

Tesis de Posgrado

Determinación de óxido de calcio libre en cementos

Catalano, Elsiades

1944

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.

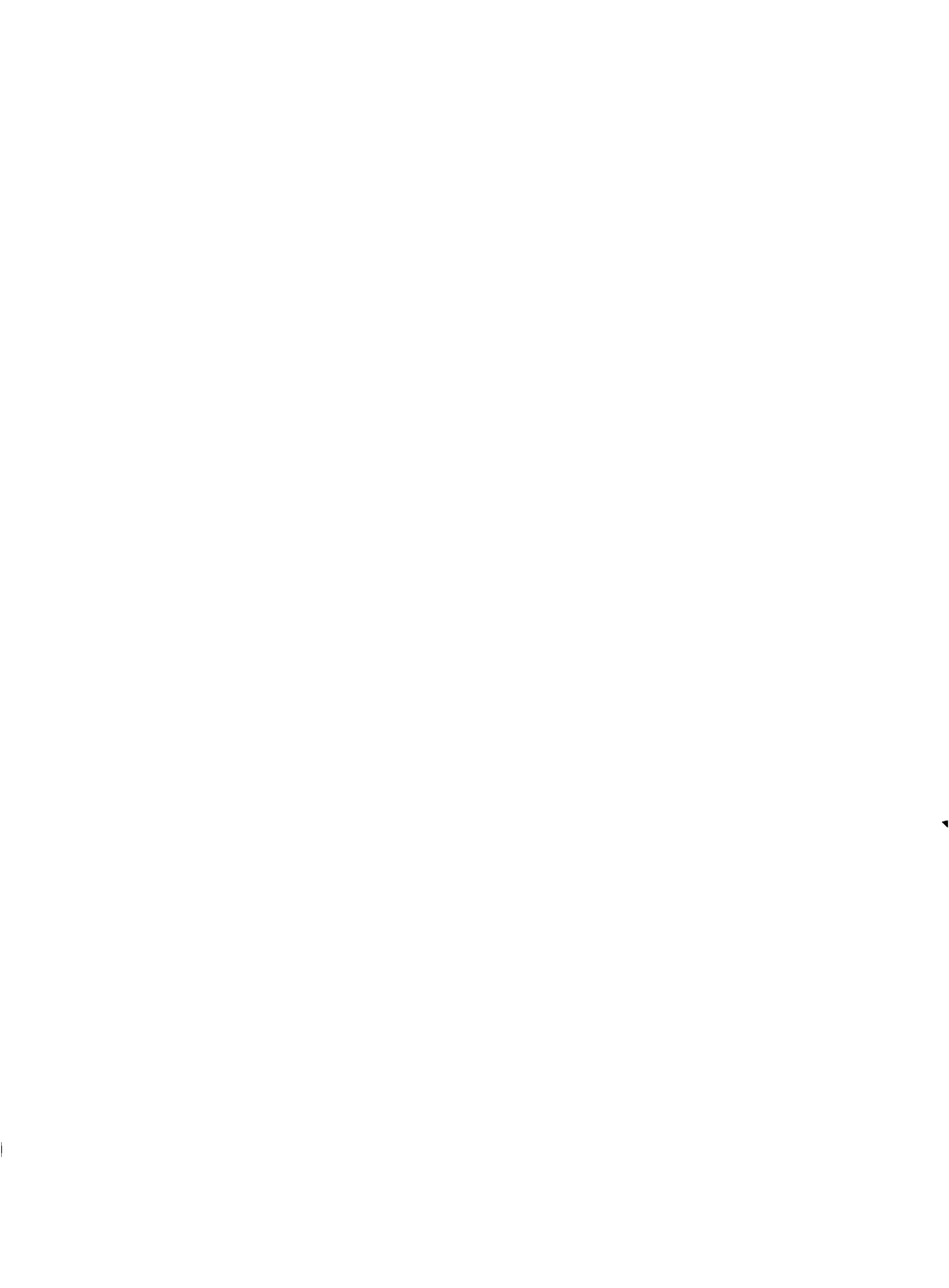
Cita tipo APA:

Catalano, Elsiades. (1944). Determinación de óxido de calcio libre en cementos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0362_Catalano.pdf

Cita tipo Chicago:

Catalano, Elsiades. "Determinación de óxido de calcio libre en cementos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0362_Catalano.pdf

Cassia. 362



- C E M E N T O S -

G e n e r a l i d a d e s

Pueden definirse los cementos, en una forma general, diciendo que son sustancias aglomerantes, capaces de agregar fragmentos o masas de materiales sólidos para dar un todo compacto. Así definidos abarcan un gran número de sustancias, aún de naturaleza orgánica, pero limitándonos a los que se emplean en construcción de edificios y obras de ingeniería, tienen ya mayor semejanza en su composición química.-

El representante típico es el "cemento portland". Su fabricación fué iniciada por Aspdin en 1824 en Inglaterra, y es a partir de entonces y como consecuencia de un progresivo conocimiento de su constitución, de las nuevas condiciones y exigencias de la técnica de la construcción, que su proceso de elaboración y calidad del mismo han ido mejorando año tras año.-

El "Pliego de condiciones para la provisión y recibo de cemento portland, destinado a obras nacionales. República Argentina, M. O.P." (1931) lo define:

"Art. 1º: El cemento portland artificial normal, es el aglomerante hidráulico que se obtiene pulverizando finamente el "clinker" formado por calcinación hasta principio de fusión, de una mezcla íntima de materiales calcáreos y arcillosos, convertidos previa

"mente en polvo fino".-

"No se admite la adición de otras sustancias después de la cocción, exceptuando el sulfato de calcio y el agua que se agregan con fines especiales".-

