18 es decir menor que la de la solución de soda cáustica debido á la condensación del vapor de agua que se inyecta al autoclave. Por otra parte no es conveniente obtener soluciones de mayor concentración, por cuanto son más difíciles de decantar y porqué en esas condiciones se precipita un silicato insoluble probablemente muy ácido. (1)

La solubilidad máxima del kieselghr está comprendida entre el 70 y el 80 por ciento, Su composición media es:

Sílice	86,44 %
Carbonato de calcio	1.31
Oxido férrico	1.48
Arcilla	1,64
Materia orgánica	2.31
Agua	6.75
	<hr/> 99.93

(1) M. J. Henrivaux. *De verre et le cristal* 52 Paris 1897

Es necesario calcinar el kieselguhr antes de su utilización para eliminar la materia orgánica que contiene en una elevada proporción.

Si ella no es eliminada se obtiene un silicato de color pardo tanto más obscuro cuanto mayor es su porcentaje .

La calcinación de harina fósil debe efectuarse á temperatura relativamente baja para evitar que la sílice le haga insoluble; no puede hacerse más que en pequeñas proporciones para que no se aglomere y por que su poca densidad hace que un gran volumen se tenga poco peso.

Los inconvenientes de la calcinación y los gastos de transporte no permiten utilizar la harina fósil en gran escala lo que hace que se prefiera para la obtención de vidrios solubles los métodos por vía seca.-

Por vía seca.

La obtención del silicato de sodio por vía seca presenta sobre los métodos por vía húmeda la desventaja de necesitar mayor número de operaciones por cuanto hay que obtener el silicato al estado sólido, reducirlo en trozos ó pulverizarlo, disolverlo y llevar la solución á sequedad si es que se quiere tener el silicato al estado sólido. En estas condiciones el silicato es completamente soluble en agua, mientras que el silicato de los hornos de fusión solo es soluble en parte y á condición de que se opere en autoclave y bajo presión.

En cambio los métodos por vía seca presentan la ventaja de que las materias primas son más abundantes y de mucho menos costo, compensando con creces la diferencia de mano de obra ,especialmente en países que como el nuestro, no disponen de soda cáustica y en cambio tienen abundancia de sulfato de sodio, yá sea natural, (como son el sulfato de sodio de la laguna de Carhué y el de la laguna Mar Chiquita en las provincias de Buenos Aires y Cordoba respectivamente), yá sea obtenido como subproducto en las fábricas de ácido nítrico y clorhídrico.

El óxido de sodio necesario para la fabricación de silicatos puede obtenerse á partir del carbonato de sodio, sulfato de sodio, nitrato de sodio, (Kuhlmann (hijo), del cloruro de sodio (H. Propfe) (1) reduciendo los metafosfatos con sílice en presencia de aluminio (2) y por último del hidrato de sodio.-

Los hornos para fundir para fundir la mezcla de sílice, soda y carbón para obtener el vidrio soluble ,son los mismos que se utilizan para la fabricación de vidrios y cristales: es decir, que pueden ser hornos discontinuos y hornos continuos .

(1) H. Propfe. BERICHTS der DEUTSCHLAND CHEMISCHEN GESELLSCHAFT R. 1180 año 1896

(2) H. MOISSAN. Chimie Minerale .III-406 Paris 1904.

Entre los primeros, están los hornos á crisol, y los hornos de cuba ó reberbero; entre los segundos, los hornos Siemens y todas sus modificaciones caracterizados por el hecho de suministrar vidrio fundido y refinado al mismo tiempo que se cargan.

Pocos son los datos que tenemos referentes á los primeros hornos que se utilizaron para la fabricación de vidrios. Solo son conocidos los modernos, pués antiguamente se mantenía la construcción de ellos en una absoluta reserva; por otra parte, el monje Teófilo describe los hornos usados en el siglo XII, que son los mismos descritos por Agrícola, lo que demuestra que, en un período de tiempo relativamente grande, se usó el mismo tipo de horno y aún en 1881 Henrivaux recuerda haber visto en Venecia hornos de forma ^{la} descripta por Agrícola.

Fué Dartigue el que aportó una notable ventaja á estos hornos introduciendo el empleo de parrillas para quemar el combustible.

Los hornos alemanes provistos de un hogar en cada uno de sus extremos, es el primer paso hacia los hornos á gas que utilizan racionalmente el combustible y dan resultados notables.

El adelanto más racional es el de la utilización del calor mismo de la combustión.- Actualmente se utilizan tres tipos de hornos para la fabricación de vidrios susceptibles de ser utilizados en la fabricación de silicato de sodio por vía seca, á saber:

- | | | |
|--|---|---------------------------------|
| 1°) Hornos á combustibles solidos
(calentamiento directo) | } | Leña |
| ----- | | Carbón fósil |
| 2°) Hornos á combustibles gaseosos | } | Naturales (Con gas sogeno |
| ----- | | Artificiales) " " y recuperador |
| 3°) Hornos á combustibles líquidos | | |

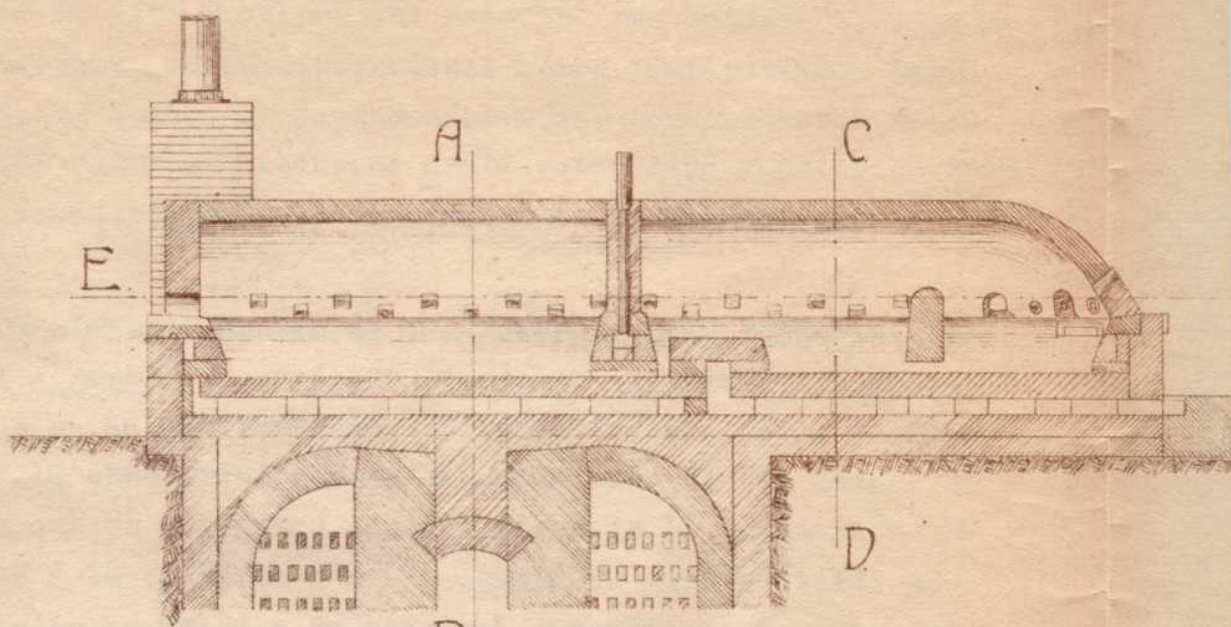
Los hornos del primer tipo son: el de galera y el de Bohemia.

El primero, constituido por una galería con dos series de cristales, comunmente 4 por cada lado, en los que se puede trabajar 1.500 kilogramos de vidrio con un consumo de 3.000 kilogramos de leña por cada 24 horas.- Los gases de la combustión, pasan directamente á la atmósfera.

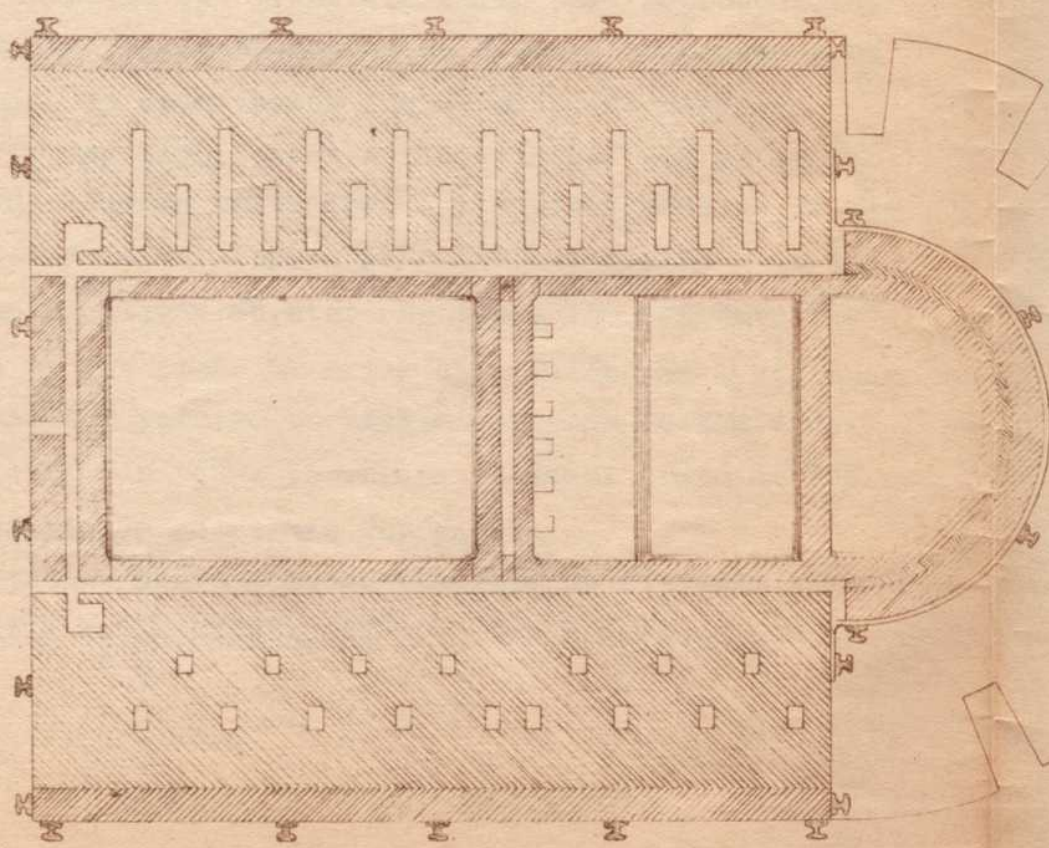
Los de Bohemia, son de forma circular, calentados por leña ó carbón fósil quemados sobre una parrilla.- Contienen por lo general de seis á siete crisoles y los gases de la combustión antes de escapar por la chimenea, pasan por otro horno en el que se secan las materias primas.

Los hornos del segundo tipo, son calentados por gases que queman en su interior.- Los gases que se utilizan para este objeto, son obtenidos por la canalización de los que naturalmente se desprenden en algunas regiones, especialmente en los campos petrolíferos, como lo hace la cristalería americana O'Hara, ó por la combustión incompleta de carbón

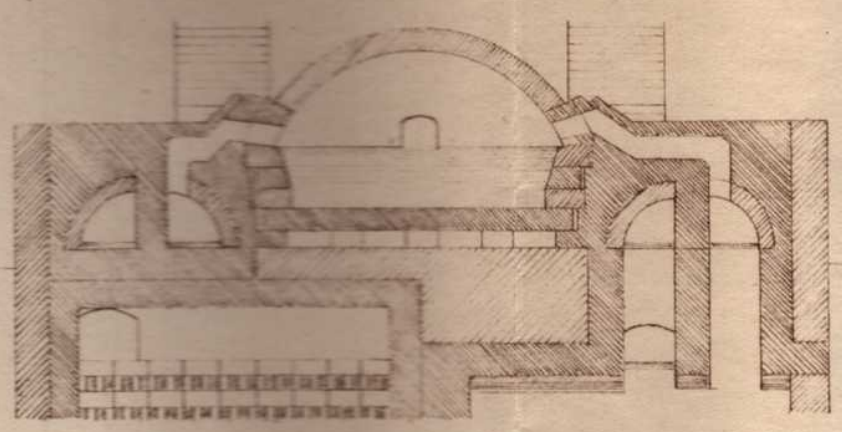
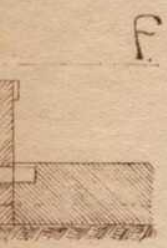
HORNO



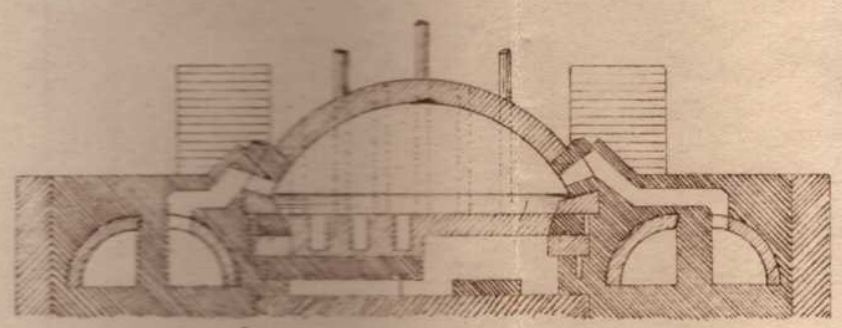
B. Corte longitudinal



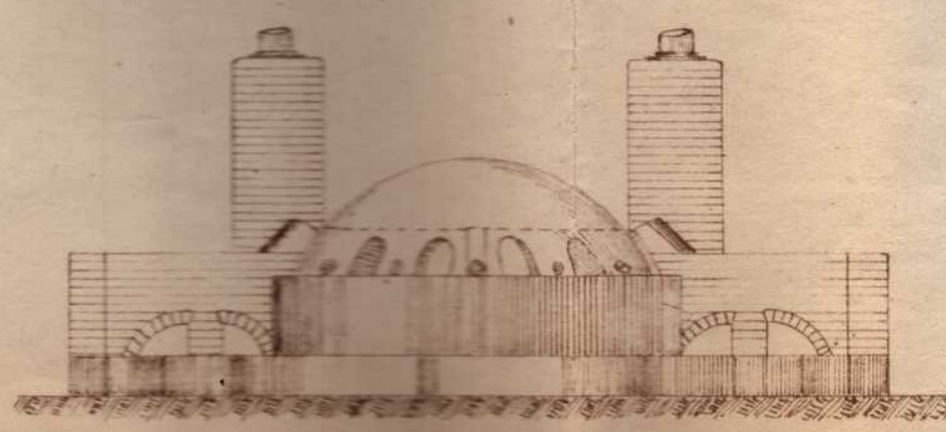
Corte EF



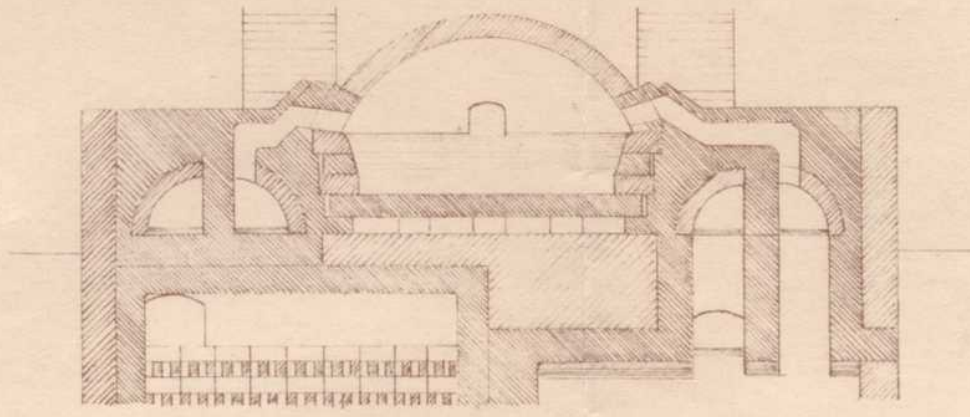
Corte AB



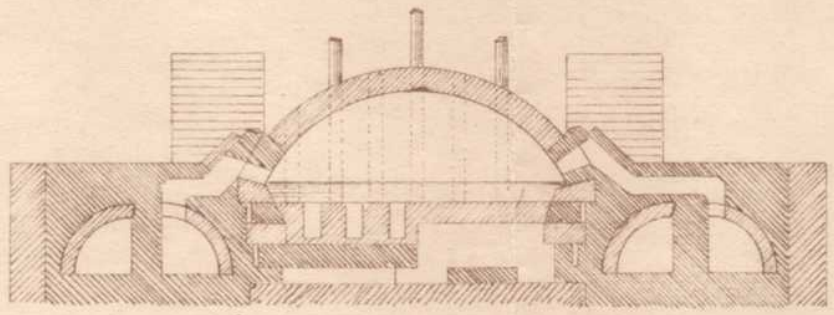
Corte CD



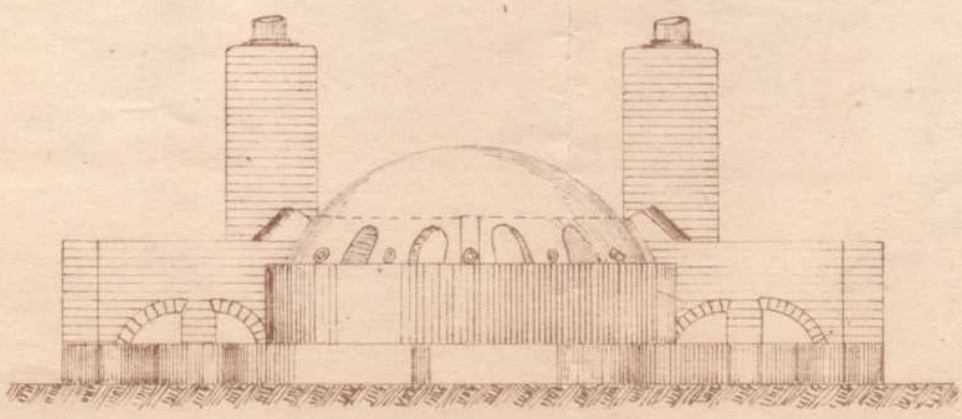
Vista 6H



Corte AB



Corte CD



Vista GH

ó leña en hornos especiales (gasógenos) . En estos hornos el carbón mineral es destilado y el coke resultante es quemado en presencia de vapor de agua en modo tal que se produce óxido de carbono é hidrógeno, que mezclados á los productos de la destilación constituyen los gases combustibles.- Corresponden á este tipo los hornos Boetius, Richmann, Pellat, y Quennee que se hallan descriptos en la enciclopedia de Fremy.

Fickent/scher y Chance ,fueron los primeros en ensayar la utilización de los gases de la combustión, pero sin obtener resultados.

Bellford construyó un horno para tal fin que dió algunos resultados, pero sin resolver el problema. Se debe á los hermanos Siemens de Dresde, la solución de este problema, que reportó una inmensa ventaja para todas las industrias en que intervienen altas temperaturas. Para ello proveyeron á sus hornos de recuperadores, que son ambientes aptos para retener el calor de los productos de la combustión y cederlos después á los gases combustibles ó al aire, antes de su introducción á los hornos.