"Contiene como mínimo 1,7 partes de óxido de calcio (CaO) por una parte de sílice soluble (SiO₂), más óxido de aluminio (Al₂O₃), más sesquióxido de hierro (Fe₂O₃)".-

La Sociedad Americana Para Ensayo de Materiales (A.S.T.M.) en 1930 dió (A.S.T.M. Standards 1930, Parte II, pág. 25) una definición que sirvió de modelo para la establecida en nuestro Pliego de Condiciones.-

A partir de 1938 (A.S.T.M. Standards 1939, Parte II, pág. 1) esta definición es modificada, sustituyéndola por:

"Cemento Portland es el producto obtenido por pulverización del clinker constituido esencialmente por silicatos de calcio hidratos, al que no se le han hecho otros agregados después de la cocción que agua, y, o, sulfato de calcio sin tratar, tolerándose adiciones de otros materiales hasta un 1%, siempre que se pruebe que tales adiciones no sean perjudiciales en ensayos prescritos y llevados a cabo por el comité C-1 de cementos".-

En esta definición no se especifica la materia prima, ni el proceso de elaboración, aceptándose además el agregado después de la cocción de otras sustancias además del agua y del sulfato de calcio.

En 1941 se modifica tan sólo en lo referente al empleo de otros agregados además del agua y del sulfato de calcio (A.S.T.M. Standards 1941, Parte II, pág. 1), estableciéndose que "el agregado

"de otros materiales puede efectuarse siempre que se haya demostrado que sea aceptable, en las cantidades indicadas en ensayos llevados a cabo o revisados por el Comité C-1".-

Se suprime el límite general del 1% y se lo sustituye por límites a determinar para cada agregado en particular.-

El Comité C-1 declaró aceptable la inclusión del material conocido comercialmente con el nombre de T.D.A. (compuesto de trietanol amino y sales solubles de calcio del ácido lignin sulfónico), preparado por Dewey and Almy Chemical Co, cuando se lo emplea en cantidades que no excedan del 0,043 % en peso del cemento. En el tipo III (de alta resistencia inicial) se permite su empleo hasta en un 0,08 %.-

En 1942 (A.S.T.M. Standards, Parte II, Pág. 1) con respecto a estos agregados se establece que "podrán molerse conjuntamente con el clinker siempre que no excedan del 1 %, a opción del fabricante, habiendo probado que tales materiales en las cantidades indicadas, ^{no} son perjudiciales en ensayos efectuados o revisados por el Comité C-1 sobre cemento".-

En las especificaciones británicas (British Standards Specifications for ordinary portland and rapid hardening portland cements Nº 12 - 1940) se establece que:

"El cemento ya común o de endurecimiento rápido, debe ser fabricado por mezcla íntima de materiales calcáreos y arcillosos y u otro material portador de sílice, alúmina u óxido de hierro, calentando las mezclas hasta la temperatura de clinkerización y moliendo el clinker resultante en forma de obtener un cemento capaz

"de cumplir con estas especificaciones".-

"No se deberá hacer ninguna adición después de la cocción, "que sulfato de calcio, o agua, o ambos".-

En esta definición se mantiene la referencia a la materia prima y al proceso de elaboración.-

Antiguamente todos los cementos elaborados tenían propiedades semejantes, pero debido a nuevas exigencias en la construcción, tales como alta resistencia inicial, plasticidad, bajo o moderado calor de hidratación o alta resistencia a la acción química; y a un mejor conocimiento de la constitución y relación de ésta con las propiedades del cemento, es por lo que se han ido desarrollando diversas variedades de cemento portland.-

A.S.T.M. reconoce los siguientes tipos:

Tipo I: Para uso en construcciones de concreto en general, cuando no son requeridas las propiedades especiales especificadas para los tipos II, III, IV y V.-

Tipo II: Para uso en construcciones de concreto en general, expuestas a una acción moderada de sulfatos o cuando se requiere moderado calor de hidratación.-

Tipo III: Para uso cuando se requiere alta resistencia inicial.-

Tipo IV: Para uso cuando es requerido un bajo calor de hidratación.-

Tipo V: Para uso cuando se requiere alta resistencia al sulfato.-

El hecho de que se fabrique diversos tipos de cemento port

land, tiene como consecuencia que para determinados empleos se adaptan unos mejor que otros.-

Debe recordarse que: (Dumesnil Revue Mat. de Const. et de Trab. Pub., N^o 360, 161-3, 1939):

"Toda aplicación del hormigón debe satisfacer condiciones generales comunes a todas las obras y condiciones particulares bien definidas que dependen de la naturaleza misma de las obras y del medio en que se encuentra, y que son determinantes en la elección del cemento a utilizar", o lo que es la misma cosa:

"The right cement in the right place".-

Estos principios, que deben ser aceptados como básicos en la industria del cemento, explican, aunque sea parcialmente, la existencia de los diversos tipos.-

En nuestro país, además del Cemento Portland normal, se fabrica uno de alta resistencia inicial (Incor. Sierras Bayas) cuyas características están establecidas en el Pliego de Condiciones (1931)

Existen también varias fábricas de cemento blanco, que se diferencian del normal en que se emplea materia prima de bajo contenido en hierro.-

Se ha comenzado también la fabricación de cemento para perforaciones petrolíferas, en San Martín - Paraná.-

Se han elaborado también "cementos puzolánicos", que son cementos portland a los que se les agrega materiales que, como la piedra pómez, escoria, arcilla cocida y otros, reaccionan con el CaO del cemento. La llamada "cal activa" es fijada por los materiales puzolánicos y el hormigón hecho con tales cementos resiste mejor el

ataque químico de las sales del suelo o de las aguas del mar.-

BREVE RESEÑA DE LA ELABORACION DEL

CEMENTO PORTLAND

Materias primas.

En las viejas especificaciones de la A.S.T.M. y en el Pliego de Condiciones (1931) actualmente en vigencia, se establecía que el "clinker" se formaba "por calcinación hasta fusión incipiente de una mezcla íntima de materiales calcáreos y arcillosos", estableciendo por lo tanto las materias primas para la obtención del cemento.-

A los materiales usados en la fabricación del cemento se los puede agrupar en:

- 1) Materiales: que van a aportar los componentes que constituyen el clinker (principalmente CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , y Fe_2O_3), vale decir los que van a formar la mezcla cruda: materiales arcillosos y calcáreos. Los calcáreos, (que son los que aportan principalmente el CaO) generalmente usados, son la piedra caliza y la marga; los arcillosos, (que son los que aportan principalmente SiO_2 , Al_2O_3 , y Fe_2O_3) arcilla y pizarra.-

Hay calcáreos arcillosos que tienen casi la composición requerida para el cemento portland.-

Se pueden también mezclar ciertos minerales de hierro que se agregan para corregir la composición del crudo -

(para obtener clinker de un determinado contenido de alúmino férrico tetracálcico).-

Se emplean también ciertos residuos de otras industrias; por ejemplo, escorias de altos hornos, como material arcilloso calcáreo, y residuos de la fabricación de álcalis, como calcáreos.-

Las principales mezclas usadas para preparar el "crudo", son:

- a) Caliza con arcilla o pizarra;
- b) Calcáreo arcilloso sólo, o con calcáreo rico en óxido de calcio;
- c) Escorias de altos hornos y calcáreo;
- d) Margas, greda y arcilla;
- e) Conchillas y arcilla.-

- 2) Combustibles: Carbón, petróleo o gas (usado especialmente en la fabricación de cemento blanco) empleados en la cocción y para producir la fuerza motriz necesaria en la fábrica.-

Actualmente en nuestro país se emplea también residuos de cereales, como ser afrecho y afrechillo, carbón vegetal y aceite de lino.-

- 3) Fundentes y Retardadores: Yeso, cloruro de calcio, álcalis, fluorita y otros fluoruros o fluorosilicatos que se agregan al cemento o a las mezclas, en diversas etapas de la fabricación, para ciertos propósitos.-

Proceso de fabricación.

En la definición adoptada en el Pliego de Condiciones se establece en líneas generales el proceso de fabricación del cemento portland, al definirlo como el producto "que se obtiene pulverizando finamente el clinker formado por calcinación hasta principio de fusión de una mezcla íntima de materiales calcáreos y arcillosos, convertidos previamente en polvo fino.-"

"No se admite la adición de otras sustancias después de la calcinación, exceptuando el sulfato de calcio y el agua que se agregan con fines especiales".-

Quedan por lo tanto establecidas las siguientes etapas de fabricación:

- a) Obtención de "una mezcla íntima de materiales calcáreos y arcillosos convertidos previamente en polvo fino".-
 - b) Obtención del "clinker formado por calcinación hasta principio de fusión" de la mezcla anterior.-
 - c) Pulverización del clinker y agregado de sulfato de calcio
- Para la realización de estas diversas etapas se siguen dos procedimientos que se conocen con las denominaciones de: vía húmeda y vía seca.-

Vía húmeda: fué el proceso primeramente usado; se adoptó al principio por materias primas de poca consistencia, tales como la grada o el limo de río, aunque en la actualidad se lo emplea también para calizas duras y pizarras. Tiene la ventaja de permitir una corrección más cuidadosa de las dosificaciones y una mayor homogeneidad de la mezcla cruda.-

El proceso por vía húmeda tiene diversas modificaciones según sea la naturaleza de la materia prima a emplear. Si se emplean gredas o margas blandas se las desmenuzan y mezclan en molinos desleidores hasta formar una papilla de consistencia de crema, haciéndose generalmente una molienda final en molinos centrífugos o tubulares.-

Si las materias primas son calizas duras y pizarras, deben pasar por quebrantadoras, trituradoras y molinos. Si tan sólo el material calcáreo es el duro, la arcilla se agrega en el molino tubular previamente dispersada en agua.-

Si el material calcáreo se encuentra íntimamente mezclado con arenas o silicatos en proporciones tan elevadas que impiden su empleo directo en la fabricación del cemento, luego de sufrir un proceso de molienda y clasificación hidráulica, se lo separa en celdas de flotación. Este proceso se emplea en la fábrica de San Martín, Paraná.-

Estas pastas contienen entre 35% y 45% de agua. Se las manda a depósitos que son grandes tanques en los que se mantiene la mezcla homogénea por agitación mecánica o por burbujeo de aire comprimido.-

Por mezcla de pastas de distinta composición se obtiene la requerida; esto se controla por análisis químico. Se almacenan en depósitos de mezcla cruda.-

Antes de mandar la mezcla al horno se elimina la mayor parte del agua utilizando filtros a vacío o secadores que emplean los gases del horno.-

El tipo de horno generalmente empleado para la cocción es el

rotatorio. Es un largo cilindro ligeramente inclinado, recubierto interiormente por una capa de ladrillos refractarios. El material crudo es introducido por la boca superior y va descendiendo lentamente hasta la boca de descarga o inferior.-

En las primeras porciones se deshidrata y luego, al aumentar gradualmente la temperatura, se verifican una serie de reacciones, - que llegan a producir por una cocción final del crudo, el clinker, - que se presenta en forma de masas granulares duras de tamaño variado. Del horno pasa el clinker a los enfriadores por los que circula el aire para la combustión, a contra corriente, recuperándose parte del calor.-