Los hornos Siemens constan de las cuatro partes fundamentales siguientes: 1° el generador ó gasógeno donde se engendran los gases combustibles y que se hallan separados del ambiente en que se produce la combustión. 2° la canalización para la conducción de los gases. 3° los recuperadores que se calientan con los gases de la combustión antes de que lleguen á la chimenea y 4° la cámara de fusión dividida en tres partes por medio de puentes de material refractario, de modo que la primera parte de la cámara de fusión, se utiliza para fusión de la mezcla, la segunda para la refinación de la masa fundida y la tercera como cámara de trabajo ó de descarga. Los puentes tienen por objeto retener la "hiel de vidrio" que se produce al fundir la mezcla, obligando á la masa en estado de fusión á pasar por debajo de ello. La masa fundida tiene mayor densidad que la mezcla usada para reproducirla.

La figura Nro.1. que representa un horno Siemens en planta y en sección suple con ventaja la descripción que de él pueda hacerse.

Los hornos del tercer tipo, están caracterizados por el empleo de combustibles al estado líquido tales como los aceites pasados de alquitrán, el gas oil, aceites minerales, el petróleo, los residuos de la destilación del petróleo, el alquitrán, etc; De todos los combustibles líquidos, es el petróleo el que tiene la mayor aplicación por tanto una sencilla instalación auxiliar permite su empleo con gran economía de combustible y mano de obra sin tener en cuenta el menor costo de los hornos, que en estas condiciones no tienen gasógenos.

El empleo del petróleo bruto como combustible, es sin duda alguna el adelanto más notable de la construcción de los hornos para tal objeto.

"Para obtener la combustión del petroleo es necesario pulverizarlo, reduciendo su cuerpo á una especie de rocío; mediante esta transformación, cada partícula de petroleo podrá recibir la cantidad de oxígeno necesaria para su completa combustión, y por ende se habrá recibido entonces obtenido su máxima utilización." (Q').

El fraccionamiento del petroleo se obtiene mediante ciertos aparatos denominados complexivamente "quemadores de petroleo" en los cuales la energía necesaria para la pulverización, se obtiene sea por una presión ejercida sobre el petroleo en las cañerías de alimentación, sea por el empleo de vapor de agua ó por el empleo de aire comprimido.

Cada uno de estos tres sistemas de quemadores presenta ciertas particularidades de funcionamiento ó de instalación que hacen que cada uno presente ventajas sobre los otros cuando se consulta para su elección las características del lugar en que han de funcionar.

La composición de las mezclas destinadas á cargar los hornos para los silicatos puros es:

Cuarzo en polvo	45 partes
Soda calcinada	23 partes
Carbón en polvo	25 "

Para la obtención de silicatos del comercio se usa la mezcla siguiente:

Silice	54 partes
Sulfato de sodio	36 "
Carbón	10 "

Martín y David (Pat. francesa 278.266 (1) Han propuesto la fabricación de silicato de sodio fundiendo arena blanca y carbonato de sodio en proporciones variables, en un horno capaz de resistir la temperatura de 2000° C, utilizando el calor perdido para preparar la solución del producto. La cantidad de sílice del silicato, varía naturalmente con el uso á que destina.

Goeirsch (2) preconiza el uso del sulfato de sodio adicionado de grasas, aceite, ó materias minerales ricas en hidrocarburos, (como la parafina). El hidrógeno de estas materias reduce el sulfato á sulfito que es facilmente descompuesto por la silice.

H. Propfe en la D.P. 30.193 propone la utilización de las melazas de azucar para la obtención de silicatos, mezclandolas con arena y turba.

con esta mezcla, se preparan briquetas, que luego se funden en hornos comunes. el carbono de las melazas quema y sus cenizas, que está formada en su mayor parte por carbonato de sodio y potasio es reducida por la silice. (3)

(Q) Emilio Mallol - quemadores de petroleo pag.3 Buenos Aires 1915.

(1) Martín y David. Revué de Chimie Industrielle pag.323 año 1896

(2) Goeirsch.

(3) H. Propfe. B. der Deutschenland C.G.R. 41 año 1885.

(10-)

Sidney Gilchrist Thomas en la D.P.30.209 propone el método siguiente: (1).

Se lleva á un convertidor calentado, una cantidad determinada de cloruro de sodio en forma de bloques, fuertemente prensados, cuyo cemento está constituido por óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido férrico ó cloruro de calcio. Se vierte sobre ella hierro fundido rico en sílice (óptimo cuando tiene 4-% de SiO_2) y pobre en carbono; se hace pasar por la masa una corriente de aire calentado previamente á 300°C por lo menos.-El final de la reacción se reconoce por el espectroscopio.

El silicato de sodio mezclado con pequeñas cantidades de hierro constituye la escoria.-Al disolver este silicato, se tiene la precipitación del hierro.-

E.Propfe (2), lo fabrica al partir de una mezcla de cloruro de sodio, arena y carbón de leña á la que agrega la cantidad previamente calculada de ácido sulfurico; obtiene por calcinación y fusión de ella, silicato de sodio y ácido clorhídrico.

E.Heuser, obtiene silicato de sodio, fundiendo (en un horno al que hace pasar una corriente de aire caliente) briquetas formadas por arena y sulfato de sodio aglomerados con asfalto fundido.-En estas condiciones se desprende anhídrico sulfuroso susceptible de ser aprovechado. (3).

Cualquiera sea el procedimiento que se siga para la fabricación del silicato de sodio, es necesario preparar mezclas de las materias primas empleadas; que necesariamente deben ser preparadas con cuidado puesto que de ellas depende el éxito en las operaciones posteriores.

El silicato que se obtiene, es tanto más homogéneo, cuanto más homogéneas son dichas mezclas, y estas á su vez tanto mejor preparadas cuanto más finos son los productos que la forman. La condición fundamental para un buen resultado, es que estos últimos esten pulverizados, sin que ello indique la necesidad absoluta de tenerlos en polvo impalpable.

Cuando se trata de fábricas de poco rendimiento, las mezclas se hacen á mano, pero cuando se trata de obtener grandes cantidades de mezcla es conveniente el empleo de aparatos mecánicos los cuales al poco costo de funcionamiento unen sus resultados altamente satisfactorios.

Entre los aparatos mecánicos para producir mezclas vitrificables, es necesario mencionar en primer término el de Chance constituido por una caja de fondo semicilíndrico sostenido por un armazón de madera.

En la tapa superior tiene un agujero que sirve para la introducción de las materias á mezclar.

(1) Sidney Gilchrist Thomas- B. der Deutscher C.G. R. 87 año 1885

(2) E.Propfe, B. der D.C.G. R/1180 año 1896

(3) E.Heuser B. der D.C.G. III 2538 año 1883

(11)

La caja está atravesada por un eje de transmisión, al que se ha fijado un gran número de clavijas, de modo tal que al hacerlo girar, lo hacen en la masa del polvo, efectuando la mezcla.

La descarga se practica por medio de una puerta situada en la parte inferior de la caja.

Un gran número de estos aparatos ha sido propuesto pero el que ha dado resultados más satisfactorios especialmente para grandes producciones es el de Bralle y Tock, formado por un gran cilindro de hierro, que se hace girar sobre un eje horizontal á una velocidad de cinco vueltas por minuto, en cuyo interior se mueve una hélice en sentido contrario al del cilindro. La descarga se hace por una puerta situada en su cara.

Los componentes de la mezcla, se cargan por una tolva situada en uno de sus extremos.

Todas las máquinas usadas para la preparación de hormigón, son susceptibles de ser adaptadas á la obtención de mezclas vitrificables siempre que en su interior, se coloquen hélices, ó cualquier otro dispositivo que aumente la superficie de contacto de las materias primas á mezclar.

La carga de los hornos es una operación que requiere un tiempo más ó menos largo, porque es necesario practicarla á mano.

Como hay que dejar la puerta del horno abierta durante todo el tiempo que dura la operación se tiene su enfriamiento y como consecuencia un mayor gasto de combustible.

La descarga de los mismos debe también practicarse á mano, por medio de cucharones de hierro, lo que también implica una gran pérdida de calor.

El método de carga y descarga es el mismo para cualquier sistema de horno, aunque debería ser posible la descarga del silicato fundido por ~~medio~~ una abertura que se hiciera en uno de sus lados.

Prácticamente, no es posible usar este procedimiento de descarga, porque el silicato fundido es poco fluído y no puede obtenerse más que un chorro delgado, lo que hace que se enfríe fácilmente y no corra en la forma debida. De como pueden evitarse estos inconvenientes será tratado en la parte especial de este trabajo,

Métodos de disolución y concentración .

Los silicatos obtenidos por vía seca, son vitrificados, es decir, que tienen el aspecto y las propiedades del vidrio, lo que los hace inconvenientes para los usos comunes. Sus soluciones son las que tiene el mayor número de aplicaciones. '

Para prepararlas se deja enfriar el silicato fundido en moldes de hierro colado, para que no se adhiera á ellos; una vez frío, se rompe en trozos y luego se pulveriza.- La pulverización se practica con molinos de ruedas.

Existen otros sistemas de molienda, mucho más prácticos que el mencionado, pero no es posible su empleo en este caso porque la dureza del silicato en las condiciones mencionadas es tal que desgasta en poco tiempo todas las partes metálicas, no resistiendo á su acción mecánica ni el acero al cromo mejor templado.

(12)

El polvo de silicato, se disuelve en agua, sometiéndolo en autoclaves provistas de agitadores á presiones producidas por vapor de agua.- La presión más conveniente es la de seis atmósferas correspondientes á 150° C de temperatura.- En estas condiciones la operación dura de seis á ocho horas al final de las cuales se tiene la solución de la casi totalidad del silicato empleado.

P. Sievert en 1889 ha patentado un procedimiento para la obtención de soluciones claras de vidrio soluble sin necesidad de pulverizarlo.- En un cilindro de lámina de acero perforada, que esta contenido en otro cilindro que hace las veces de autoclave, se introduce vidrio en trozos, de modo que se tenga una capa lo más gruesa posible.- Por medio de un tubo que termina en la parte superior, se hace llegar vapor de agua en forma de lluvia á la presión de cuatro ó cinco atmósferas.- Se provoca así el ablandamiento y desmenuzamiento del silicato.- Después de algún tiempo el agua de condensación, es bombeada de modo que se mezcle con el vapor que sigue llegando y provoque la disolución del vidrio.

La solución clara del silicato se descarga por medio de un robinete situado en el fondo del aparato.- De esta manera disminuye notablemente la turbidez que se produciría al digerir directamente el vidrio en agua. (1).

Picot en 1892, ha propuesto la disolución del silicato bajo la influencia del calor y la presión en un recipiente cilindrico de lámina de hierro, de espesor conveniente para soportar la presión del vapor del agua.

Dicho recipiente está colocado verticalmente y lleva en su parte superior una parrilla compuesta de barras movibles destinadas á soportar la carga del silicato introducido por una abertura dispuesta convenientemente.

Cuando el cilindro ^testá cargado se hace llegar agua por el tubo, hasta llenarlo completamente; se cierran perfectamente todas las aberturas y se hace llegar vapor de agua hasta tener una presión interior de dos ó tres atmósferas.- El silicato se disuelve y cuando el liquido tiene la densidad deseada se descarga por el robinete correspondiente haciéndolo llegar á las cubas de decantación en las que se clarifica por un reposo más ó menos prolongado. (2) (2')

Es muy común que la solución de vidrio que se obtiene no tenga la densidad deseada por el comercio y en ese caso es necesario concentrarla hasta obtener el grado requerido.

La concentración se practica por medio de cualquier aparato á calentamiento indirecto.- Si la evaporación de hiciera á fuego directo se tendria la precipitación de la mayor parte de la sílice.

(1) P. Sievert B. der D. C. G. R. 131 año 1891

(2') Picot. Revue de Chimie Industrielle año 1891

Los aparatos que dan mejor resultado son indudablemente los aparatos al vacío y en especial el aparato Hestnen de múltiple efecto, cuyo funcionamiento es bien conocido .-

Cuando la concentración se efectúa en pailas calentadas por serpentinas de vapor, suele suceder que estos últimos se recubran de una incrustación de color blanco, constituida por ácido silícico que impide la ebullición del líquido; en cuyo caso basta el agregado de unos trozos de hidrato de sodio para que ella se disuelva y la operación progrese normalmente.

IV

Propiedades físicas y químicas del silicato de sodio

El silicato de sodio al estado sólido, es un cuerpo amorfo de color blanco y opaco, soluble completamente en agua cuando se obtiene por evaporación de la solución técnica.- Es un cuerpo con las mismas propiedades del vidrio cuando se tiene por fusión de sílice y soda; es transparente y quebradizo.

Puede disolver y conservar al estado amorfo cuerpos que aisladamente no tendrían la propiedad de pasar al estado vítreo, tales como el cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de magnesio y silicato de litio.

Las mismas propiedades de miscibilidad que presentan los líquidos, se encuentran en los vidrios de soda en cuestión.

El silicato de sodio cristaliza fácilmente por un enfriamiento medianamente lento, obteniéndose vítreo por un enfriamiento brusco. (1).

Tiene una densidad comprendida entre 2.50 y 2.76 tomada al estado sólido y vítreo. El cuadro que va a continuación consigna la densidad de 18 muestras de silicato cuya composición varía entre las formulas $(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2)$ y $(4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2)$.

N°	D	N°	D	N°	D
1.	2.732	7.	2.670	13.	2.637
2.	2.741	8.	2.726	14.	2.580
3.	2.654	9.	2.549	15.	2.699
4.	2.523	10.	2.670	16.	2.708
5.	2.660	11.	2.592	17.	2.768
6.	2.714	12.	2.503	18.	2.675

(1) H. Le Chatelier . La Silice et les silicates pagina 359 año 1914.

El silicato de sodio es el tipo más sencillo de vidrio; ha sido llamado Wasserglas por Fuchs porque puede disolverse completamente en agua.

Recordando la solución viscosa de silicato del comercio, se figura que es un cuerpo fácilmente soluble en agua; pero esta cuestión no es cierta; la solución del silicato de sodio técnica, se obtiene por calentamiento durante largas horas, con agua bajo presión del vidrio en polvo.-

El silicato de sodio, por tratamiento por agua fría, sufre una descomposición tan notable, que se puede decir que "el silicato de sodio como tal, es insoluble en agua fría". (1)

En efecto, las experiencias de Mylius y Foerster lo comprueban de un modo terminante. 18,5 gr de silicato en polvo se dejan en contacto, agitándolo frecuentemente, con 70 centímetros cúbicos de agua á 20° C.. La solución resultante contiene en 60 centímetros 0.045 gr de óxido de sodio y 0.014 gr de sílice; por consiguiente se ha disuelto solo 0.37 % del vidrio.

Por tratamiento durante tres meses de las mismas cantidades de vidrio y agua se disuelven 0.81% del silicato.

Por el análisis de los líquidos anteriormente obtenidos se comprueba que entran en solución por cada molécula de óxido de sodio, 0,32 molécula de sílice en el primer ensayo y 0.55 molécula en el segundo. Teniendo en cuenta que el silicato empleado era de fórmula $(3,2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2)$, se comprueba que el silicato sufre realmente una descomposición que se hace completa al tratar el vidrio finamente pulverizado con cantidades grandes de agua.

El residuo que se obtiene es pulverulento y está constituido por sílice que contiene 1-% de óxido de sodio, que es difícil de alejar por lavados con agua.

Para comprobar que la descomposición del silicato de sodio, era debido exclusivamente al agua y no á otras causas; los químicos mencionados, repitieron las operaciones indicadas, en ausencia absoluta de anhídrido carbónico llegando al mismo resultado.

Operando en las condiciones técnicas, se obtiene soluciones de silicato de sodio que el análisis permite asignarle la fórmula $(2\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2)$.

Las soluciones en cuestión por tratamientos especiales se pueden hacer cristalizar.- Los cristales obtenidos por diferentes procedimientos, tienen diferente composición, como puede comprobarse al estudiar la serie de silicatos perfectamente definidos que ha descrito Moissan en su química mineral.

Cuando el silicato contiene pequeñas cantidades de sulfuro de sodio, toma un color pardo que comunica á sus soluciones.

Las soluciones son descompuestas por el anhídrido carbónico, con formación de ácido silícico; como también son descompuestas por todos los ácidos. Las bases, excepción hecha del hidrato de sodio ó de

(1) F. Mylius y F. Foerster - Berichte der D.C.G. I 1092 año 1889

potasio precipitan la sílice al estado de la sal de la base precipitante.

El amoniaco, el sulfato de amonio, el alcohol, el eter, etc, precipitan el silicato de sus soluciones.

Por tratamiento con reactivos adecuados se tiene la formación de geles de sílice. (1).

Propiedades anti sépticas .

Rabuteau y Paillon (2) son los que han estudiado las propiedades anti sépticas del silicato de sodio llegando á los resultados siguientes;

La fermentación del mosto de uva queda completamente paralizada en presencia de uno ó dos por ciento de silicato de sodio.

La fermentación de la orina con uno por ciento de silicato de sodio es apenas sensible después de algunos días. - Cuando á cien cc de orina se agregan dos gramos de silicato no fermenta ni aún después de quince días.

La leche con 25 por ciento en volumen, de una solución de silicato al cuatro por ciento, no sufre fermentación alguna.

La fermentación amigdalicia es también impedida por el silicato de sodio.

En resumen: el silicato de sodio al igual del borax impide toda manifestación de fermentación y putrefacción. Su acción es más energética que la del borax conforme á la ley enunciada por M. Rabuteau que dice; los cuerpos son tanto más activos cuanto más elevados son sus pesos moleculares.

Acción Fisiológica .

La acción fisiológica del silicato de sodio, ha sido estudiada por los autores mencionados, comparativamente con la acción fisiológica del borax obteniendo el resultado siguiente:

La inyección de uno ó dos gramos de borax disueltos en cuarenta centímetros de agua, en las venas de un perro, no le han producido ninguna alteración, mientras que el silicato de sodio á la dosis de 17 gramos produjo en el mismo perro efectos purgantes y vómitos seguidos por la muerte del animal después de algunos días. La orina del perro contenía albúmina.

Hecha la autopsia el estomago se halló congestionado y conteniendo un líquido negruzco, el corazón lleno de coagulos y con muy poca sangre fluida, y los pulmones congestionados.

Estudiando las propiedades anti sépticas y la acción fisiológica del silicato de sodio y teniendo en cuenta, que las aguas de muchos rios y manantiales de la Argentina y de la India lo contienen en una proporción relativamente grande, J. J. Kyle llega á la conclusión de que posiblemente se trata de una previsión sabia de la naturaleza para impedir ó al menos retardar la putrefacción de las materias orgánicas que abundan en dichas aguas.

(1). veasé la tesis del Dr. O.F.F. Nicola Buenos Aires 1913.

(2). Revista Farmaceutica - Pagina 67 año 1873.