El clinker relativamente enfriado es transportado a los depósitos o directamente a los molinos.-

Antes de la molienda se le agrega el yeso con máquinas dosificadoras automáticas.-

La molienda se efectúa en molinos tubulares con tres o cuatro compartimentos cargados con bolas o cilindros de diverso tamaño. Algunas veces están mojados con agua en su parte exterior, para enfriarlos.-

El producto que sale de estos molinos es ya el cemento, que se almacena en grandes silos para ser luego envasado.-

Viz seca: Las materias primas se pasan por quebrantadoras, - trituradoras y se las seca en tambores rotatorios. Se las almacena, clasificándolas de acuerdo con su contenido en carbonato de calcio.-

Se las mezcla y muele, se las homogeneiza por diversos procedimientos, almacenándola en los silos de crudo, de donde se manda a

los hornos siguiendo un procedimiento semejante al caso anterior.-

Hornos: Los hornos rotatorios en el proceso por vía húmeda -
llegan a tener hasta 150 m de longitud, trabajando la primera parte
como secador. El diámetro interior varía entre 2 m y 3,30 m. En vía
seca son mucho más cortos, saliendo los gases a temperaturas de has-
ta 800°C, utilizándolos para la calefacción de calderas, para la -
producción de fuerza motriz.-

Antiguamente se usaron hornos estacionarios de diversos ti-
pos, pero a excepción del horno vertical de cuba, el empleo de to -
dos ellos se ha abandonado totalmente, y aún éste no es apropiado -
para producir cemento de alta calidad.-

Proceso Lepol: Es un perfeccionamiento efectuado por el Dr.
Lellep. La innovación consiste en la instalación de una parrilla mó-
vil en una cámara que precede al horno rotatorio. La mezcla del cru-
do se prepara en forma semejante al proceso por vía seca, pero an-
tes de llegar a la parrilla pasa por un tambor rotatorio dentro del
cual se humedece con una lluvia de agua, formándose nódulos o boli-
tas.-

Estos nódulos se depositan en la parrilla móvil que los -
transporta hasta el horno. Los gases calientes que salen del horno
pasan a través de dicha capa de nódulos, calentándolos.-

Al entrar el material y salir al horno hace que éste -
sea mucho más corto y el intercambio de calor producido en la parrí-
lla hace que los gases de chimenea salgan a menos de 200°C, lo que
redunda en una economía de combustible.-

CONSTITUCION DEL CEMENTO PORTLAND

Composición química.

El análisis químico de los diversos cementos pone de manifiesto que su composición varía entre límites más o menos estrechos (Lea y Desch - Química del cemento y del hormigón, 1941, pág. 138).

CaO	g % g	60 - 67
SiO ₂	" " "	17 - 25
Al ₂ O ₃	" " "	3 - 8
Fe ₂ O ₃	" " "	0,5 - 6
MgO	" " "	0,1 - 5,5
Na ₂ O + K ₂ O	" " "	0,6 - 1,3
SO ₃	" " "	1 - 3

Si consideramos tan sólo los cementos normales de fabricación nacional, su composición es aún mucho más uniforme, encontrándose disminuidos los límites máximos de MgO y SO₃ por las exigencias del Pliego de Condiciones en vigencia, y en ciertos casos sobrepasado el contenido en álcalis por el empleo de combustibles de origen vegetal.-

Enumeraremos los principales componentes del Cemento Portland:

Oxido de calcio (CaO): Proviene de la descomposición de los calcáreos que intervienen en la formación de la mezcla cruda.-

Anhídrido silíceo (SiO₂): Proviene principalmente de los materiales arcillosos, lo mismo que el óxido de aluminio y de hierro

Anhídrido sulfúrico (SO_3): Tiene su origen principalmente en el yeso (SO_4Ca , $2\text{H}_2\text{O}$) agregado para regular el fraguado.-

Oxido de magnesio (MgO): Proviene en su mayoría de la composición de calcáreos dolomíticos (CO_3Ca , CO_3Mg)-

Alcalis (K_2O y Na_2O): Encuéntrese en contenidos hasta del 2 por ciento; provienen de la mezcla cruda y del combustible empleado.

Oxidos de titanio (TiO_2) y de manganeso (Mn_2O_3): Se encuentran presentes en cantidades del orden de los centésimos o decimos por ciento.-

Anhídrido fosfórico (P_2O_5): que cuando se emplea como combustible carbón mineral o petróleo, tiene escasa importancia, pero que puede encontrarse hasta cantidades del 1 % al emplearse combustibles de origen vegetal.-

Constituyentes del cemento portland.

De acuerdo a la composición química sabemos que los componentes principales son el óxido de calcio (CaO), el anhídrido silíceo (SiO_2), el óxido de hierro (Fe_2O_3) y el óxido de aluminio (Al_2O_3), y que como componentes secundarios tenemos el óxido de magnesio (MgO), los óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O), el anhídrido sulfúrico (SO_3), los óxidos de manganeso (Mn_3O_4) y de titanio (TiO_2) y el anhídrido fosfórico (P_2O_5)-

Para poder prever qué procesos se formarán durante el proceso de clinkerización es necesario estudiar primeramente los que se pueden formar a partir de los componentes principales, que forman la mayor parte, para luego estudiar la forma en que se encuentran

los componentes secundarios.-

Para la notación de los diversos compuestos se utiliza una convención en que se representan abreviadamente los distintos óxidos por una sola letra en la siguiente forma:

CaO:	C
SiO ₂ :	S
Al ₂ O ₃ :	A
Fe ₂ O ₃ :	F

Sistemas binarios.