---- SEGUNDA PARTE ----

P A R T E E S P E C I A L----- V -----
-----Métodos de fabricación

Los métodos de fabricación que se describen en esta parte de este trabajo demuestran la posibilidad de obtener el silicato de sodio con productos genuinamente nacionales, sentando las bases de una nueva industria, que con todo derecho, puede estar comprendida en la gran industria, no solo por la calidad del producto, sino también por el consumo que de él se hace.- Basta para ello recordar que nuestro consumo interno está comprendido entre 3000 y 5000 toneladas anuales.-

Sentados estos precedentes, estudiaré los métodos de obtención por vía húmeda y por vía seca á base de productos de fácil obtención en el país-

Por vía húmeda

El método de preparación del silicato de sodio á partir del kieselgürh, es posible en el país, porqué disponemos de tierra de infusorios, que aunque no tiene una composición exáctamente igual al kieselgürh, se presta perfectamente para este objeto de establecer una diferencia, entre el kieselgürh y la tierra de ~~infusorios~~ infusorios de nuestro país, llamaré á esta última Tierra de Quilino por ser este el nombre del lugar de que se extrae.

Se obtiene dicha tierra de un yacimiento situado en el lado Sud del dique de Quilino que dista de dos ó tres kilómetros del pueblo de su nombre, y cuyas dimensiones aproximadas son 1.500 á 2.000 metros de longitud, 200 á 500 metros de ancho y un espesor que varía entre 0.50 y dos metros lo que representa una reserva de cerca de dos millones de toneladas de dicha tierra en la parte visible del yacimiento, situado casi á flor de tierra.- Aflora en algunos puntos y en otros solo tiene una capa de dos metros de tierra que lo cubre (1).

La composición de esta tierra es aproximadamente la siguiente:

Agua	6.224 %
Silice	78.306
Carbonato de calcio	0.713
Sulfato de calcio	0.907
Oxido férrico	1.587
Materia húmica	10.393

Operando con la tierra de Quilino en autoclave con agitador y con soluciones de soda cáustica de 1.24 de densidad según el procedimiento de F. Capitaine, he obtenido soluciones de silicato de sodio, de

(1). Datos suministrados por el Dr: BEDEL de la Dirección de Minas geología é hidrólogia.

(18)

densidades variable, en relación al tiempo empleado en la operación y que en ningún caso han sido menores de 1.15.

La solubilidad máxima de la tierra obtenida en esas condiciones ha sido del 80 % en dos horas. Esta solubilidad queda reducida al 70 ó 75 % cuando se opera en grandes cantidades porque no puede agitarse perfectamente la masa total de tierra y soda cáustica, como también, por la cantidad de líquido que se pierde por no poderse lavar bien el residuo de la operación. El residuo insoluble que se obtiene tiene hasta 60 % de agua que conteniendo en solución parte del silicato de sodio formado, lo que representa de 4 á 5 % del residuo constituido por silicato soluble y anhídrico.

Si en lugar de emplear tierra calcinada, como aconseja Capitaine, se emplea tierra sin calcinar, es decir, tal como se obtiene del yacimiento el silicato resultante es coloreado fuertemente en color ^{una} pardo obscuro, debido á la materia orgánica que contiene, necesitándose gran cantidad de un oxidante para obtener las soluciones incoloras.

Operando en un recipiente abierto, sin presión y calentado á fuego directo se han obtenido por simple digestión es soluciones de hidrato de sodio á la ebullición los resultados que expresan los cuadros que siguen:

Tierra sin calcinar		
NaOH Sol	Tiempo Horas	Tierra Sol %
20 %	$\frac{1}{2}$	51.71
"	1	58.50
"	1- $\frac{1}{2}$	60.18
"	2	68.08
"	2- $\frac{1}{2}$	71.56
"	3	71.77

Tierra calcinada		
NaOH Sol	Tiempo horas	Tierra Sol %
20 %	$\frac{1}{2}$	73.07
"	1	73.83
"	1- $\frac{1}{4}$	74.84
"	2	75.89
"	2- $\frac{1}{2}$	77.58
"	3	77.61

Como lo demuestran los datos que anteceden, la solubilidad máxima de la tierra de Quilino, se obtiene á las dos horas y media cuando ella se efectúa en recipientes abiertos y en soluciones de soda cáustica.

Sílice soluble apta para la obtención de silicatos por vía húmeda se obtiene utilizando, la arena volcánica del Mar del Plata, ó el residuo de la fabricación de sulfato de aluminio á partir Loess Pampeano

Industrialmente solo puede utilizarse la primera, cuya composición media aproximada es:

Pérdida al rojo	3.42 %
Sílice	91.37
Impurezas (por diferencia)	<u>5.21</u>
	100.00

Operando en recipiente abierto y según la técnica descripta al tratar la Tierra de Quilino se ha obtenido una solubilidad máxima comprendida entre el 70 y el 75 % del producto. La arena de Mar del Plata, presenta sobre la Tierra de Quilino, la ventaja de no tener materia orgánica y como consecuencia es innecesaria su calcinación.

El silicato de sodio que se obtiene con esta sílice es incoloro.

El residuo de la fabricación del sulfato de aluminio á partir del Loess Pampeano no contiene más que 8 ó 9 por ciento de sílice soluble en soda cáustica, y por consiguiente es apto para la obtención de silicato de sodio.

En conclusión; puede afirmarse que es perfectamente posible, la fabricación del silicato de sodio á partir de la Tierra de Quilino, ó de la arena de Mar del Plata en substitución del Kieselgurh en el procedimiento de F. Capitaine.

Por vía seca.

La obtención del silicato de sodio por vía seca, constituye para la Argentina una verdadera industria nacional, puesto que desde la tierra refractaria para construir los hornos hasta las materia primas y el combustible, se obtiene en condiciones ventajosas en su territorio.

Es sin duda el único método de obtención que permite el empleo de productos nacionales en su totalidad.

Al tratar la fabricación del silicato de sodio por vía seca en la parte general de este trabajo, he descripto los hornos generalmente empleados en ella haciendo notar los inconvenientes que presentan.

El horno que representa la figura Nro 2. utilizado con todo éxito en la fábrica de la Oña Industrial de Productos Químicos Limitada, subsana todas las deficiencias anotadas. -Consta de una gran cámara de fusión (A) dividida en dos partes por medio de un puente (B) de modo tal, que una representa las tres cuartas partes del volumen total y la otra la cuarta parte restante.

La primera parte, se utiliza como cámara de carga y de fusión; la segunda como cámara de refinación y de descarga del silicato fundido.

El puente (B) está construido de modo tal que apoyando los extremos en las paredes laterales del horno deja entre su parte inferior y el fondo de la cámara un espacio (C) menor que la altura máxima del vidrio fundido contenido en el horno (III-III).

El objeto del puente, es el de retener en la cámara (D) la mezcla sin fundir y la "hiel de vidrio" que se forma, permitiendo pasar á la cámara (E) solamente el vidrio fundido en razón de que este último es más denso que las primeras y ocupa entonces la parte inferior del horno.

El puente en su parte central tiene un tubo (F) que atraviesa al horno en todo su ancho. Por uno de sus extremos se hace llegar una corriente de aire frío producido por un ventilador adecuado, con el fin

de evitar su fusión y su ataque por el fundente.

La cámara de fusión tiene en su parte final un angostamiento en forma de embudo, que hace que la llama del combustible sufra una detención en su carrera hacia la chimenea, para que quemen en su totalidad y dentro de ella los gases que aún no lo han hecho, evitando las pérdidas inútiles de calor.

La altura máxima del vidrio fundido está determinada por la pared (M) que limita a la cámara en su parte final y cuya altura es menor en cinco ó seis centímetros a la altura del puente en su límite superior. -La pared de referencia, se prolonga hacia afuera, treinta ó cuarenta centímetros, hasta llegar a la abertura (H) que sirve de puerta de descarga.

La ~~puerta~~ bóveda del horno es de cañon corrido y de intrado á medio punto. Tiene una abertura (I) que se utiliza como boca de descarga y un luneto (J) situado en su parte lateral y sobre el puente que sirve para observar la marcha de la reacción y para tomar muestras durante la fusión.

La razón de usar la bóveda de intrado á medio punto es la de su gran estabilidad y la de no presentar ángulos que impiden la calefacción homogénea del ambiente; otra razón de ello es que la bóveda de referencia refleja enviándolos a la superficie del vidrio los rayos caloríficos que recibe.

El horno así construido, está encadenado por su parte exterior, con un sistema (K) de vigas y barrotes para evitar la separación de los muros por el esfuerzo que ejerce la bóveda, y para impedir que esta pueda rajarse por la dilatación y contracción que sufre al calentarse y enfriarse el horno.

Los tirantes de hierro doble T, que forman el encadenado, están colocados verticalmente a los lados del horno, teniendo en el extremo barras de hierro, unidas por medio de una pieza (L), cuyas paredes laterales son tuercas que atornillas dando vueltas en un mismo sentido.

Los extremos inferiores de dichos tirantes, están anclados por medio de escuadras de hierro al entramado que sostiene el piso del horno.

Sobre dos rieles situados en la parte superior del horno corre una vagoneta-tolva terminada en su parte inferior por un tubo extensible de diámetro un poco menor al de la abertura (I). Un dispositivo especial, mantiene cerrada su boca, que puede abrirse automáticamente en cualquier instante. -El horno se calienta por medio de petróleo crudo inyectado por un quemador situado en la abertura (G). Las razones de elegir el petróleo como combustible son: la de su menor precio con relación a los demás combustibles, su más fácil y cómodo manejo, el menor costo de los hornos puesto que no tienen gasógenos, y su gran poder calorífico.

Para evitar la pérdida considerable de calor, que se tendría al dejar que se vayan por la chimenea los gases del horno, se utilizan estos para calentar la caldera, que provee el vapor de agua, para la disolución y concentración del silicato de sodio y para secar las materias primas, de modo que la utilización del calor del calor se hace sin necesidad de recuperadores.

Una vez llevado el horno a la temperatura conveniente y lleno de silicato fundido hasta la altura (M) se carga la tolva con una cantidad

determinada de mezcla fundente y se hace llegar justamente sobre el agujero (I) que á sido previamente destapado; se extiende el tubo de la tolva hasta que se introduzca en el agujero y destape su boca haciendo uso del dispositivo automático anteriormente mencionado.

En esta forma, la mezcla contenida en la tolva cae por su propio peso dentro del horno y la operación de cargar que necesitaba en los otros tipos de hornos, tiempos que varían entre 20 y 30 minutos queda reducida en el que propongo á uno ó dos minutos como máximo.

La mezcla que se introduce en la cámara (D) produce un desnivel entre la altura del vidrio en ella y la de la cámara (C) y como por el principio de los vasos comunicantes las cámaras (D) y (C) deben tener el silicato fundido á un mismo nivel, se establece una corriente de este último por debajo del puente (B).

La cámara (C) estaba previamente llena hasta la altura (M) y como llegan nuevas cantidades de silicato esta es sobrepasada y el silicato excedente corre por la pared (M) que sirve de límite, hasta encontrar la abertura (H) por la cual cae al exterior del horno.

Si las cargas se efectúan con intervalos regulares se tiene por (H) una salida continua de silicato de sodio fundido y refinado.

El vidrio soluble que se desprende de (H) se hace caer al tanque (O) que se mantiene lleno de agua fría.

Al caer el vidrio en el agua fría sufre un enfriamiento brusco y se reduce á partículas más ó menos pequeñas que en ningún caso tienen un diámetro mayor de cinco ó seis milímetros. Una cadena de canchales convenientemente instalada saca del tanque (O) el silicato que en el se acumula.

Un sistema adecuado de caños hace llegar al fondo del tanque una corriente de agua fría y otro sistema elimina el agua caliente de su parte superior conduciéndola á un tanque del que se extrae para enviarla á las autoclaves y utilizarla en la disolución del silicato con notables ventajas puesto que está caliente.

La abertura (H) está situada en la prolongación del muro (M) y dentro de la primera parte del tubo que conduce los gases á la chimenea, con el objeto de que la alta temperatura de estos mantenga el vidrio fluido hasta su salida.

La extracción del silicato fundido de los hornos comunes se practica haciendo uso de grandes cucharas de hierro con notables pérdidas de tiempo y de calor puesto que mientras esta se efectúa no se puede seguir cargando; y como se mantiene la puerta de descarga abierta durante la operación; el horno se enfría.

La patente Argentina Nro. 13776 (1) concedida á la Harford Fairmont Company, subsana en parte estos inconvenientes y solamente en (1) parte porqué ella solo permite obtener vidrio fundido intermitentemente.

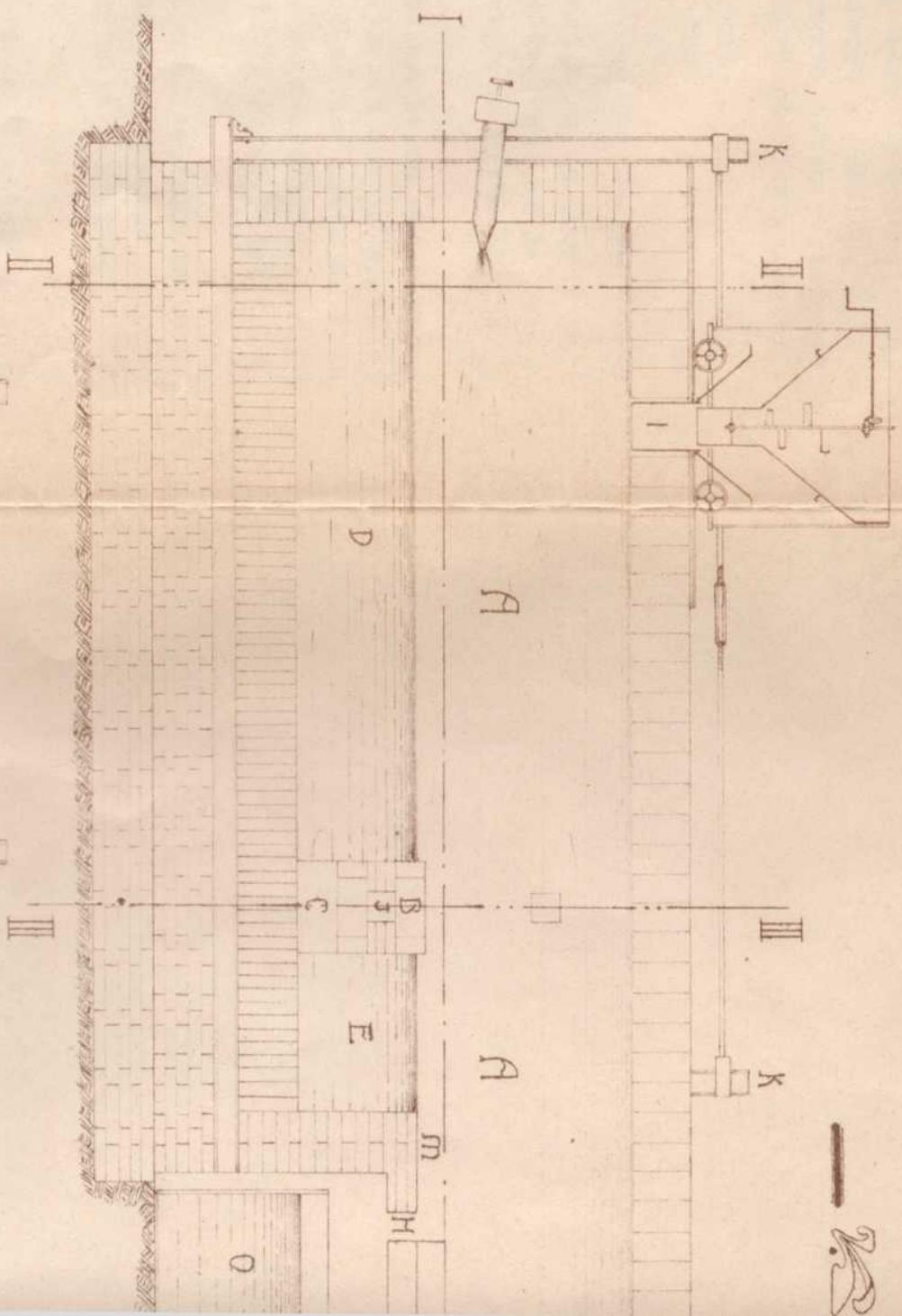
La patente 13803 y 13804 (2') concedidas á la misma compañía tienen al mismo fin pero adolecen del mismo defecto.

Con el sistema propuesto se subsanan definitivamente estos inconvenientes porque la salida del vidrio es continua y la pérdida de calor es insignificante dado que la abertura (H) es de un diámetro inferior á quince centímetros, para un horno que produce cuatro toneladas

(1). Revista de patentes y marcas 6 - 238 Buenos Aires 1917.

(2') Revista de patentes y marcas 6- 251 Buenos Aires 1917.

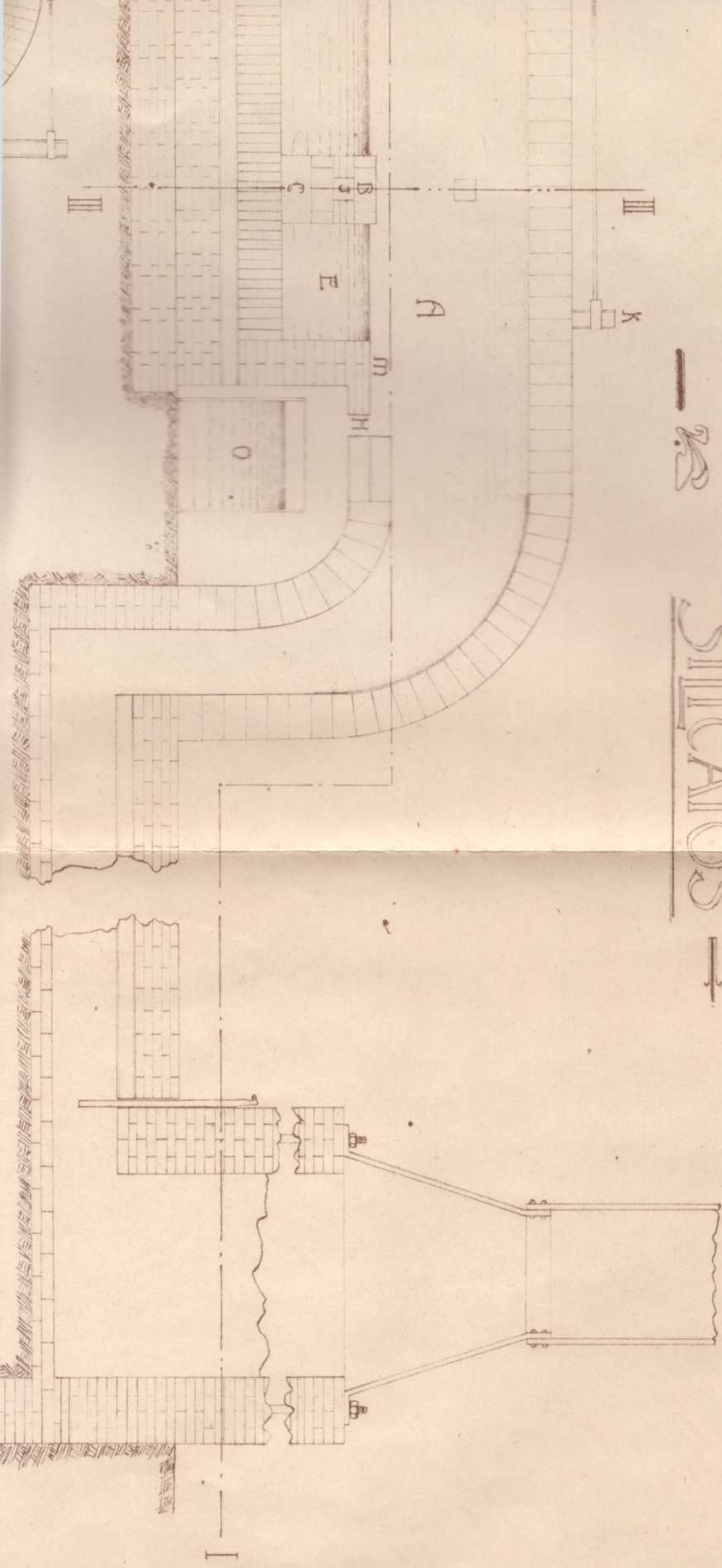
HORNO PARA FABRICA

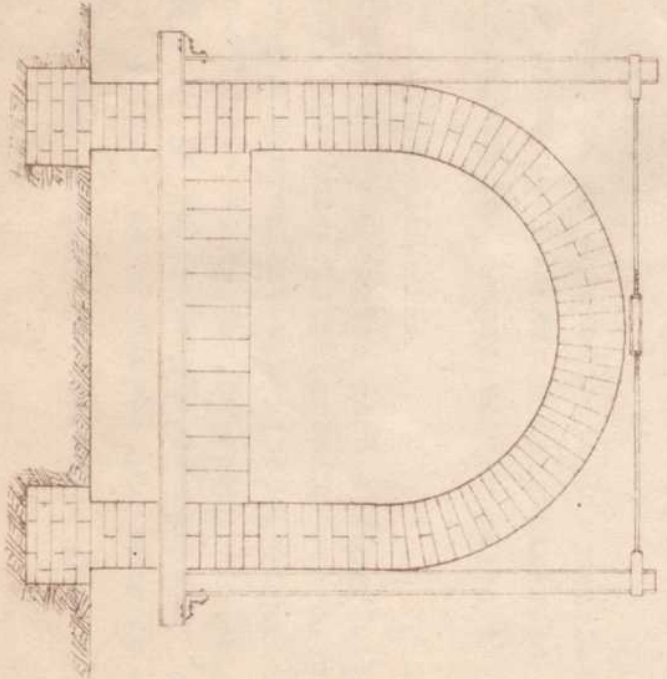


PARA FABRICAR

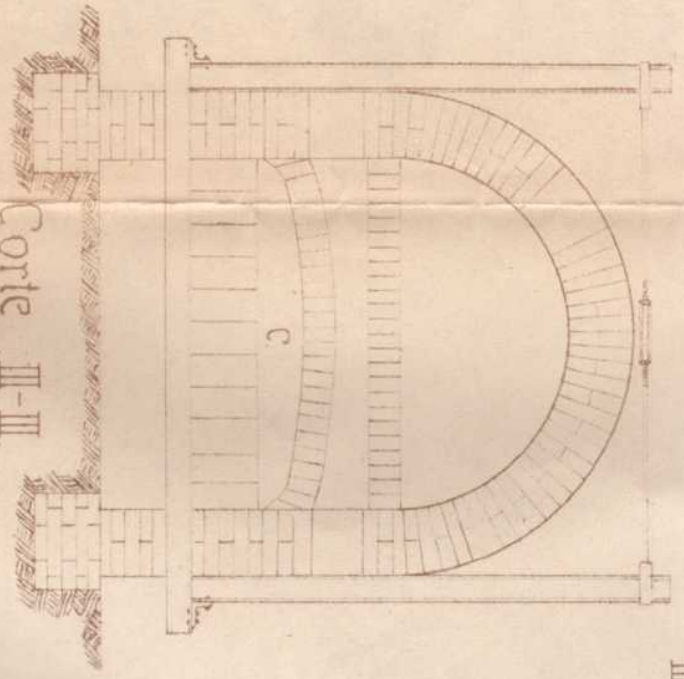
SICCÂOS

Fig. 2

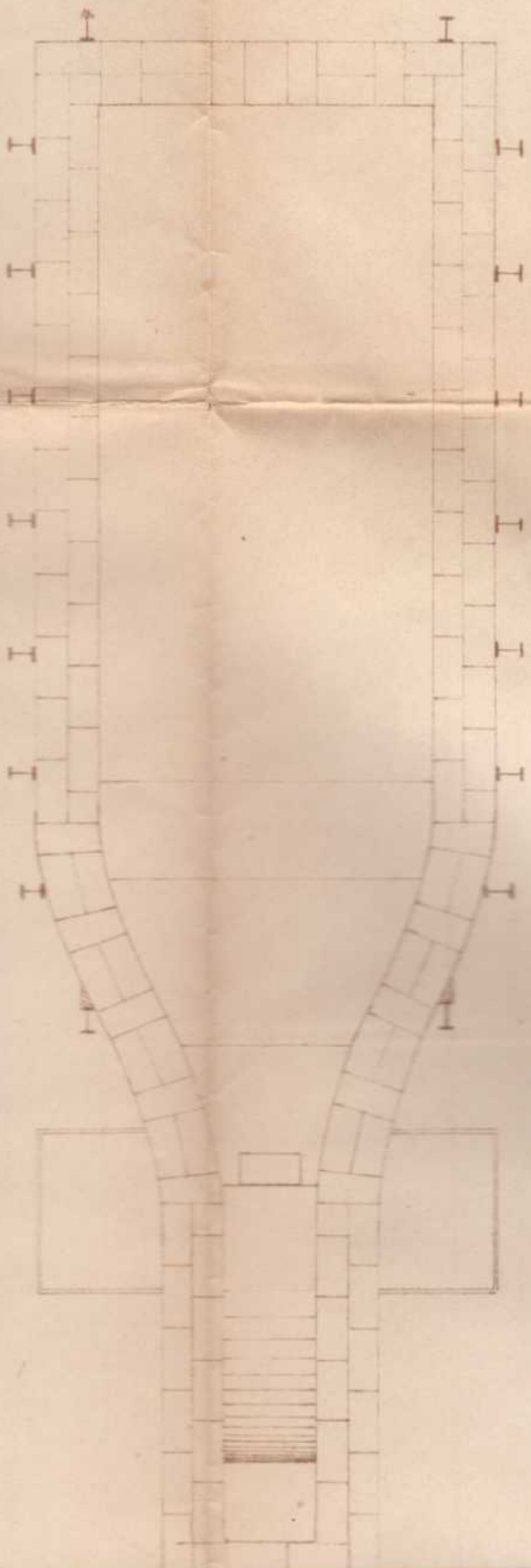




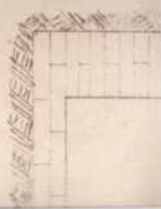
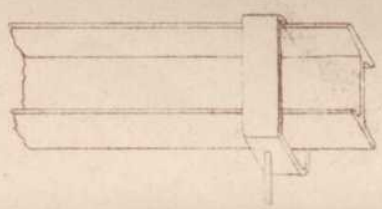
Corte II-II

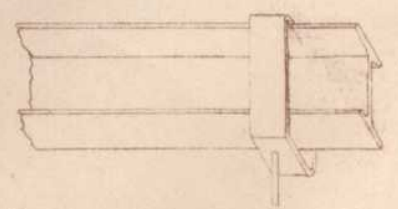
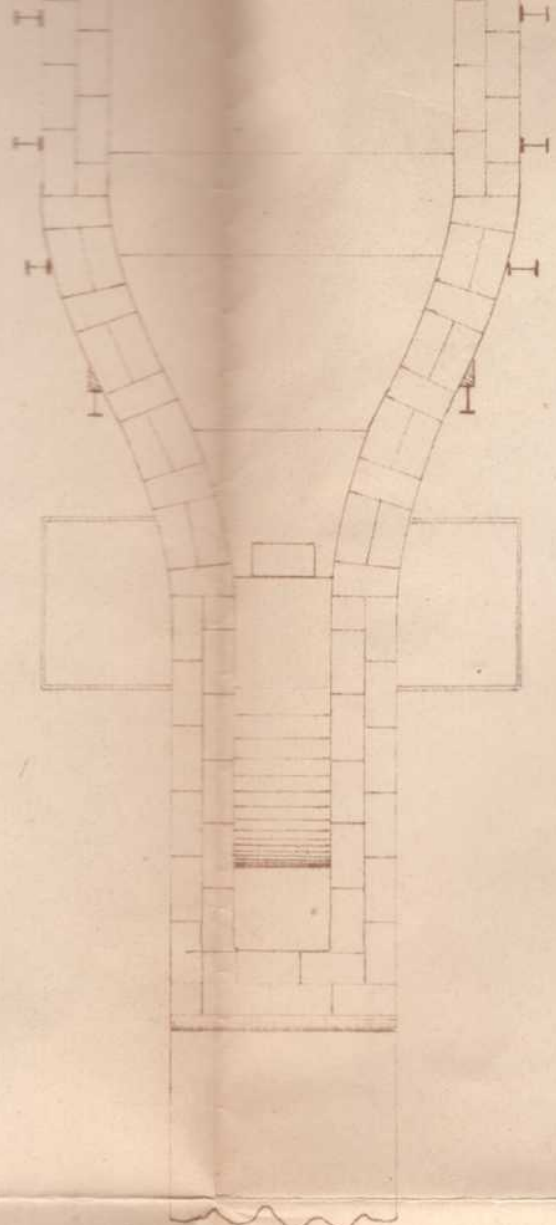


Corte III-III

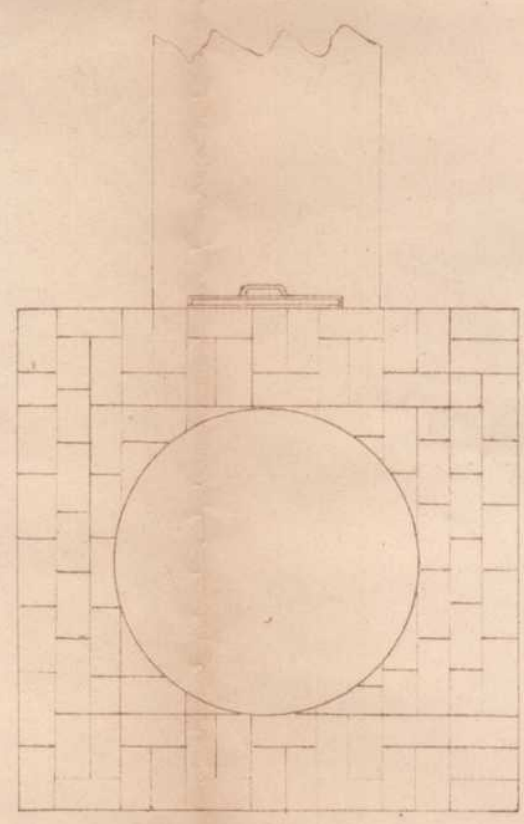
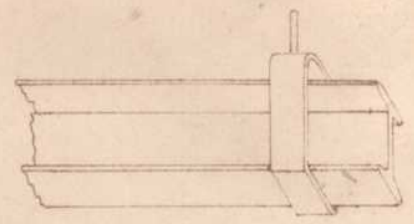


Corte I-I





Encadenado
Detalle
del



de vidrio en 24 horas.

Aplicando el horno descrito para la obtención del silicato de sodio, se eliminan los molinos necesarios para su pulverización, puesto que obtiene en forma de polvo grueso. La disolución del vidrio que obtenido por otros procedimientos requiere tiempos que varían entre cinco y diez horas, queda reducida á una ó una y media horas cuando se emplea este último.

En el capítulo correspondiente á los métodos de disolución y concentración de las soluciones, se hallan consignados los datos ~~obtenidos~~ obtenidos del estudio efectuado sobre la solubilidad del silicato, en distintas condiciones de tiempo y presión.

La mezcla para cargar el horno que permite obtener silicato de sodio que presenta el máximo de solubilidad es la siguiente:

Arena	477
Sulfato de sodio calcinado	496
Carbón de leña	27

El rendimiento en vidrio de esta mezcla es de 70-% cuya fórmula corresponde aproximadamente á $(2SiO_2 - ONa_2)$ que es la única soluble, cuyas disoluciones, pueden concentrarse hasta 60° Bé sin que se precipite sílice.

El exceso de arena que aparentemente se tiene con respecto al óxido de sodio del sulfato, no existe, puesto que la arena no tiene más que 93 ó 94 por % de sílice y porqué una parte de ella se consume en la producción de silicatos de hierro, calcio, aluminio, etc. Al combinarse con las impurezas de la arena y del sulfato de sodio.

El carbón que se emplea en reducir el sulfato representa 5, 44 por % sobre este ó sea un pequeño exceso sobre ~~cantidad~~ 4.22 por % que es la cantidad teórica para producir la reacción:



La cantidad de carbon que he consignado es la obtenida prácticamente como más conveniente y exacta en la obtención de vidrios solubles con el horno descrito, cuyo exceso es fácil de explicar, por las impurezas que tiene y por la parte que se quema sin intervenir en la reacción.

Los métodos de obtención de las mezclas empleado en los ensayos efectuados para llegar á determinar la composición de la fórmula indicada, son los descritos en párrafos anteriores.

Disolución y Concentración.

Los métodos y aparatos para obtener soluciones de silicato de sodio, sin pulverizarlo, patentados por Sævert en 1889 y Picot en 1882 no son convenientes, porqué el tiempo que se emplea en disolver el silicato en trozos, es aumentado en forma tal, que lo que se economiza al no pulverizarlo, no compensa la pérdida de tiempo,

Prueba de ello es el tiempo que como lo demuestran los datos transcriptos más adelante, se necesita para disolver el silicato en polvo.

El método de disolución empleado en el estudio de la solubilidad del silicato de sodio en condiciones variables de tiempo y de presión, es el descrito al tratar los métodos generales.

Al efecto he usado un autoclave que consta de un cilindro de láminas de hierro de espesor calculado para soportar altas presiones, atravesado en su longitud por un eje al que están asegurados los brazos que sirven de agitador.

El eje se prolonga hacia el exterior de una de las bases del cilindro, en una longitud adecuada para la colocación de una polea, que transmite á este el movimiento de rotación que á su vez recibe de un motor convenientemente instalado.

El autoclave, tiene una puerta para cargarla en su parte superior, un grifo de descarga de las soluciones en su parte inferior, una entrada de vapor en lugar conveniente, como también grifos de prueba manómetros, válvulas de seguridad, etc:

Por medio de un chorro de vapor á presión se calienta el autoclave previamente cargado con determinadas cantidades de silicato de sodio y agua. Una vez llevado á la ebullición el líquido que contiene; se tiene por el vapor que sigue llegando un aumento de presión interior, que se mide por el manómetro y que puede mantenerse constante, regulando su entrada.

Una gran parte del vapor que llega al autoclave, se condensa en ella y aumenta el volumen del líquido que contiene, por cuya causa es conveniente hacer un ensayo en blanco, es decir, con el autoclave conteniendo agua solamente, para calcular el agua correspondiente al vapor condensado, en un tiempo dado, si es que se quieren obtener soluciones de densidad determinada.

La cantidad de agua condensada varía con la temperatura del autoclave y del momento que se efectúe la solución. Si la solución se efectúa después de otra, se condensará menos vapor porque el autoclave estará aún caliente: sucediendo lo contrario cuando se deja transcurrir entre dos soluciones un tiempo más ó menos largo.

Conociendo el volumen final del líquido del autoclave y el peso del silicato disuelto por unidad; se calcula con bastante aproximación el peso total del vidrio disuelto, como también su porcentaje en relación al peso ~~inicial~~ inicial.

Operando en la forma indicada y con una carga en el autoclave de 1.000 Kilogramos de silicato de sodio pulverizado y 2.000 Kilogramos de agua he obtenido los datos de los cuadros que siguen:

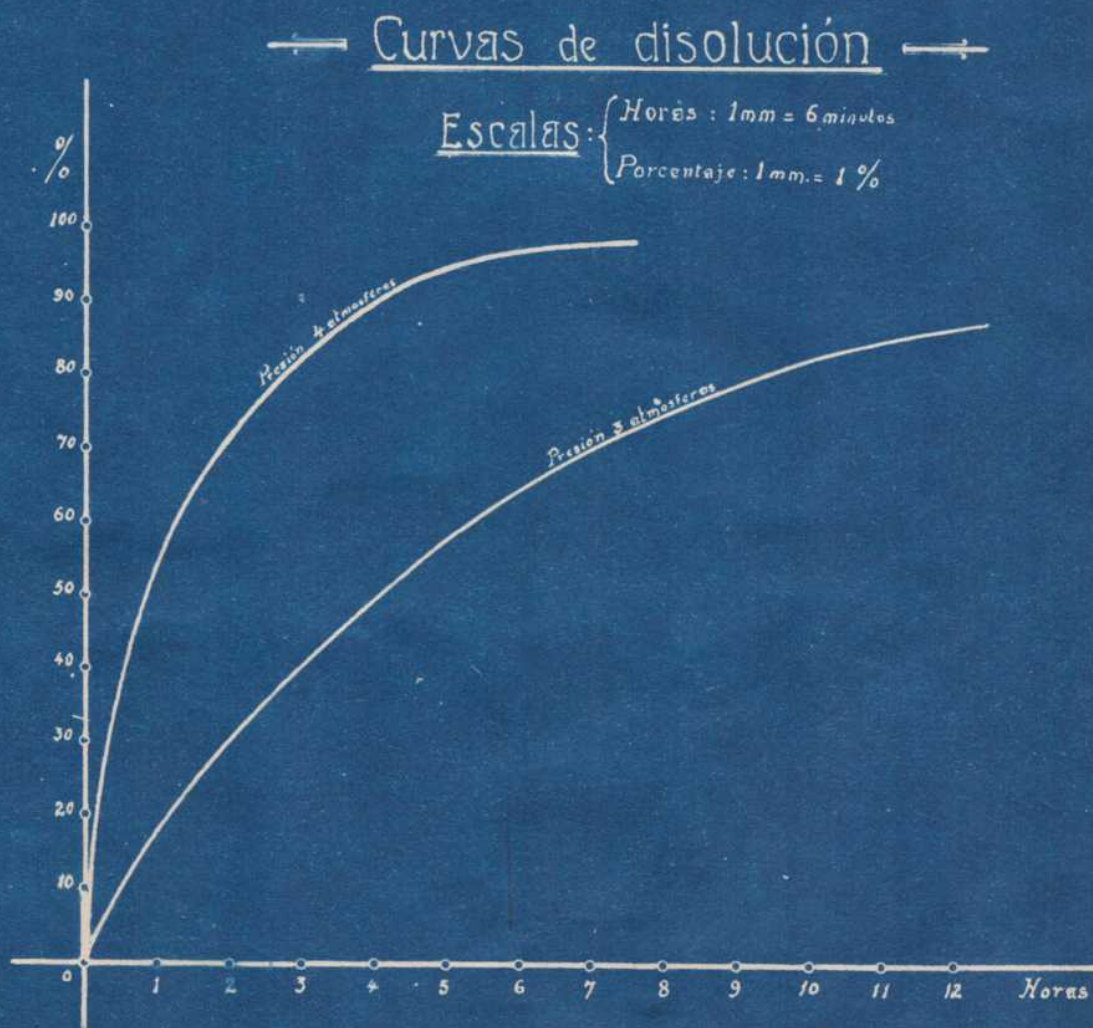
Solubilidad del silicato de sodio á tres
atmósferas de presión

Número de orden	Presión en atmosferas	Tiempos en horas	Silicato disuelto %
1	3	6.35	67.50
2	3	6.50	69.80
3	3	7.20	69.87
4	3	7.35	70.20
5	3	7.50	75.32
6	3	8.20	77.39
7	3	8.30	77.63
8	3	8.40	79.30
9	3	8.45	79.63
10	3	9.15	79.81
11	3	9.35	80.35
12	3	9.45	81.00
13	3	9.50	81.40
14	3	10.00	82.31
15	3	10.20	82.40

Solubilidad del silicato de sodio á cuatro atmósferas de presión.