Sistema CaO - SiO₂: Del estudio de este sistema se deduce - la existencia de cuatro compuestos:

- 1º) CaO. SiO₂: CS
- 2º) 3CaO. 2SiO₂: C₃S₂
- 3º) 2CaO. SiO₂: C₂S
- 4º) 3CaO. SiO₂: C₃S

El CaO. SiO₂ existe en dos formas: la pseudo wollastonita o CaO. SiO₂^α estable entre 1150º y 1540º, y la wollastonita o CaO.SiO₂^β estable hasta 1150º. Ninguna de las dos formas se encuentra en el clinker.-

El 3CaO. 2SiO₂ funde a 1475º transformándose en 2CaO.SiO₂ y líquido. No se lo encuentra en el clinker.-

El 2CaO. SiO₂ se halla presente en el cemento y en las escorias. Funde a 2300º y existe en tres variedades:

El 2CaO. SiO₂^α estable por encima de 1420º; por debajo de esta temperatura se transforma en 2CaO. SiO₂^β. Se presenta en gra -

nos irregulares; puede ser monoclinico o triclinico; su peso específico es 3,27.-

El $2CaO.SiO_2^\beta$, estable entre 1420° y 675° , en que se transforma en la variedad γ , parece pertenecer al sistema ortorrómbico; su peso específico es 3,28.-

El $2CaO.SiO_2^\gamma$, estable por debajo de 675° , probablemente monoclinico; su peso específico es 2,974.-

Una masa de $2CaO.SiO_2$ obtenida por enfriamiento de un líquido de esa composición al principio es muy dura, pero a temperatura ambiente se agrieta y desintegra debido a su transformación en la variedad γ , de menor peso específico que las otras. Esta variedad no tiene propiedades hidráulicas; en cambio las α y β sí.-

El $3CaO.SiO_2$ es el elemento activo por excelencia del cemento y el constituyente de los "grappiers" de la cal. Es estable tan sólo entre 1250° y 1900° , transformándose fuera de esta zona en $2CaO.SiO_2$ y CaO .-

Sistema $CaO - Al_2O_3$.

Existen cuatro compuestos:

- 1) $3 CaO. Al_2O_3$
- 2) $5 CaO. 3 Al_2O_3$
- 3) $CaO. Al_2O_3$
- 4) $3 CaO. 5 Al_2O_3$

El $3 CaO. Al_2O_3$ funde a 1535° disociándose en CaO y líquido. Se encuentra en el cemento y pertenece al sistema cúbico.-

El $5 CaO. 3 Al_2O_3$ funde a 1455° . Pertenece al sistema cúbico.-

co. Se lo suele encontrar en los cementos normales y aluminosos. -

El $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ funde a 1600°. Pertenece probablemente al sistema monoclinico. Es uno de los principales constituyentes del cemento aluminoso.-

El $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ tiene una forma estable que funde a 1720°. Sistema posiblemente tetragonal. La forma inestable no tiene punto de fusión definido. Pertenece al sistema ortorrómbico o monoclinico.

Sistema $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Existen dos compuestos:

1º) $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

2º) $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

El $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ se disocia a 1216° para formar $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y líquido; cristaliza dando cristales oscuros, uniaxiales negativos.-

El $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ se disocia a 1436° en CaO y líquido; cristaliza dando cristales biaxiales positivos.-

No se los encuentra en el cemento portland normal; pueden encontrarse en cementos metalúrgicos y aluminosos.-

Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Se encuentran en la naturaleza tres variedades de silicato de aluminio anhídrido de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ que son: la silimanita, la andalucita y la cianita; además existe otro silicato de fórmula: $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; la mulita.-

En ningún tipo de cemento se encuentran estos silicatos, encontrándose en cambio en los materiales refractarios.-

Sistema ternario.

Sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. El estudio de este sistema es de capital importancia para un correcto conocimiento de la constitución del clinker, pues suman entre estos tres componentes más del 90 % de la composición total.-

Se pueden utilizar los diagramas de equilibrio en casos prácticos considerando como Al_2O_3 la suma de Al_2O_3 y Fe_2O_3 , lo que no es del todo aceptable pero permite su aplicación.-

El estudio de este sistema fué realizado por Rankin y Wright en un trabajo que es modelo en su género (G.A. Rankin y F.E. Wright. The ternary system $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Am. Journ. of Sci. 39 (1915) pág. 179), realizado en el Geophysical Laboratory. Carnegie Institution of Washington.-

En este diagrama ternario existen catorce zonas de solidificación o campos de fases primarias, separadas por treinta líneas divisorias, que a su vez se cortan de a tres en puntos invariantes caracterizados por una temperatura constante de solidificación. En algunos de estos puntos la solidificación es total; son los entecticos; en otros, la solidificación, después de haberse efectuado un tiempo a temperatura constante, continúa luego descendiendo; son los puntos de transición.-

En el diagrama de Rankin existen ocho puntos entecticos y trece puntos invariantes de transición. Los primeros se caracterizan por la convergencia de tres líneas de temperatura descendente (indicado por la flecha), mientras que en los segundos existe una línea divisoria en que la temperatura desciende al alejarse del punto.