Número de orden	Presión en atmósferas	Tiempos en horas	Silicato disuelto %
1	4	1.50	70.27
2	4	2.30	76.97
3	4	2.40	82.36
4	4	3.05	83.15
5	4	3.15	84.60
6	4	3.30	86.11
7	4	3.40	88.20
8	4	4.00	90.20
9	4	4.15	91.51
10	4	4.20	92.70
11	4	4.40	93.59
12	4	4.45	93.60
13	4	4.50	94.15
14	4	5.00	94.84
15	4	5.05	96.36
16	4	5.15	96.40
17	4	5.30	96.48
18	4	6.00	97.37

Si en un sistema de coordenadas, se toma como absisas los tiempos en horas y como ordenadas los porcentajes de silicato que se disuelven en los tiempos que se consideran se tiene la representación gráfica de la disolución, para cada una de las presiones estudiadas. (fig.3)



La comparación de las curvas de disolución obtenidas haciendo la representación gráfica de ellas con los datos de los cuadros que anteceden, permite afirmar que la disolución del silicato de sodio es tanto más rápida cuanto mayor es la presión á que se efectúa hasta llegar á un límite que no he determinado; porque obteniendo el silicato con el procedimiento descrito anteriormente, su disolución se efectúa en un tiempo tan pequeño que es casi imposible reducir. En esa forma se suprimen los molinos y la disolución que con el método común, necesita seis horas como término medio y una presión de cuatro atmósferas en el autoclave, queda reducida á una ó una y media horas como máximo operando con cuatro atmósferas de presión.

La mayor solubilidad del silicato de sodio que ha sido sumergido en agua fría cuando aún estaba fundido, es un fenómeno que llama poderosamente la atención y que aún no he podido explicar satisfactoriamente. Una razón de este fenómeno quizás sea el ablandamiento y desmenuzamiento que sufre el silicato vítreo al sufrir un brusco cambio de temperatura. A favor de esta hipótesis, la explicación que Sievert ha dado al patentar su procedimiento.

La solubilidad del silicato de sodio cualquiera sea el procedimiento que se emplea, no sobre pasa nunca del 97-% sobre el vidrio empleado y puede considerarse como del 90-% y aún menos cuando se opera industrialmente.

Si la solución del silicato de sodio, se mantiene en el autoclave más tiempo que el necesario para alcanzar el máximo de solubilidad del silicato sólido, se tiene la precipitación de parte de la sílice al estado de un silicato de sodio insoluble, probablemente muy ácido (1). es decir exactamente lo mismo que cuando se concentran á densidades superiores á 1.16 los silicatos que contienen una gran cantidad de sílice con respecto al óxido de sodio.

Prueba de ello, es que los residuos insolubles extraídos del autoclave, tienen la composición siguiente:

Sílice en SiO_2	72.9
Hierro y aluminio en Fe_2O_3	8.8
Calcio en CaO	0.7
Magnesio en MgO	0.4
Sodio en Na_2O	16.9
	99.7

El silicato de sodio que debe formarse, tendría la fórmula $6\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2$, de acuerdo al porcentaje de sílice y óxido de sodio del análisis.

Se presenta en un grado tal de división, que las soluciones de silicato de sodio que lo contienen, no pueden obtenerse limpias más que después de un reposo prolongado que en algunos casos llega á ser de seis meses y aún más.

Un procedimiento que he ensayado, con resultados altamente satisfactorios, para separar el residuo insoluble de la solución del silicato, es el de su filtrado á través de una capa de algodón que resiste sin ser atacado á la acción corrosiva del silicato.

Para activar el paso del silicato á través del algodón, he ensayado con todo éxito la producción del vacío en la cámara formada en la parte inferior del filtro, de modo, que el conjunto funcionara como los filtros comunes al vacío.

(1) Fremy . Encyclopedie Chimique - 40 - 329 Paris 1863.

Es muy común, que la solución de silicato, se obtenga de color caramelo debido á las pequeñas porciones de sulfuro de sodio que pueden contener, en cuyo caso es necesario su decoloración que se obtiene por la oxidación del sulfuro.

Basándome en la propiedad que tiene el hipoclorito de sodio de transformarse en cloruro de sodio y oxígeno nascente, cuando se calienta su solución en presencia de ciertos óxidos metálicos; he podido obtener la decoloración de las soluciones de silicato de sodio, agregando á esta en el momento de su concentración, una solución hipoclorito de sodio en cantidad suficiente para la total oxidación del sulfuro.

El cloruro y el sulfuro de sodio que así se forman no presentan ningún inconveniente, porque al concentrar la solución á 40° B \acute{e} se tiene su cristalización y por otra parte nunca representan más de dos ó tres per ciento sobre el silicato obtenido.

La concentración de las soluciones, se practica como fué dicho en la parte general. No presenta inconvenientes ni particularidades de ninguna clase.

Con el procedimiento descrito he obtenido soluciones de silicato de sodio exactamente igual á el que se consume comunmente en nuestro país y en cuya fabricación solo he utilizado los productos ~~genuinos~~ genuinamente nacionales que estudio en el capítulo "Control de fabricación".

El analisis de las soluciones de silicato de sodio que he obtenido es el siguiente:

Agua	50.19
Sílice en SiO	32.25
Sodio en ONa ²	14.32
No valorado ²	3.24
-----	<u>100.00</u>

que comparado al de las soluciones de silicato de sodio Inglés de igual densidad, que he tomado como tipo por ser el de mayor consumo:

Agua	49.059
Sílice en SiO	32.811
Sodio en ONa ²	14.991
No valorado ²	<u>3.139</u>
	100.000

Permite afirmar que es de la misma composición centesimal y que puede sustituirlo en todas sus aplicaciones.

En conclusión:

Es posible fabricar en la República Argentina silicato de sodio por vía seca con productos genuinamente nacionales.

----- VI -----

Aprovechamiento de los gases producidos al utilizar sulfato de sodio

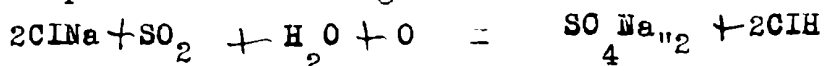
En la reacción que se produce en los hornos al tratar el sulfato de sodio en presencia de sílice por el carbón, se desprende ~~anidrido~~ ~~anidrido~~ anhídrido sulfuroso que puede ser utilizado para producir anhídrido

(27)

sulfuroso que puede ser utilizado para producir anhídrido sulfuroso líquido, sulfito de sodio, bisulfito de sodio ó aún sulfato de sodio utilizable nuevamente.

Como la combustión del petróleo del carbón, para calentar el horno, se efectúa dentro de la cámara, que es al mismo tiempo cámara de fusión; el anhídrido sulfuroso se obtiene mezclando los gases de la combustión, de los cuales debe separarse en el caso que se desee obtener anhídrido sulfuroso líquido. Para este objeto es recomendable el empleo de un aparato Hänisch Schröder .

El procedimiento Hargreaves basado en la reacción:



que se produce al hacer pasar una corriente de anhídrido sulfuroso vapor de agua y aire sobre panes de cloruro de sodio especialmente preparados, permite obtener sulfato de ~~sulfato~~ sodio utilizable en nuevas operaciones.

Otra manera de utilizar el anhídrido sulfuroso es la ~~manera~~ de obtener sulfitos de sodio por el procedimiento Basse y Faure previo enfriamiento de los gases de los hornos para evitar la fusión del carbonato de sodio contenido en el aparato de los autores mencionados.

Para obtener sulfitos es conveniente emplear un aparato Hänisch Schröder, que permite disolver todo el anhídrido sulfuroso en agua y separarlo en esa forma de los demás gases que son insolubles en ella.

La solución acuosa, de anhídrido sulfuroso que se recoge en el fondo de la torre, que constituye el aparato mencionado, se hace pasar á la cuba de evaporación que se calienta por medio de los gases del horno. La mezcla de anhídrido sulfuroso y vapor de agua que se forma, se conduce por medio de tubos adecuados á la parte inferior de un aparato Basse y Faure.

De este modo queda notablemente reducido el volumen de los gases, que deben hacerse circular por el aparato en cuestión.

El aparato Paoli (1) puede sustituir á los aparatos mencionados en la obtención de sulfitos de sodio.

Empleando cualquiera de los aparatos indicados para obtener sulfitos, se obtiene casi exclusivamente, sulfito ácido de sodio que es necesario neutralizar con una cantidad determinada de soda si lo que se desea producir es el sulfito neutro de sodio.

La forma de obtener el sulfito de sodio cristalizado es lo suficientemente conocida para que sea necesario describirla.

(1). Anales de la Sociedad Química Argentina VI -122 año 1918

---- VIII ----

Control de fabricación

Los análisis de la materia primas empleadas y de los productos resultantes, constituye lo que se conoce con el nombre de Control de fabricación. Deben efectuarse en modo tal, que pueda conocerse en cualquier instante, la marcha de la fabricación en todas sus secciones, ya sea en la del producto final, como en la de combustión.

El análisis de los gases producidos en los hogares de los hornos y calderas permite conocer en una forma precisa el aprovechamiento de los combustibles; el análisis del producto final permite conocer su mayor ó menor pureza y por ende la manera en que se han efectuado las operaciones necesarias para su obtención.

Si las materias primas son de una pureza conocida, no puede el producto final ser impuro; si ello sucede se debe á que no se han cuidado las operaciones en la forma debida permitiendo que elementos extraños intervengan en ellas.

El método de análisis empleados debe responder á dos principios fundamentales; la exactitud y la rapidez en la obtención de los resultados.

La exactitud es necesaria, porque permite emplear cantidades justas de reactivos para corregir los defectos de las materias primas ó del producto obtenido, al mismo tiempo que el perfecto conocimiento de su composición.

La rapidez en la obtención de los datos es sumamente importante porque deben tenerse los que se crean convenientes para regular la marcha de la fábrica en cualquier instante.

La toma de muestras sobre las cuales han de efectuarse los análisis de control constituye todo un problema que puede resolverse en el lugar en que ella ha de efectuarse, puesto que ella depende del local en que se encuentre depositado el producto á analizar, de la forma en que se encuentra envasado y de la cantidad del producto en si mismo.

Es difícil crear métodos para ese fin, porque el procedimiento elegido, depende de la importancia del establecimiento que lo aplique.

Si en una fábrica en que solo se consumen cuatro ó cinco toneladas de un producto cualquiera, es posible establecer que se tome sobre el total, de distintas regiones, de distintos envases, uno por ciento; y de la cantidad total resultante, previa mezcla, una cantidad determinada para permitir al laboratorio; no lo es para una que utilice cuatrocientas ó quinientas toneladas del mismo producto porque la muestra sería en ese caso tan grande como el total consumido por la primera fábrica.

A pesar de los inconvenientes mencionados puede establecerse como norma general que la muestra para remitir al laboratorio debe ser tomada sobre la mezcla, hecha lo más homogénea posible, con el total de las muestras parciales y de igual peso tomadas en distintos envases, en distintas regiones de los mismos y en el mayor número de ellos.

No es necesario insistir sobre la conveniencia de tomar las muestras sobre un gran número de envases, porque ciertos datos como la humedad, varia con cada uno de ellos y con la situación que estos ocupan

en la pila del local que lo contiene. Un envase situado en la parte exterior de una pila de ellos no tiene siempre la misma humedad que uno situado en el exterior de la misma, dado que el primero está en contacto con el ambiente y pierde más humedad que el segundo, ó la adquiere si el cuerpo que contiene es higroscópico.

A continuación se hallan resumidos los métodos de análisis que he seguido en el estudio de los productos Argentinos que pueden emplearse en la fabricación del silicato de sodio; como también el resultado de los análisis efectuados sobre ellos.

Materias primas .

Silice .

El estudio químico de la silice no es de gran importancia cuando es utilizada para obtener silicato de sodio por qué las impurezas que contiene generalmente no producen inconvenientes sino cuando se presentan en un elevado porcentaje, puesto que los silicatos de hierro ó de otros metales excepción hecha del potasio no son solubles en agua y se pueden separar sin inconvenientes al preparar la solución del silicato. El único dato del análisis químico que tiene importancia es el de la silice que puede obtenerse por los métodos comunes de análisis, es decir, por fusión ^{con} de carbonato de sodio y potasio y precipitación ó insolubilización de la silice. Datos perfectamente aceptables, aún que de una exactitud rigurosa pueden obtenerse volatilizando la silice con ácido fluorhídrico ó con fluoruro de amonio y ácido sulfúrico y obteniendo como residuo el total de las impurezas contenidas en un peso dado de sustancia.

El dato que tiene importancia capital en el estudio de las arenas que se emplean como fuente de silice para la fabricación del silicato de sodio es el de su grado de fineza puesto que de ella depende la posibilidad de obtener una mezcla fundente homogénea, como también economía de combustible; dado que cuanto más fina es la arena, presenta tanta más superficie de contacto con el fundente y es más fácil y más rápido su ataque para transformarla en vidrio soluble.

La determinación del grado de fineza de las arenas constituye el análisis mecánico de ellas. Es innecesario detallar la técnica y las normas de estas clases de análisis que se hallan perfectamente descriptas por Grianta en su tesis inaugural. (1)

De todas las arenas Argentinas ensayadas en la fabricación del silicato de sodio, es la de Escobar, Provincia de Buenos Aires la que ha dado el mejor resultado, tanto por su grado de fineza como por su elevado porcentaje de silice, su fácil ataque por el fundente y su fusibilidad. Constituyen estos datos los puntos fundamentales de los ensayos á que debe someterse toda arena para juzgar si su empleo es ó no conveniente.

Los datos que he obtenido como termino medio de varios análisis efectuados sobre distintas muestras de la arena de Escobar son los siguientes:

(1) Luis Grianta - Arenas Argentinas. Pag. 65 Buenos Aires 1921.

(3b)

Arena de Escobar (Buenos Aires)

Análisis mecánico

Gravas	0.63
Arena gruesa	2.75
" media	21.42
" fina	74.13
" muy fina	<u>1.07</u>
	100.00

Análisis químico

Pérdida al rojo	0.763
Sílice	93.529
Hierro en Fe ₂ O ₃	2.314
Aluminio en Al ₂ O ₃	1.763
Calcio en OCa	0.726
Magnesio	V
No valorado	<u>0.925</u>
	100.000

Sulfato de sodio

El método de análisis del sulfato de sodio, es lo suficientemente conocido, para que haya que transcribirlo sobre todo cuando el método seguido en ellos está admirablemente descrito por Villavecchia (1)

Los sulfatos de sodio cuyos análisis transcribo á continuación han sido obtenidos de distintas regiones del país y satisfacen todas las condiciones requeridas para ser aptos en la fabricación del silicato de sodio.

Si bien los sulfatos naturales tienen un elevado porcentaje de agua, no presentan inconvenientes para su utilización, ya que una simple calcinación es suficiente para eliminarla.

En la Provincia de Mendoza, se encuentra un yacimiento de sulfato de sodio anhidro (Thenardita), que presenta indiscutibles ventajas, sobre el sulfato de sodio cristalizado, pero su explotación en el momento actual es casi imposible porqué se halla situado á sesenta kilómetros de la línea ferrea más próxima.

En la laguna de Epecuén tambien se halla sulfato anhidro, que se deposita en el verano en la playa, en forma de un manto blanco, formado por dos capas con una línea de separación manifiesta: la superior formada por una mezcla de sulfato y cloruro de sodio y la inferior por Thenardita. (2)

(1) V. Villavecchia Chimica Analitica Applicata I-136 Milano 1916

(2) M. Leguizamón Pondal -Las Salinas de Epecuén pag. 20 Bs Aires 1908

Sulfato de sodio de la "Laguna Mar Chiquita"
Provincia de Córdoba.

Agua	% 56.190
Sulfato en SO ₃	23.491
Cloruros en Cl	0.375
Sílice en SiO ₂	0.073
Sodio total en ONa ₂	18.643
Insolubles	0.700

Combinaciones probables

Sulfato de sodio (SO ₄ Na ₂ . 10H ₂ O)	94.600
Cloruro de sodio	0.800
Sílice	0.073
Humedad	3.300
Insoluble	0.700

Sulfato de sodio de la Provincia de Mendoza
(Thenartita)

Agua	% 8.370
Sulfatos en SO_3	48.647
Calcio en OCa_3	2.271
Magnesio en OMg	V
Sodio total en ONa_2	35.181
Insolubles	5.460

Combinaciones Probables

Sulfato de sodio ($SO_4 Na_2$)	80.58
Sulfato de calcio	5.51
Humedad	8.37
Insolubles	5.46

Sulfato de sodio de la Salina de Epecuán (Epecuén)

Carhué - Provincia de Buenos Aires

Agua	% 48.979
Sulfatos en SO_3	22.321
Cloruros en Cl_3	1.201
Calcio en OCa	0.702
Magnesio en OMg	0.056
Sodio total en ONa_2	19.540
Insolubles	6.531

Combinaciones Probables

Sulfato de sodio ($SO_4 Na_2 \cdot 10 H_2O$)	85.087
Sulfato de calcio Ca_2	1.883
Cloruro de sodio	1.990
Humedad	1.315
Insolubles	6.531

Sulfato de sodio obtenido por calcinación de los residuos de
la fabricación del ácido clorhídrico.

Agua	% 8.86
Insolubles	1.40
Sulfatos en SO_3	47.37
Aluminio en Al_2O_3	1.15
Calcio en OCa	0.15
Alcalinidad en $NaOH$	4.48

Combinaciones probables

Sulfato de sodio ($SO_4 Na_2$)	83.91
Sulfato de calcio	0.25
Hidrato de sodio	4.48
Humedad	8.86

Tierra de quilino.

El estudio químico de la Tierra de quilino ha sido efectuado siguiendo el método común de análisis de los silicatos, es decir, una disgregación con carbonato de sodio y potasio para solubilizar la sílice y las bases, valorando en la solución acuosa que así se puede obtener, el hierro, aluminio, calcio, magnesio, y titanio; la sílice y los sulfatos.

La presencia de sales de sodio ó potasio, no presentan ningún inconveniente en la fabricación de silicatos solubles y por lo tanto no es necesaria su valoración.

Otros datos tales como la materia orgánica, la humedad, pérdida por calcinación, etc. se han valorado en muestras especiales.

La valoración de la materia húmica tiene capital importancia, porque su presencia implica la obtención de un silicato tanto más coloreado en pardo, cuanto mayor es su porcentaje y por ende un mayor consumo de descolorante para obtener las soluciones incoloras del silicato de sodio.

Llamando (A) al peso correspondiente á la pérdida por calcinación (B) al peso correspondiente á la humedad y (C) al peso del anhídrido carbónico que puede contener la tierra; se puede tomar como peso de la materia húmica el peso que se calcula por la fórmula $A - (B+C) = D$; en la que (D) representa el peso ~~de la materia húmica~~ de la materia húmica.

Siguiendo el método descrito he obtenido el siguiente resultado como término medio de los análisis efectuados sobre distintas porciones de una muestra de dicha tierra:

Análisis de la Tierra de Quilino
(Provincia de Córdoba)

Humedad	%	6.224
Perdida por calcinación		16.931
Materia húmica		10.393
Hierro y Aluminio		1.587
Calcio en OCa		1.584
Titano		V
Silice		78.306
Carbonatos en CO ₂		0.314
Sulfatos en SO ₃		0.534

Las observaciones macroscópica de esta tierra, tiene especial importancia cuando se desea emplearla en la obtención de productos tales, como pinturas ó como producto filtrante, como producto de carga, como sílice para la obtención de vidrios comunes etc..

Entre los datos físicos macroscópicos es necesaria la determinación del color antes y después de calcinarla. El color blanco ó muy claro de la tierra sin calcinar, indica que no tiene impurezas ó que si las contiene, es en muy pequeño porcentaje; mientras que el color gris, verdoso, y en general los colores más ó menos oscuros indican la presencia de materia orgánica en mayor ó menor cantidad. El color que presenta la tierra después de calcinarla, da indicaciones preciosas sobre su composición; así se tiene que de la intensidad del color rojo que comúnmente adquiere se puede apreciar la cantidad de hierro que contiene. Una confirmación de lo expuesto es la Tierra de Quilino que de color gris bastante obscuro antes de calcinarla, adquiere color rosado después de calcinada; y en efecto, como lo indica el análisis precedente tiene 10.393 % de materia húmica y 1.587 % de óxido de hierro.

La observación microscópica, es de máxima importancia cuando la tierra quiere utilizarse como material absorbente, en cuyo caso se deben emplear las que están formadas por diatomeas de valvas de grueso espesor tales como las de las especies Epithemia, Melosira, Navicula, etc.

Esta observación permite juzgar las impurezas que acompañan á la tierra, como también permite determinar las especies de las diatomeas que la constituyen.

La figura 4 es una microfotografía de la Tierra de Quilino en la que pueden notarse la presencia de las diatomeas Vulgaria, Synedra Ulra, Navicula liber, Coconema cistula, etc.. La figura 5 es una microfotografía de una diatomea Vulgaris de la misma tierra vista con mayor aumento.

(33)

Los datos, obtenidos por las observaciones microscópica y macroscópica, y los datos obtenidos por el análisis químico demuestran en forma terminante que se trata de tierra de infusorios ó harina fosil.

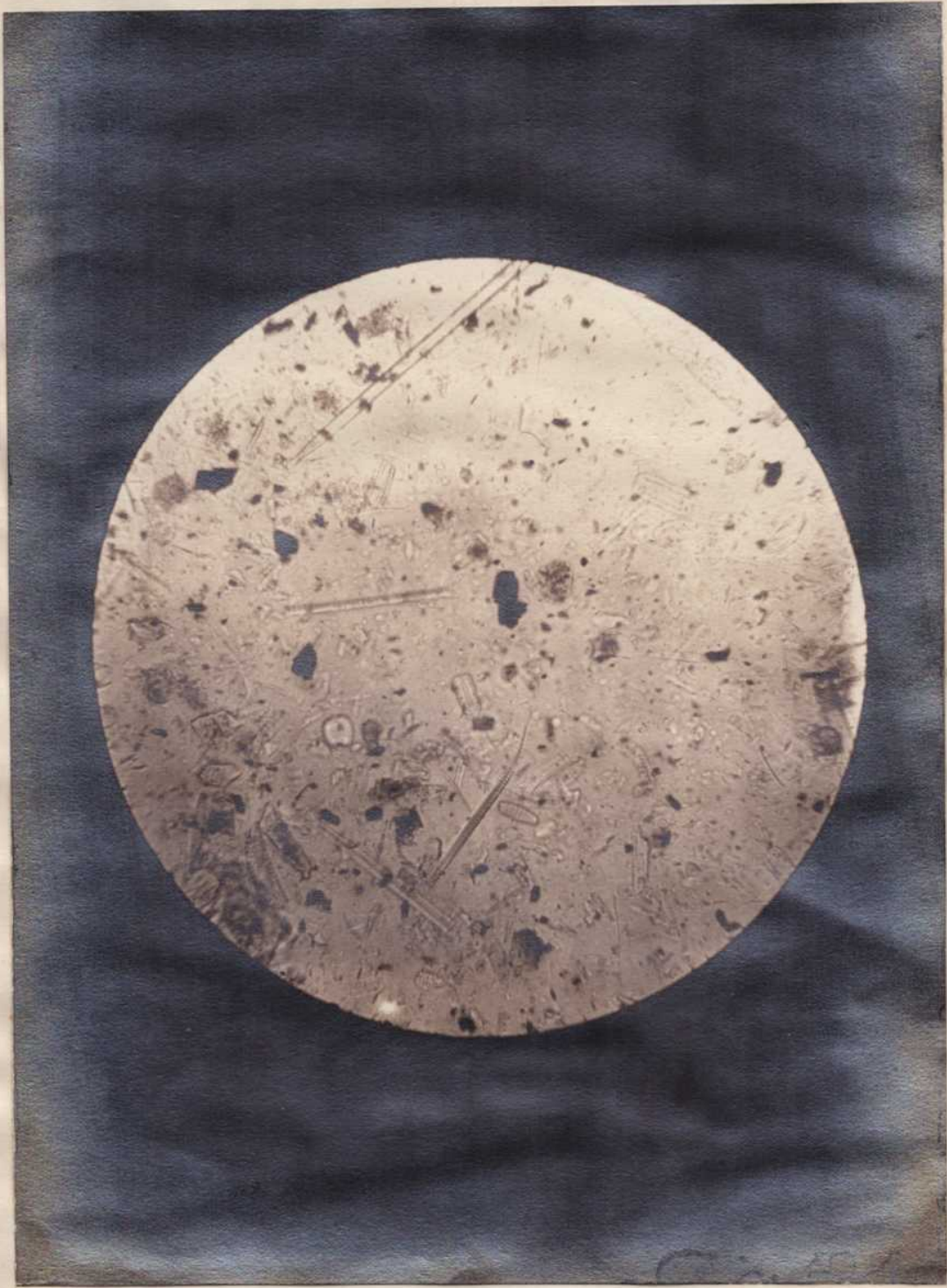


Fig 4

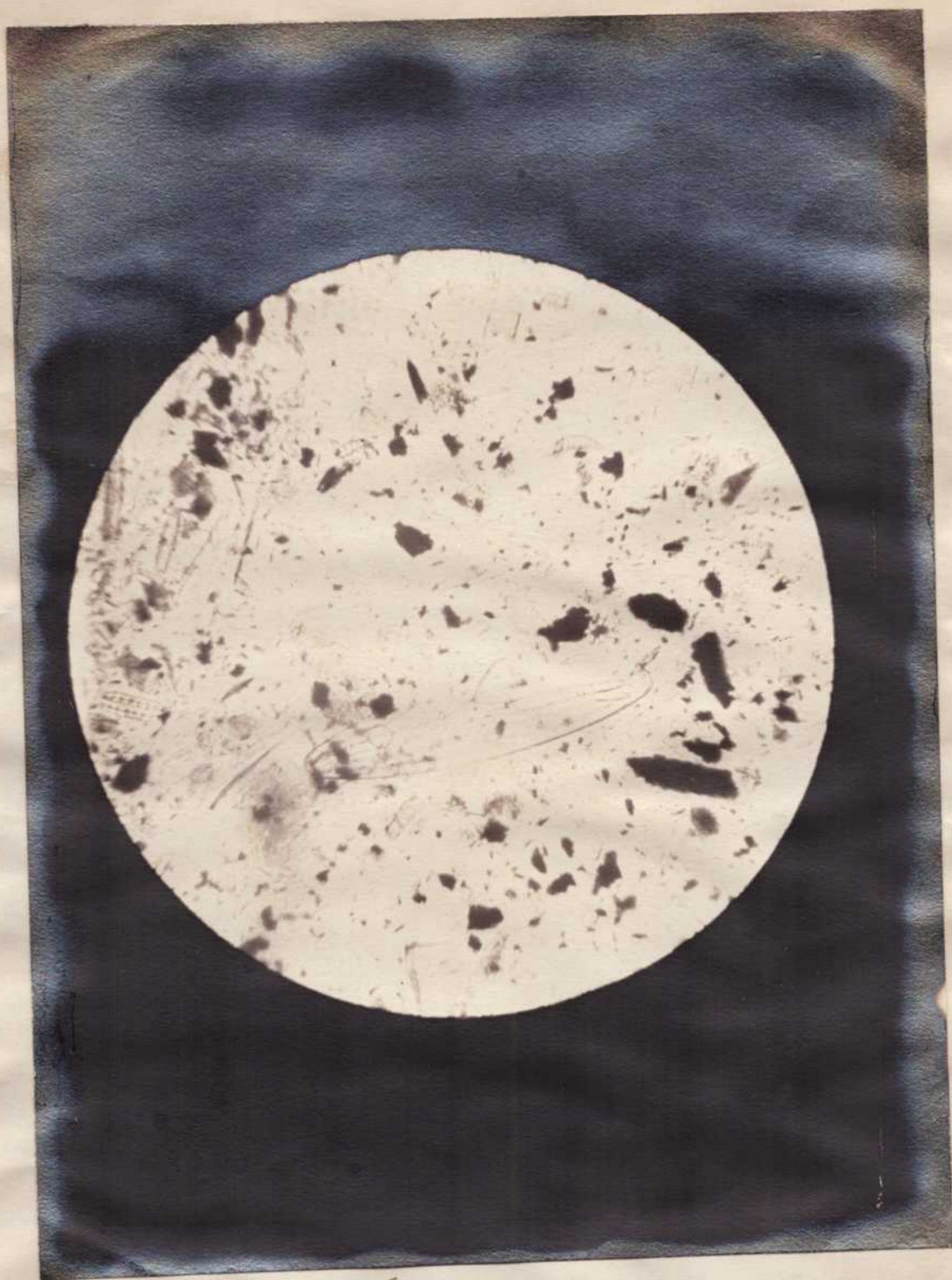


FIG 5

La posible aplicación de esta tierra, en la fabricación de silicato de sodio, fué demostrada en capítulos anteriores. Su aplicación como material absorbente, queda demostrada ~~en capítulos anteriores~~ por la observación de las microfotografías, en las que se nota que casi todas las diatomeas tienen sus valvas enteras y son de las especies de valvas de grueso espesor anteriormente mencionadas.

En conclusión:

La tierra de Quilino puede substituir al kieselguhr no solo en la fabricación de silicato de sodio (como fué demostrado) sino también en todas sus otras aplicaciones.

Productos obtenidos.

El control de los productos obtenidos, tiene por objetos verificar la composición y la pureza de los mismos, para que por las correcciones convenientes, se obtengan cuerpos de composición constante.

En las fabricas de vidrio soluble de soda, solo se obtienen como productos finales, el silicato de sodio, sólido ó en solución y el sulfato de sodio ácido ó neutro, cuando la fabricación se efectua por vía seca utilizando sulfato de sodio como fundente y aprovechando el anhídrico sulfuroso que se desprende de los hornos.

Silicato de sodio.

El silicato de sodio, se presenta casi exclusivamente en el comercio, en soluciones de densidades variables entre 35 y 60° B \acute{e} .; solo por exepción se encuentra al estado sólido, transparente, de color verde como los vidrios de botella ó como polvo blanco, soluble en agua.

En el caso de presentarse el silicato como vidrio, tal como se obtiene en los hornos, se analiza siguiendo los métodos comunes de análisis de los silicatos: completando los datos con el de su solubilidad en agua.- El dato de su solubilidad, tiene gran importancia porque se utiliza el silicato solo en solución, y de ella puede ~~deducirse~~ deducirse la pérdida que representan las materias insolubles.

En el caso de presentarse el silicato en forma de polvo blanco soluble en agua, se practica su análisis, disolviendo un peso dado en un volumen conocido de agua y procediendo luego en la misma forma, que para los silicatos en solución.

El análisis de las soluciones de silicato de sodio se practica del modo siguiente: Cien gramos de solución, se diluyen en agua hasta completar mil centímetros cúbicos. Se debe obtener así una solución límpida y transparente que llamaremos A. Si la solución resultante no es transparente, se filtra por filtro pareado, y se separan así las materias insolubles que se secan y se pesan.- El peso resultante, corresponde al peso de la materia insoluble contenida en 100 gramos de la solución de silicato.

Cincuenta centímetros cúbicos de la solución A se llevan á sequedad en una capsula de platino; se trata el residuo con ácido clorhídrico y se vuelve á llevar á sequedad, se calienta durante dos horas á 110° -120°, se trata con ácido clorhídrico diluido, se filtra, se lava, se seca, se calcina y se pesa, el peso obtenido es el que corresponde á la sílice contenida en 5 gramos de la solución.

En el líquido clorhídrico, resultante se valora por los procedimientos comunes, el hierro, aluminio, calcio y magnesio.

El alcali total, se valora tomando cincuenta centímetros de líquido A al que se agrega una gota de naranja de metilo y ácido clorhídrico normal hasta la obtención de color rosado. Un cm 3 de HCl normal equivale á gr. 0.031 de óxido de sodio.

A cien centímetros de la solución A, se agregan dejando caer en un chorro delgado, diez gramos de cloruro de bario disueltos en cien centímetros de agua, se disuelve el total hasta completar 250 cm 3 , se agita, se filtra por un filtro seco, perdiendo la primera parte del líquido que pasa y en cien centímetros del filtrado, (equivalentes á 4 centímetros de la solución de silicato), se valora el alcali libre con HCl décimo normal usando como indicador la fenolftaleina.-Un centímetro de ácido equivale á 0,004 gr, de NaOH. (1)

Efectuando el análisis del silicato por el método descrito se obtienen datos perfectamente aceptables, pero en ninguna forma rigurosos, porque en el hay una serie de errores que deben tenerse en cuenta,

(1) V. Villavecchia - Chimica Analitica Applicata I-128 Milano 1916

cuando se deseen tener datos exáctos. Se debe á M.E.Dreshsel, (2) el estudio de los errores obtenidos en el análisis del silicato de sodio que atribuye á la formación del ácido clorhídrico silícico y al anhídrido carbónico que contiene el amoníaco usada para precipitar el hierro y el aluminio.

En efecto se ha comprobado que el ácido clorhídrico da lugar á la formación del ácido clorhidrosilícico cuando se pone en contacto con el ácido silícico. -Dicho ácido es estable aún á 110° y soluble en agua con descomposición. -Para tener la completa seguridad de que se ha insolubilizado la sílice es necesario evaporar varias veces á sequedad con agua solamente el líquido obtenido al tratar el silicato de sodio por el ácido clorhídrico.

El amoníaco empleado para precipitar el hierro y el aluminio, contiene siempre pequeñas cantidades de anhídrido carbónico que absorbe al estar en contacto con el aire atmosférico y precipita pequeñas cantidades de cal, representando así una mayor cantidad de hierro y aluminio y una menor cantidad de calcio. -Para evitar este posible error, se debe emplear para precipitar el hierro; amoníaco recientemente destilado sobre cal ó hidrato de bario.

Otra causa de error se tiene en la valoración de la alúmina porque siempre se disuelve una parte de ella en el amoníaco empleado para precipitarla.

Se evita el error, llevando á sequedad el filtrado que contiene el magnesio, después de haber separado el calcio. El residuo que así se obtiene se calcina para eliminar las sales amoniacaes, se disuelve en ácido clorhídrico, se alcaliniza debilmente con amoníaco y se separa la alúmina que precipita.

El peso de la alúmina así obtenida se suma al peso de la anteriormente obtenida.

Con el líquido residual, se sigue la marcha común para valorar el magnesio y los sulfatos.

Los cloruros que pueden contener las soluciones de silicato, se valoran por el método de Chrapentier Vohlard en el líquido que resulta de precipitar la sílice por el ácido nítrico.

Siguiendo el método descripto he obtenido para el silicato de sodio producido por la Compañia Industrial de Productos Químicos Limitada en su fábrica de Buenos Aires los datos que expreso á continuación:

Agua	% 53.47
Sílice	30.21
Hierro en Fe ₂ O ₃	0.38
Calcio en CaCO ₃	0.09
Magnesio en MgO	V
Sulfatos en SO ₃	1.64
Cloruros en Cl	0.53
Sodio en Na ₂ O	13.56
	99.88

Las pequeñas cantidades de hierro y calcio que figuran en el análisis son debidas á que el silicato no ha sido bien filtrado, puesto que el silicato de hierro y de calcio que se forma al poner en contacto una solución de silicato de sodio con soluciones de sales de calcio ó hierro son insolubles en agua.....

Como el silicato de sodio tiene su principal aplicación en la fabricación de los jabones, transcribo como simple agregado al método para su investigación en ellos: Un peso dado de jabón se disuelve en alcohol, y el residuo que se obtiene disuelto en agua al ser tratado por el ácido clorhídrico da un precipitado de sílice si está constituido por silicato de sodio.

(2) Annales et Revue de Chimie Analytique XIV - 155 año 1909

Ahmed Hussein (1), químico de las aduanas de Constantinopla basándose en el hecho de que el residuo que se obtiene al tratar por alcohol al jabón, no es completamente soluble en agua, propone disolverlo en una solución de hidrato de sodio; agregarle ácido clorhídrico y hacer precipitar la sílice por adición de amoníaco hasta reacción alcalina

En esta forma la precipitación de la sílice estotal y el método puede servir, para valorar la proporción de silicatos que contienen los jabones.

Sulfitos de sodio

El sulfito ácido ó neutro de sodio que se obtiene como ha sido dicho en párrafos anteriores, al aprovechar los gases de los hornos que contienen anhídrico sulfuroso; se analiza para valorar el porcentaje de este último, del cual depende su valor comercial.