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

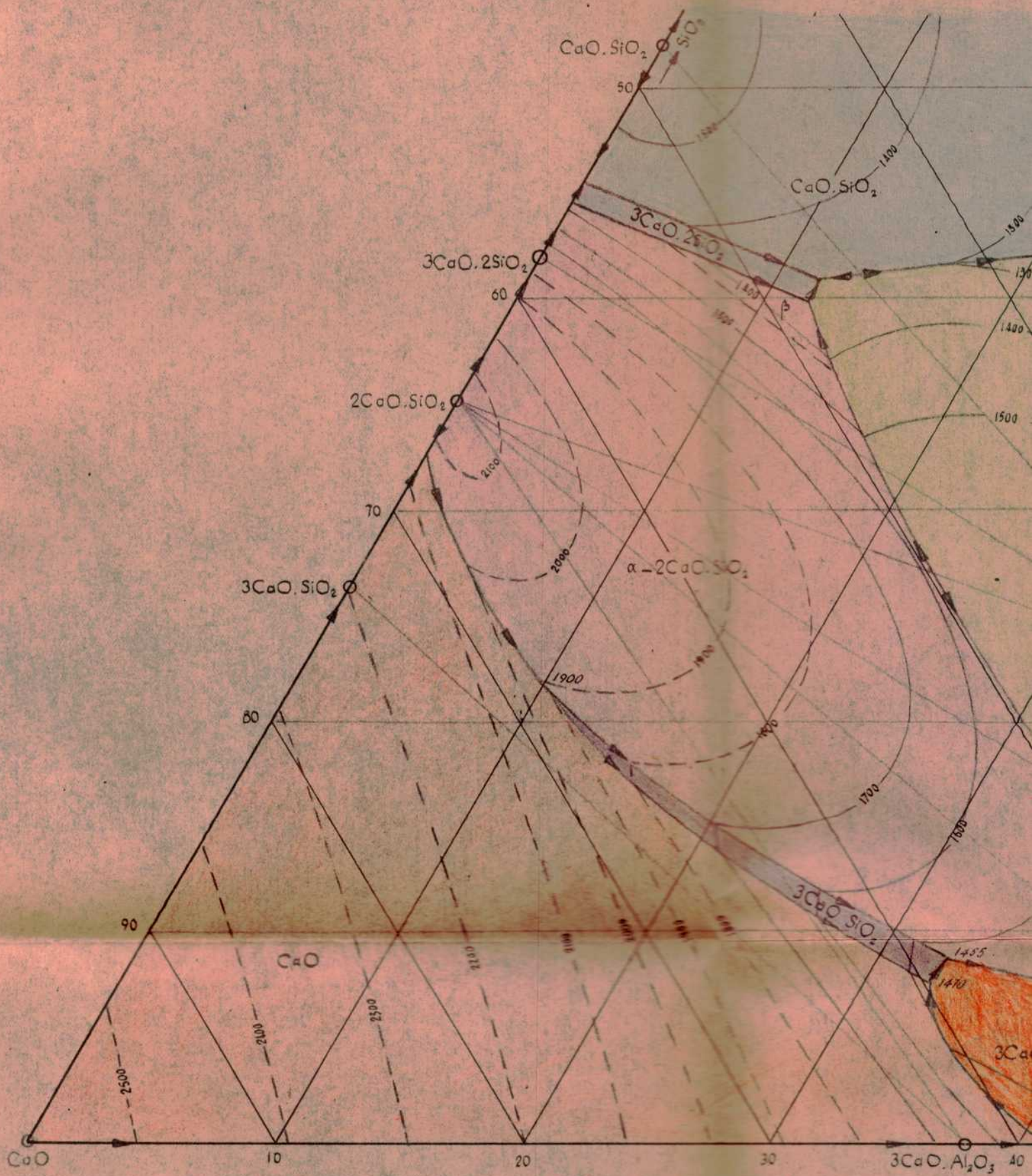
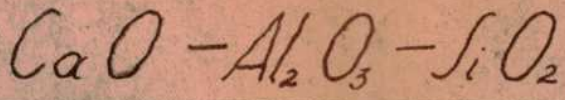


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO



Si la línea recta que une los puntos representativos de los constituyentes puros de dos zonas limítrofes corta a la línea divisoria, el punto de intersección es un máximo en la temperatura de la línea divisoria. A lo largo de una línea tal el sistema se comporta como binario.-

Si tenemos una mezcla ternaria fundida, al enfriarse comenzará a separarse la fase sólida correspondiente a la zona en que se encuentra la mezcla. Al disminuir la temperatura, a medida que se va separando la fase sólida, la composición de la fase líquida se irá desplazando a lo largo de la recta que une el punto que representa la fase sólida con el punto que representa la composición de la mezcla original hasta encontrar una línea divisoria, en que comienza a separarse una mezcla de las fases sólidas que la línea separa, y la composición del líquido varía de acuerdo al sentido de temperaturas descendentes de la línea divisoria.-

Al llegar a un punto eutéctico, aparece una tercera fase sólida, terminando la solidificación a temperatura constante.-

El gráfico representa tan sólo la porción del diagrama que interesa para el estudio del clinker.-

Sistema cuaternario.

Sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

El estudio de este sistema en la zona que corresponde a la composición del clinker del cemento portland fué realizado por Lea y Parker (Investigation on a portion of the quaternary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Philosophical Trans. Royal Soc. 1934, Serie

A, 234 (731), 1-41). La importancia de este estudio reside en que en el clinker estos cuatro componentes entran en un 95 % por lo menos.-

Se ha estudiado la zona limitada por los compuestos puros: CaO ; $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $5 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, en la que se encuentran todas las composiciones de los clinkers.-

Se han determinado los siguientes volúmenes de fase primaria: CaO ; $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$.-

Proceso de clinkerización.