La valoración del anhídrico sulfuroso se practica aprovechando la propiedad que tiene de decolorar las soluciones de iodo.- El anhídrico sulfuroso libre y semi libre dan reacción ácida cuando se usa como indicador la fenol, ftaleína y el anhídrico sulfuroso semi libre tiene reacción neutra con respecto a las soluciones de naranja de metilo.

A una cantidad determinada de sulfito disuelta en agua se agrega dejándola caer gota á gota, una solución décimo normal de iodo hasta la aparición de un debil color azulado, debido á un exceso de iodo y á unas gotas de ngrudo de almidón que se emplea como indicador.-Un centímetro de iodo décimo normal corresponde á 0.0032 gramos de anhídrico sulfuroso.

Agregando á una solución de sulfito de título conocido algunas gotas de naranja de metilo y una solución de hidrato de sodio normal hasta la obtención del color amarillo, se habrá dosado la totalidad del SO_2 libre.-Un centímetro de NaOH normal equivale á 0,064 gramos de anhídrico sulfuroso libre.

Se agrega á la solución precedente unas gotas de solución de fenol ftaleína y nuevamente NaOH normal hasta obtención de color rosado y así se valora el anhídrico sulfuroso semi libre. Un centímetro de NaOH normal equivale á 0.032 gr de SO_2 semi libre.

² Por diferencia entre el anhídrico sulfuroso total y la suma del anhídrico sulfuroso correspondiente á los sulfitos neutros.

El anhídrico sulfuroso libre como tambien el semi libre no deben existir en los sulfitos neutros y en consecuencia no debe efectuarse su valoración.

Gases de los hornos .

Los gases que se desprenden del horno en que se prepara el silicato de sodio utilizando como fundente el sulfato de sodio, están formados por una mezcla de anhídrico sulfuroso, aire y los gases de la combustión, del petróleo ó carbón que se emplea como combustible.

Los datos analíticos que tienen importancia capital para el industrial son en este caso el de anhídrico sulfuroso y el del óxido de carbón.-El primero porqué representa un gas utilizable en la fabricación de sulfitos de sodio y el segundo porqué su presencia en los gases de la chimenea importa una pérdida de calor y un mal aprovechamiento del combustible, debido á la falta de óxigeno para su completa combustión.

El método propuesto por Reich en 1858 y modificado por Lunge (1) para valorar el anhídrico sulfuroso de los gases, se basa en el hecho, de que este es absorbido por las soluciones de iodo. Consiste en hacer absorber los gases, por un aspirador de manera tal que burbujen

(1) Journal de Pharmacie et Chinic XXI -496 año 1905

(1) J, Guareschi -Enciclopedia Chmica II 960 Torino 1913

en una solución titulada de iodo que retiene el SO_2 .

El volumen de gas residual se mide en un recipiente apropiado.

Valorando la solución de iodo con hiposulfito de sodio, se tiene por diferencia entre la cantidad de iodo inicial y final, el iodo consumido por el anhídrico sulfuroso.- Conociendo el peso de este, se calcula su volumen que sumado al volumen del gas residual nos da el volumen total del gas empleado en el análisis.

El gas residual que está formado por CO , O_2 , N_2 y agua contiene en algunos casos CO y su análisis se efectúa por los métodos comunes de análisis de gases empleando una bureta de Bunte ó el aparato Orsat Fischer, puesto que no son necesarios datos de exactitud rigurosa.

Tierras refractarias.

En las cristalerías, fábricas de porcelana, de silicatos, establecimientos metalúrgicos y en una palabra en todos los establecimientos que ejecuten trabajos á altas temperaturas, los productos refractarios ocupan un lugar prominente.- Se fabrican en gran escala y bajo las formas más diversas; ya sea como ladrillos ó piezas para la construcción de los hornos, que deben resistir la acción del fuego vivo durante un largo tiempo, ó como crisoles destinados á contener las sustancias que se requieren fundir.

El consumo de los productos refractarios, es tan grande en algunas industrias, que de la posibilidad de limitarlo depende en gran parte su estabilidad. Es con esos principios, que en algunas fábricas, especialmente las de vidrio, tienen anexa una pequeña fábrica de productos refractarios, de modo que su vigilancia la efectúe el mismo jefe, puesto que de la textura de su pasta, como del modo de fabricarlos, depende su resistencia á la acción de los fundentes como á la acción del fuego.

El alfarero, puede variar á voluntad, la textura de la pasta y obtener desde la de grano cerrado á la más porosa y dar así á sus productos la propiedad de resistir á los fundentes, como la de pasar bruscamente de una temperatura á otra sin sufrir rajaduras.- Solo después de numerosos tanteos se puede llegar á determinar la textura conveniente para su empleo en una industria determinada.

La infusibilidad de los productos refractarios es debida exclusivamente á la composición química de los materiales de que están hechos mientras que su resistencia á los cambios de temperatura solo depende de la textura de la pasta.

Practicamente, se ha demostrado, que resisten mejor á la acción de los fundentes cuanto más compacta es la pasta, y tanto más á las variaciones de temperatura cuanto más porosas.

El estudio químico de las tierras refractarias se hace siguiendo el método general de análisis de los silicatos insolubles y se completa con una serie de datos especiales tales como la pérdida al rojo, el anhídrido carbónico, etc. Una cantidad ~~ix tierra~~ determinada de tierra se calcina fuertemente en un horno de mufla, y se tiene por la pérdida de peso; el peso correspondiente al agua de hidratación, agua combinada, anhídrido carbónico, y materias orgánicas.

La tierra así calcinada, se funde en un crisol de platino con carbonato de sodio y con los métodos generales se valoran en la solución acuosa del producto resultante, la sílica, hierro, aluminio, calcio, magnesio etc.-

En una operación especial se valora el anhídrico carbónico; tratando la tierra por ácido clorhídrico y haciendo burbujear los gases que se desprenden en una solución amoniacal de cloruro de bario.

Se obtiene el anhídrico carbónico al estado de carbonato de bario que se recoge sobre un filtro, se seca y se pesa.

Para valorar la proporción de la arena cuarzosa no puede emplearse más método que el mecánico, que consiste en lo siguiente: Se sumerje en agua una cantidad considerable, 200 á 300 gramos, de arcilla y se deja en reposo durante mucho tiempo, dos ó tres días, al cabo de los cuales, se agita de modo que el todo quede en suspensión; procediendo por decantaciones sucesivas, se llega á separar todo lo que es susceptible de quedar en suspensión en el agua; no quedando en el fondo del recipiente más que los granos de arena, que se recogen sobre un filtro, se secan y se pesan.

Operando en esas condiciones puede suceder que el cuarzo obtenido contenga pequeños granos de carbonato de calcio ó de dolomita, en cuyo caso un tratamiento por ácido clohidrico diluido es suficiente para su purificación.

Un ensayo practico importante que da indicaciones preciosas á los fabricantes es el de someter á una desecación metódica, fragmentos de pasta preparada con la tierra refractaria siguiendo los métodos especiales para ello. -Seca la pasta se comprime á una presión determinada y se somete la briqueta á la cocción de un horno á temperatura conocida. Comparando la tierra así tratada con otras de composición y resistencia conocida se llega á determinar con exactitud, la conveniencia ó inconveniencia de su empleo en la construcción de los hornos.

Para estos ensayos es recomendable el empleo del pequeño horno i deado por M. Audoin Ingeniero Jefe de la Compagnie Parisienne du Gaz. (1)

Otro ensayo que da resultados bastante satisfactorios, consiste en sumergir un ladrillo hecho con la tierra á ensayar y un ladrillo de tierra y propiedades conocidas en la masa del silicato fundido que contiene un horno. -Después de un tiempo dado se compara el desgaste del primero con relación al segundo; determinandose así su mayor ó menor resistencia á la acción corrosiva del fundente con respecto al ladrillo tipo.

(1) Fremy -Enciclopedia Chimique 40 - 103 Paris 1883.

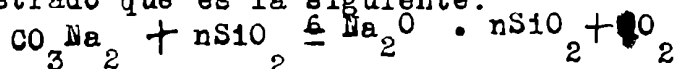
T E R C E R A P A R T E

VIII

La reacción que se produce en los hornos de fusión.

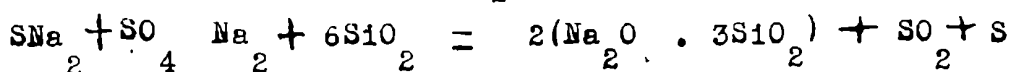
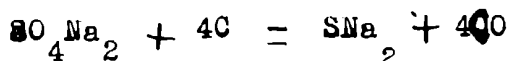
La sílice anhidra (SiO₂), se combina con la soda (Na₂O) ó con el carbonato de sodio, cuando se calienta al rojo (temperatura de fusión),

La reacción que se produce en los hornos al emplearse carbonato de sodio, no presenta ningún interés porque está claramente establecido y demostrado que es la siguiente:



No sucede lo mismo, cuando se substituye el carbonato por sulfato de sodio; porque la reacción que en ese caso se produce, ha sido explicada de diversas maneras.

Fremy la interpreta en la siguiente forma:



Esta reacción requiere 16.9 por ciento de carbón sobre el sulfato de sodio.

Schreurer Kestner (1), al estudiar esta reacción, llega á la conclusión, de que se puede elevar al triple la cantidad de carbón teórica necesaria para descomponer el sulfato, sin que se forme sulfuro: siendo necesario emplear el doble de dicha cantidad, para descomponerlo.

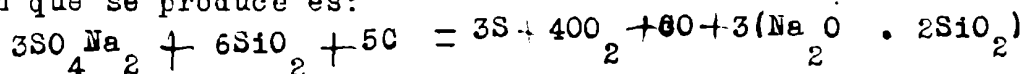
Para demostrar la exactitud de esa afirmación, ha efectuado una serie de ensayos sirviéndose de un crisol de tierra de Hesse, provisto de una tapa de tierra refractaria, que fyé adherida á el y provista de un tubo de desprendimiento. -Después de numerosas experiencias ha llegado á comprobar que todo el azufre del sulfato, se desprende al estado de vapor de azufre, mezclado con mucho anhídrido carbónico y poco óxido de carbono; en tres series de ensayos efectuados con las mezclas siguientes:

	I	II	III
Sulfato de sodio	50	50	50
Carbón	4.5	6	8
Arena	50	50	50

se ha observado que á la temperatura debida, los vapores que se escapan son inodoros ó tienen el olor característico del azufre vaporizado, que se condensa en las paredes frías del tubo de desprendimiento en forma de masas amarillas, elásticas. Los gases desprendidos tienen la composición siguiente:

	I	II	III
Anhídrido carbónico	85.5	79.1	73
Óxido de carbóno	14.5	20.9	27
	100.0	100.0	100

De conformidad con las experiencias indicadas se deduce que la reacción que se produce es:



ecuación que exige 14.08 por ciento de carbón sobre el sulfato.

La presencia de sulfuro de sodio, según Schreurer Kestner, es debida á reacciones secundarias producidas al introducir más carbón en polvo, que hace que el contacto entre la sílice y el sulfato sea menos inmediato acelerándose así la reducción.

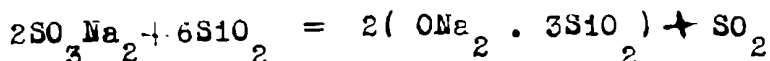
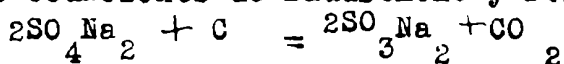
(1) Comptes rendus - T 114 pag. 117 año 1892.

(40)

En resumen es necesario según Fremy 16.9 por ciento y según Schreurer Ketsner 14.08 por ciento de carbón sobre el sulfato de sodio ; cantidades muy superiores á 5.44 que en párrafos anteriores dejé consignada como exácta para reducir el sulfato de sodio.

La razón fundamental de esta disparidad debe ser sin duda la de operar en distinta forma; pués Schreurer Kestner opera en un crisol cerrado, al abrigo del aire, mientras que el dato por mí indicado, ha sido obtenido después de numerosas experiencias efectuadas en el horno anteriormente descrito y á la temperatura del rojo blanco.

El porcentaje mencionado de carbón conduce á admitir como exactas las ecuaciones de Baudouin y Pelouze:



Las ecuaciones de Fremy y de Schreurer Ketsner, no están de acuerdo con la realidad porque admiten la presencia de óxido de carbono que á la temperatura del horno quemaría con la llama característica que no se observa en ningún horno en que se produce silicato de sodio además Schott ha demostrado la completa ausencia de óxido carbono en los gases desprendidos de la masa reaccionante.

Por otra parte si se admite con Fremy, que se produce sulfuro de sodio en una fase de la reacción, habría un momento en que la masa semi fundida tendría el color caramelo característico. Esto tampoco se observa. Enfriando energicamente los gases que se desprenden del horno de fusión, se obtendría un depósito de azufre facilmente caracterizable, que no se consigue.

Con el objeto de establecer claramente cual es la reacción que se produce en los hornos, efectúe una serie de ensayos que me lleven á admitir que el sulfato de sodio es practicamente casi indescomponible por la sílice, mientras que el sulfito de sodio es total y completamente descompuesto por ella con desprendimiento de anhídrido sulfuroso.-

Al efecto en un crisol de platino se coloca una mezcla de cinco gramos de sulfato de sodio y un gramo de sílice porfirizada y en otro crisol, de igual capacidad una mezcla de cinco gramos de sulfito de sodio y un gramo de sílice. Ambos crisoles se calientan durante dos horas á la temperatura de fusión del silicato, al final de las cuales y previo enfriamiento se valoran la cantidad de sulfatos y sulfito de sodio que queman sin descomponer.

En el crisol que contenia sulfato de han hallado 4.983 grs sin descomponer ó en otros términos la misma cantidad inicial; mientras que en el otro crisol se han encontrado solo 3.337 grs de sulfito de sodio residual, lo que representa 1.663 grs descompuestos por un gramo de sílice.- Si el calentamiento se prolonga durante 8 ó diez ~~di~~ horas la descomposición del sulfito es total:

En conclusión.

La descomposición total del sulfito de sodio por la sílice para dar lugar á la formación de silicato, el hecho de no observarse en ningún horno la llama característica del óxido de carbono, como tambien el hecho de no observarse azufre por el enfriamiento de los gases y el hecho de no tener la masa fundida en ningún momento el color amarillo característico, que le comunica la presencia

(41)

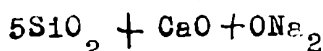
del sulfuro de sodio, unidos á la presencia del anhídrido sulfuroso en los gases desprendidos de la masa reaccionista y que pueden caracterizarse por cualquier método y especialmente por el olor permiten afirmar de una manera categórica que la reacción que se produce en los hornos de silicato es la de Baudremont y Pelouze.

La cantidad teórica de carbón para producir esa reacción es á de 4.22 por ciento. -El pequeño exeso que representa sobre esta la cantidad 5.44 mencionada y que obtuve como resultado de una serie de ensayos industriales, se debe á que una parte de carbón se quema sin entrar en reacción y á que el carbón no es completamente puro.

Formulas probables del silicato de sodio.

Para explicar la composición molecular del silicato de sodio es imprescindible explicar la composición molecular del vidrio puesto que no es más, que un vidrio que contiene una sola base: la soda.

Según Benrath (1) químico ruso de Dorpat, fué el primero en estudiar la composición química de los vidrios se puede considerarlos como una solución sólida de un cuerpo que llama vidrio normal y de una cantidad más ó menos grande de sus mismos elementos de función ácida ó básica. El vidrio normal debe tener la composición:



Habré por lo menos dos y á lo sumo tres equivalentes de sílice por uno de materia fundente (óxidos metálicos).

A este vidrio normal se asociarán después de formados sus mismos elementos para dar el producto industrial que se puede considerar como una mezcla de silicatos de bases monovalentes, con silicatos de bases bivalentes en proporciones variables:

$(\text{R}'\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)^x$ $(\text{R}''\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)^y$ en que R' y R'' indican elementos monovalentes y bivalentes.

Para que el vidrio resultante sea durable y no se efectúe su cristalización, es necesario que los coeficientes x e y no sean iguales ni pasen los límites siguientes como lo ha demostrado Benrath:

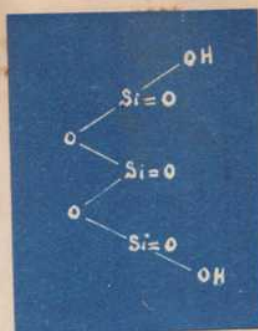
$$x^5 : y^7 \qquad x^5 : y^6$$

Entre estos límites, cada elemento puede ser substituido por otro.

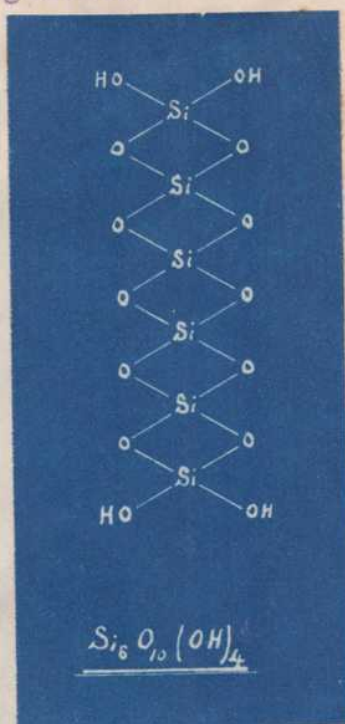
A pesar de estos estudios es necesario convenir que la constitución del vidrio no está dilucidada. -Si se considera el vidrio como un silicato doble

$3\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2$ $3\text{SiO}_2 \cdot \text{OCa}$
es necesario reconocer que sus propiedades difieren fundamentalmente de las de cada silicato considerado por separado y es difícil hacer concordar las combinaciones con la fórmula indicada. Esta dificultad desaparece, cuando no se considera al vidrio como un silicato doble y se admite un ácido silícico diferente, para el silicato simple. El silicato simple $3\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2$, que es fácilmente descomponible por los ácidos, puede considerarse como sal neutra del ácido trimetasilícico.

$\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$
correspondiente á la constitución:



mientras que el vidrio, puede considerarse como una sal neutra del ácido exortosilícico siguiente:

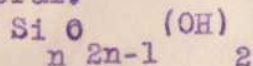


Si los oxídriolos de los dos ácidos considerados se substituyen por grupos (ONa) se tiene la formación de silicatos de sodio que deben tener propiedades diferentes por tener edificios moleculares distintos.

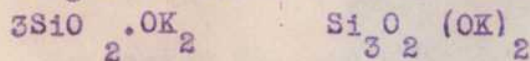
Esta diferencia en la constitución puede ser también la razón de que los silicatos con composición centesimal igual presenten á veces propiedades diferentes como en el caso de la solubilidad que he mencionado al tratar el método especial de fabricación de silicato de sodio por vía seca.

Zulkowsky (1), al que se deben interesantes estudios sobre la composición de los productos de la arcilla, concuerda en algunas ideas con Benrath y como él considera la existencia de un vidrio normal.

Hace derivar los silicatos del ácido metasilícico bibásico de fórmula general.



El valor de (n) para los silicatos simples depende de la temperatura de fusión á la cual se debe llevarse la mezcla; así se tiene que para el silicato de potasio insoluble (n) es igual á 8. Cuando el valor de (n) se hace más pequeño, se dice que el silicato se hace más básico hasta llegar al valor tres en el vidrio soluble:



Substituyendo la base alcalina por otra alcalina terrosa, se tiene la formación de polisilicatos diversos, cuya mezcla constituye los vidrios.

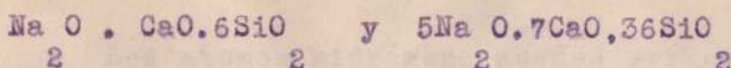
Esta hipótesis en lo que se relaciona con los silicatos solubles está de acuerdo con la realidad; pues á medida que se aumenta el porcentaje de sílice, disminuye la solubilidad del vidrio obtenido.

Es importante observar que Benrath en 1875 demostró que muchos vidrios están comprendidos entre límites:

****x

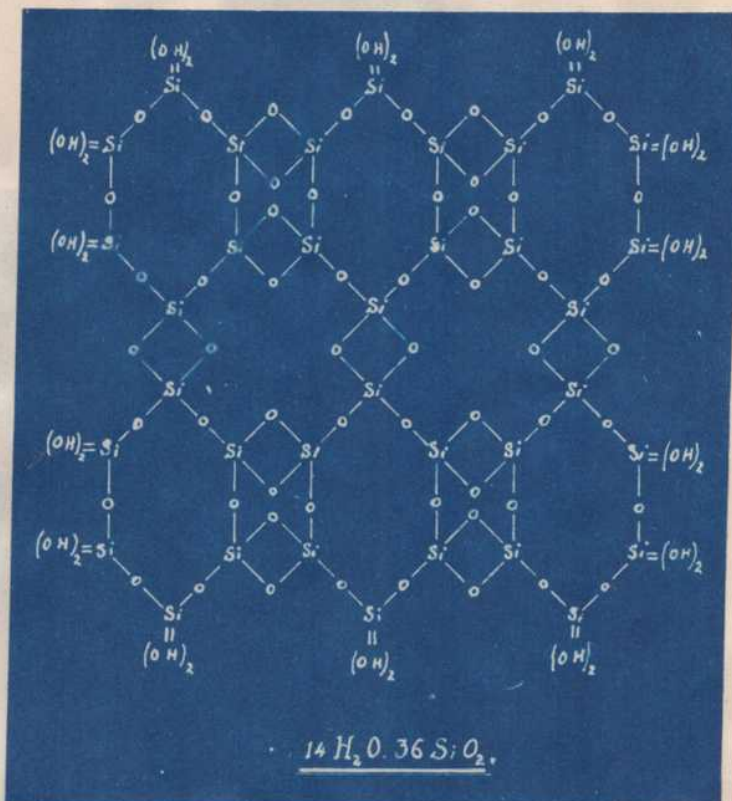
(1) J. Guareschi Enciclopedia Chimica V-151 Torino 1909

(43)

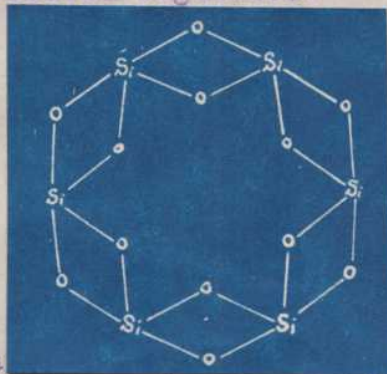


Posteriormente Hovestadt, Zulkowsky y Fischer han comprobado tambien que muchos vidrios normales están formados por 36 equivalentes de sílice por 12 equivalentes de óxidos.

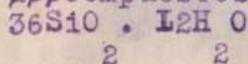
Basados en estos hechos W y D Asch (1) han emitido una de las más fructíferas teorías en relación con la composición de los vidrios admitiendo que son complejos del ácido silícico correspondientes á sales con 32 -36 ó más átomos de silicato han propuesto la fórmula siguiente



Esta fórmula está formada por seis anillos de sílice, que como lo ha demostrado G. Martin, no pueden estar directamente unidos por los átomos de silicato porque tal unión, es destruida con la evolución del hidrógeno, al ser tratada por potasa ó soda cáustica (1), y por que los vidrios no pueden contenerla en esa forma. -El mismo autor ha demostrado experimentalmente que cuando se deshidrata la sílice precipitada toma la forma ~~silícica~~ cíclica siguiente:



La acción del ca... ificación de los vidrios obtenidos con ella puede causar la separación de grupos H O_2 en la fórmula de Asch y las valencias que de ese modo quedan libres unirse entre sí y formar ~~descompuestos~~ derivados de la fórmula:



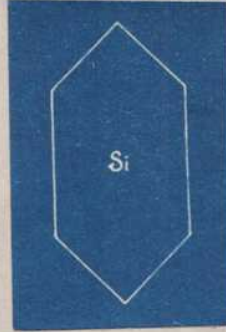
En la fórmula propuesta por W y D Asch está indicado el número máximo de oxidrilo, pero una serie de ácidos silícicos con pocos oxidrilo, es también teóricamente posible.

(1) Geoffrey Martin -Industrial and Manufacturing Chemistry II 235
Londres 1917

(1) Idem Idem Obra citada II -237

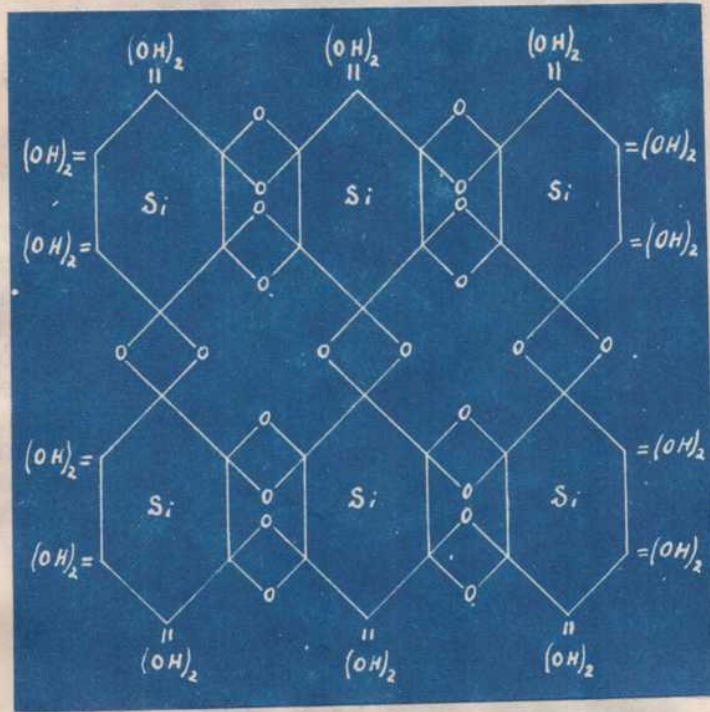
(44)

Los átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados en parte ó completamente por sodio, potasio, calcio, etc.. La sustitución se efectúa siempre, fuera del exágono formado por los átomos de silicio, permitiendo representar á cada uno de estos grupos Si O por:

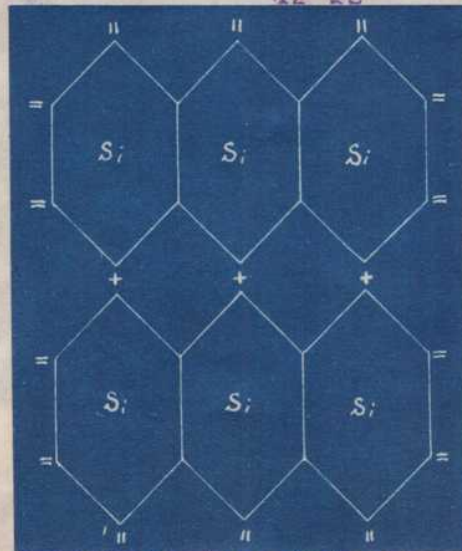


6 6

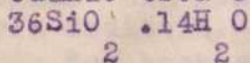
que reduce la fórmula á:



que puede simplificarse aún más, omitiendo los grupos oxidrilos y representando el grupo complejo Si O por la esquema siguiente:

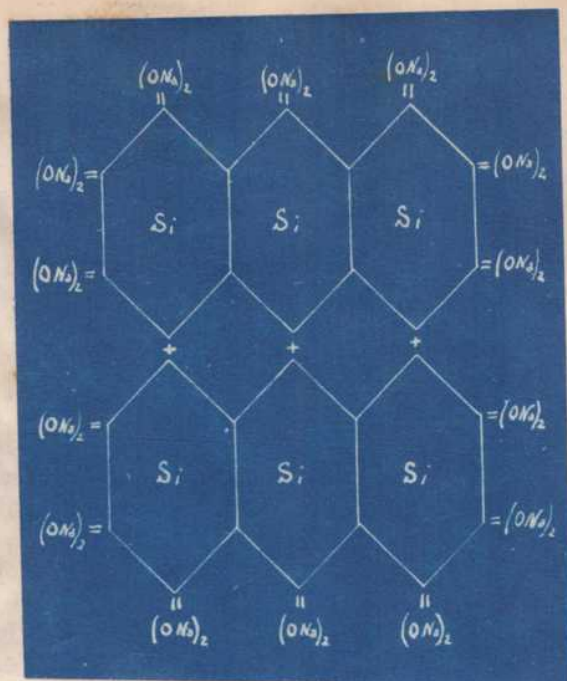


que cuando está completamente hidratado corresponde á la fórmula:



Usando este diagrama el vidrio de soda ó silicato de sodio estaría representado así:

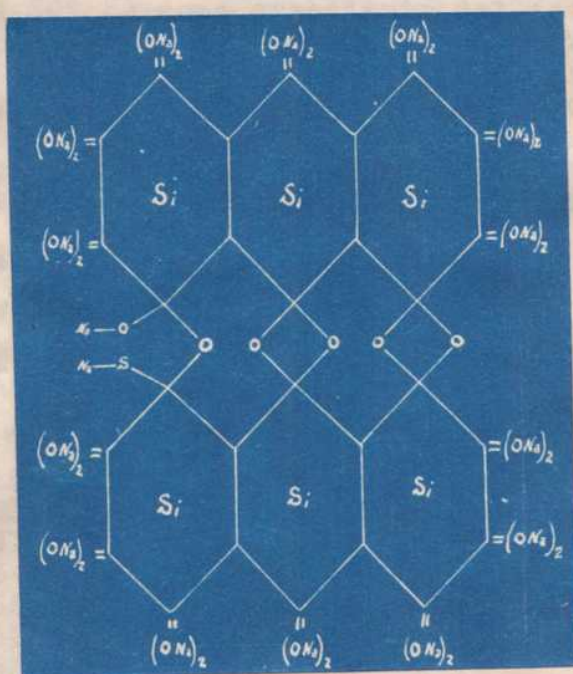
(lámina á la vuelta)



correspondiente á $36\text{SiO}_2 \cdot 14\text{Na}_2\text{O}$ ó sea $499\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{Na}_2\text{O}$ que es un polímero de la fórmula encerrada en el paéntesis aproximada en forma sorprendente á la fórmula $9\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$, considerada como la del más soluble vidrio de soda técnico.

Para explicar la formula de los vidrios coloreados, WyD. Asch admiten, que muchos óxidos metálicos se combinan con los átomos de silicio que están unidos con una cruz en la fórmula anterior dando lugar á la formación de un cuerpo cromóforo ó agente colorante, que al disolverse en el resto del vidrio, comunica al todo un color determinado, tanto más subido de tono cuanto más grande sea su porcentaje.

Admitiendo esta hipótesis se puede representar el silicato de sodio coloreado en amarillo por la acción del sulfuro de sodio, colocando al sulfuro, en el lugar que ocuparían los óxidos, resultando la fórmula siguiente:



en la que se observa que el sulfuro de sodio puede ser eliminado por una simple oxidación sin que por ello peligre el edificio molecular. - Por otra parte, es sumamente interesante el hecho de que una pequeña cantidad de sulfuro de sodio, es suficiente para colocar una gran cantidad de vidrio; lo que hace más probable la formula indicada.

Los hechos mencionados, pueden comprobarse practicamente, confirmando la hipótesis de que los vidrios con cuerpos de peso molecular elevados, pues si no lo fueran las pequeñas cantidades de sulfuro de sodio no serian suficientes para colorearlo de amarillo como resulta aceptando las formulas propuestas por W y D Asch.

Aplicaciones y estadística del silicato de sodio

El silicato de sodio cuyos métodos de fabricación han sido estudiados en este trabajo, se entrega al comercio, casi exclusivamente en soluciones de densidades variables entre 35° y 60° Bé y cuya composición varía con la densidad y el método de fabricación. -Las soluciones más diluidas, tiene mayor cantidad de sílice con respecto al óxido de sodio, que las soluciones más concentradas.

Tiene un número considerable de aplicaciones tales como la de cemento para pegar piedras, porcelana, vidrio, etc.; para hacer incombustible los tejidos, maderas, etc.; para preparar productos xiloplásticos impregnando la madera disgregada por el ácido clorhídrico.

Se emplea en la fabricación de pinturas, como sustituto del aceite de lino y en la pintura de los frescos; como fijador de las pinturas al agua, para lo cual basta rociar con sus soluciones los objetos recubiertos con ellas.

Una aplicación importante del silicato es la de la extereocromía propuesta por Fuchs y ejecutada por el pintor Kalbach, que consiste en desleir los colores en las soluciones de silicato con aceite de lino y aguarás y pintar sobre un fondo obtenido por aplicaciones sucesivas y alternadas de cal y silicato de sodio. La particularidad de esta pintura, es la de su resistencia á los ácidos y á los vapores

La corte del palacio Real de Mónaco esta pintada con este método.

Se emplea en grandes cantidades para cargar los jabones comunes por la propiedad que tiene de darle brillo y hacer la pasta más homogénea. -En los ~~Comptes~~ Comptes Rendus de l'Académie de Sciences, se encuentran numerosas memorias de Kuhlmann en que expone su teoría sobre el empleo del vidrio soluble como preservativo de los materiales de construcción.

Cuando se pone en contacto una lechada de cal grasa, con una solución de silicato de sodio, la soda es eliminada y el silicato de calcio formado substituye á una parte del agua que impregnaba á la cal, formando una pasta capaz de mezclarse en proporciones indefinidas con el agua. Cuando la cal está convertida en un silicato básico y se encuentra en contacto con el aire, absorbe el anhídrido carbónico transformándose en un sílico-carbonato de calcio que es completamente insoluble en el agua é inatacable por los agentes atmosféricos.

R. Böttger (D.P. 2463) ha propuesto el empleo de soluciones de silicato de sodio á 30° Bé como sustituto del acetato de amilo en la disolución del polvo de bronce para dorar maderas.

M. Mayer (D.P. 30336) indica la mezcla de 5 partes de vidrio soluble, una de hidrato de sodio al 10 % y una de cloruro de amonio para remover las pinturas y quitar las lacas viejas.

Para que pueda juzgarse la importancia que tiene para la Argentina el silicato de sodio, transcribo á continuación las cantidades anuales importadas desde el año 1910 como tambien los valores que le han asignado las aduanas nacionales.

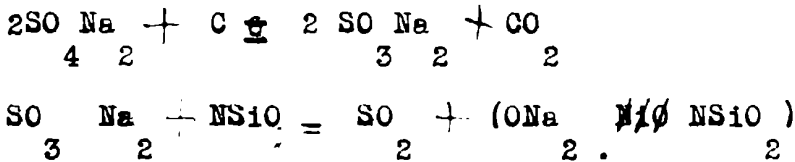
Año	Cantidades	Valor en \$ oro
1910	2.419.496 kg.	72.585
1911	2.391.737 "	71.752
1912	2.631.536 "	78.946
1913	4.964.108 "	148.923
1914	2.565.919 "	76.977
1915	4.662.642 "	139.879
1916	2.883.805 "	86.515
1917	3.377.689 "	111.330
1918	1.599.814 "	47.994

El consumo medio anual de silicato de sodio puede calcularse en 3.000.000 Kg., sin tener en cuenta el que se ha producido en el país, con un valor de \$ 90.000 (oro), muy inferior al valor real, que demuestra en forma terminante que es posible la instalación de fábricas para producirlo.

(1) Tercer Censo Nacional 1914

CONCLUSIONES

- (1) Es perfectamente posible, la obtención de silicato de sodio, utilizando la Tierra de quilino ó la arena de Mar del Plata, en substitución del kieselghhr, en el procedimiento de F, Capitaine.
- (2) En la Argentina se puede fabricar silicato de sodio por vía seca empleando exclusivamente productos nacionales.
- (2) La Tierra de quilino puede substituirse al kieselgarh no solo en la fabricación de silicato de sodio, sino también en todas sus otras aplicaciones.
- (5) Con ventajas evidentes, pueden establecerse en nuestro país fábricas para producir silicato de sodio.
- (4) La reacción que se produce en los hornos al utilizar sulfato de sodio en el procedimiento por vía seca es la siguiente:



Trasno
 Octubre 1919

Octubre 28/1919
 Pase a la Comisión examinadora
 N° 22 para que se rina estudiar la pre-
 sente tesis

J. M. ...

Buenos Aires, Noviembre 1919

Los miembros
 de la Comisión Exa-
 minadora N° 22 que
 suscriben, después

... rumulven accep
Lijunianon Pental G. F. Schaefer

~~Alto Mas~~

~~Augusta
Luis * Euphrosine~~

~~Josephine~~

~~Y. Y. Bernand~~

~~Ann Arun~~

~~Alma~~

BIBLIOGRAFIA

Consultada y citada en el presente trabajo .

Anales de la Sociedad Química Argentina
Annales et Revue de Chimie Analytique
Berichte der Deutschland Chemischen Gesellschaft
Comptes Rendus de l'Academie des sciences
Fremy M. Encyclopedie Chimique
Grianta L. Contribución al estudio de las arenas Argentinas
Buenos Aires 1911
Guareschi I. Enciclopedia Chimica Italiana Torino 1906
Henrivaux M.J. Le verre et le cristal Paris 1897
Journal de Pharmacie et Chimie
Le Chatelier H. La silice et les silicates Paris 1914
Leguizamon Pondal M. Las salinas de Epecuén Buenos Aires 1906
Moissan H. Chimie Minerale Paris 1904
Molinari E. Química General aplicada á la industria Barcelona 1914
Martin G. Industrial and Manufacturing Chemistry Londres 1917
Mallol E. Quemadores de petroleo Buenos Aires 1915
Nicola O.F.F. Fenomenos de absorción y adsorción Buenos Aires 1913
Revista de Marcas y Patentes Buenos Aires
Revista Farmacéutica Buenos Aires
Revue de Chimie Industrielle
Tercer Censo Nacional
Villavecchia V. Chimica Analitica Applicata Milano 1916