El clinker del cemento portland es obtenido por calentamiento hasta fusión incipiente de una mezcla de materias primas que contienen: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y pequeñas cantidades de otros componentes.-

Durante el calentamiento se forma un 20 % a 30 % de líquido.-

Teniendo en cuenta los estudios de equilibrios entre estos compuestos, se llega a que para la composición del cemento portland es posible, al alcanzarse un estado de equilibrio, la presencia de C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF ; y más raramente: C_2S , C_3A , C_4AF y C_5A_3 de acuerdo a la composición inicial.-

De los componentes menores el MgO se encuentra libre como periclasa, o disuelto en fase vítrea en la que es soluble aproximadamente un 6 %.-

Respecto a los álcalis probablemente se encuentren en la si

guiente forma:

8 CaO. Na₂O. 3 Al₂O₃; 3 CaO. 2 Na₂O. 5 Al₂O₃; K₂O. Al₂O₃ y K₂O. CaO. SiO₂.-

Las reacciones que ocurren en el horno pueden resumirse en la siguiente forma de acuerdo a las temperaturas crecientes:

Hasta 600º:	Pérdida de agua libre y combinada a la arcilla.-
Hasta 400º:	Pérdida de CO ₂ del CO ₃ Mg.-
" 900º:	" " " " CO ₃ Ca.-
" 800º:	Formación de CaO. Al ₂ O ₃ y probablemente de CaO. Fe ₂ O ₃ .-
800º- 900º:	Formación de CaO. SiO ₂ .-
900º- 950º:	" " 5 CaO. 3 Al ₂ O ₃ .-
950º- 1200º:	" " 2 CaO. SiO ₂ .-
1200º- 1300º:	" " 3 CaO. Al ₂ O ₃ y probablemente de 4 CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃ .-
1260º:	Se inicia la formación de líquido.-
1260º- 1450º:	Formación del 3 CaO. SiO ₂ y desaparición progresiva del CaO libre.-

Durante el enfriamiento se van separando del líquido los diversos compuestos de acuerdo a la composición de la fase líquida, en la forma que se explicó al describir el sistema CaO. Al₂O₃. SiO₂. Si el enfriamiento es muy rápido el líquido pasa a formar la fase vítrea.-

Constituyentes del clinker.

En base a estudios microscópicos efectuados en muestras pulidas, por luz reflejada; en cortes delgados, por transparencia; en la separación de partículas en líquidos de distinta densidad, en examen por rayos X, se ha podido poner de manifiesto la existencia de los siguientes constituyentes:

Alita: $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Belita)
Felita): $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Celita: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Material isótropo: $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $5 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y vidrio.-

Constituyentes menores: CaO libre; MgO (periclasa); compuestos alcalinos.-

Bibliografía.

Para la redacción de este capítulo se han consultado las siguientes obras:

1. Le y Desh. La química del cemento y del hormigón-1941
2. Pascal. Traité de Chimie universale. Tomo 7, pág. 499-549.-
3. Dahl. Phase composition of cement clinke. Rock Products
 Septiembre, 1938, pág. 48 - 50
 Octubre, " " 46 - 48
 Noviembre, " " 42 - 44
 Diciembre, " " 44 - 47
 Enero, 1939 " 68 - 70
 Febrero, " " 46 - 49
 Abril, " " 50 - 53
4. Engineering Materials. A.H. White (1939), pág. 388-398
5. Cements, limes and plasters. Echel (1928).-
6. Constituição Química do Cimento Portland. Ary H. Torres 1941.-
7. A.S.T.M. Standards, 1930, II, pág. 25.-
8. A.S.T.M. Standards, 1939, II, pág. 1.-
9. A.S.T.M. Standards, 1941, pág. II, pág. 1.-
10. A.S.T.M. Standards, 1942, Parte II, pág. 1.-
11. British Standards Specifications, N° 12, 1940.-
12. Pliego de Condiciones para la provisión y recibo de cemento portland (1931).-
13. Dumesnil. Rev.Mat.Const.et Trav.Publ. 360, 161-3(1939)

OXIDO DE CALCIO LIBRE EN EL CLINKER

SU ORIGEN, E INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES

DEL CEMENTO PORTLAND

Al describir la fabricación del cemento se dijo, que una de las primeras reacciones que se producía, era la descomposición del CaCO_3 en CaO y CO_2 , y que el CaO así formado reaccionaba con los demás óxidos y anhídridos presentes para formar los distintos compuestos de calcio que intervienen como constituyentes del clinker. Se comprende entonces que la posibilidad de existencia y la cantidad de CaO sin combinar dependerán de la composición de la mezcla cruda, y de la facilidad que tenga el CaO formado para combinarse con los demás componentes, que a su vez se halla condicionada por el tamaño de los gránulos a que se ha molido la materia prima, de la mezcla y de la homogeneización de la misma; y de la temperatura y tiempo que se encuentre en el horno.

Veamos pues separadamente cada una de estas causas:

Composición química:

El problema concreto es el de establecer que composición química se le debe dar a la mezcla cruda para obtener un clinker que produzca luego un cemento con buenas propiedades hidráulicas, o dicho en otra forma y teniendo en cuenta el carácter netamente

hidráulico de los silicatos y aluminatos ricos en calcio (en especial el 3 CaO, SiO y el 3 CaO. Al₂ O₃) cuál es el mayor contenido en CaO que se puede dar a la mezcla para luego llegar a obtener un buen cemento (de bajo contenido en CaO)?

Los estudios entre la relación de los distintos componentes en los aglomerantes hidráulicos en general, fueron iniciados en 1812 por Vicat, y sus investigaciones se prolongaron hasta su muerte acaecida en 1861.-

Según Feret "El rigor de los métodos, la exactitud de sus observaciones, la extensión considerable que él daba a sus investigaciones, la importancia capital de sus descubrimientos, han hecho que se lo considere el verdadero creador de la industria de las cales hidráulicas y cementos".

Según Vicat la propiedad que poseen ciertas cales de endurecerse bajo el agua se debe a la presencia de arcilla en los calcáreos usados como materia prima y que para obtener "cales hidráulicas" nombre que él da a estos aglomerantes, hasta someter a la cocción mezclas de arcilla y carbonato de calcio.

El valor hidráulico del material depende de la relación entre los porcentajes de SiO₂+Al₂O₃ y el de CaO.

A esta relación debida a Vicat se le denomina índice de hidráulicidad.

$$I = \frac{\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3}{\% \text{ CaO}}$$

Fórmulas de Le Chatelier:

Se debe a Le Chatelier la base científica del estudio de

los aglomerantes hidráulicos. Es verdaderamente maravillosa la claridad de los conceptos que estableció, sobre todo teniendo en cuenta lo limitado de los recursos de que disponía para su investigación.

Antes de los estudios de Le Chatelier, se admitía que durante la formación de cales hidráulicas y cementos, produciéndose combinaciones del óxido de calcio con el anhídrido silícico y probablemente con el óxido de aluminio que tenían la propiedad de endurecerse en contacto con el agua, sin conocerse la naturaleza de tales combinaciones, ni la acción del agua sobre ellas.

Le Chatelier consigue distinguir con el microscopio polarizante los distintos constituyentes del clinker y llega a sintetizar a algunos de ellos.

Además del $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ admitía la formación del $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y la ausencia del CaO libre en un buen cemento.

Al Fe_2O_3 le asignaba igual valor que al Al_2O_3 y al de magnesio lo equiparaba con el de calcio.

En base a estos estudios fija el límite máximo de CaO (en equivalentes moleculares) admitiendo que una buena mezcla debería dar 3 CaO , SiO_2 y $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y que un exceso de CaO produciría CaO libre, elemento nocivo para el aglomerante.

$$\text{CaO Max.} = 3 (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

o en peso

$$\% \text{ CaO max:} = 2,8\% \text{ SiO}_2 + 1,64\% \text{ Al}_2\text{O}_3$$

No tiene en cuenta al óxido férrico pues considera que el ferrito de calcio como un compuesto nocivo, por lo que no hay que

proveer CaO para su formación.

Disminuyendo el contenido en CaO, disminuiría el porcentaje de $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

En base a tales consideraciones fija el límite mínimo en CaO:

$$\text{CaO min.} = 3 (\text{SiO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)) .$$

Módulo hidráulico de Michaelis:

Se diferencia del índice de Vicat en que es la inversa de aquel y además hace intervenir el óxido férrico.

$$M = \frac{\% \text{ CaO}}{\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

El pliego de Condiciones para la provisión y recibo de cemento portland destinado a obras nacionales (1931) actualmente en vigencia, establece un valor mínimo de 1,7 para este nódulo.-

Los alemanes adopta también el valor mínimo de 1,7 (Deutsche Cement normen 1932-Betonkaleuder 1940 pag.448).

En las normas suizas se establece como límites para los cementos normales de 1,84 a 2,22 y para los de alta resistencia inicial de 2,14 a 2,27.

Módulo hidráulico de la B.S.S.

En las British Standard Specifications for Portland Cement del 1931, se definía como módulo hidráulico, la relación en equivalentes moleculares, entre CaO y SiO_2 más Al_2O_3 :

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

o en base a los porcentajes:

$$\frac{\% \text{ CaO}}{56}$$

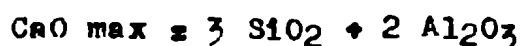
$$\frac{\% \text{ SiO}_2}{60} + \frac{\% \text{ Al}_2\text{O}_3}{102}$$

Para este módulo (restando el CaO el que se encuentra como CaSO_4). Se establece como mínimo de 2 y un máximo de 3.-

Fórmulas de Newberry:

S.B.Newberry y N.B.Newberry encaran el problema empíricamente para la determinación del límite superior de CaO, haciendo ensayos de constancia de volumen, con cementos obtenidos con diversas proporciones de CaO, SiO_2 y Al_2O_3 .

De esos ensayos (1897) llegan a la siguiente fórmula en equivalentes moleculares:



o en porcentajes:

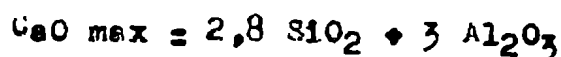
$$\% \text{ CaO max} = 2,8\% \text{ SiO}_2 + 1,1\% \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Por seguridad, para estar a cubierto de un exceso de CaO, aconsejan la siguiente fórmula para ser usada en la práctica:

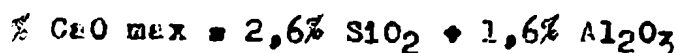
$$\% \text{ CaO} = 2,7\% \text{ SiO}_2 + 1\% \text{ Al}_2\text{O}_3$$

En 1916 S.B.Newberry, en base a los estudios efectuados por Rankin en el sistema ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y dada la existencia de 3 CaO, Al_2O_3 , modifica su fórmula llegando en consecuencia a ser igual a la de Le Chatelier sin tener en cuenta el MgO.- Pero teniendo en cuenta las condiciones en que se realiza la fabricación, habría peligro de que con ese contenido en CaO, quedase demasiado CaO sin combinar, por lo que entonces establece la hipótesis de que 4/5

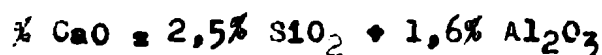
de los silicatos tienen la constitución de $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y $1/5$ forman $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, por lo que adopta la fórmula:



o expresado en porcentajes:



Pero teniendo en cuenta imperfecciones motivadas por una deficiente homogeneización y moliendo (que ocurren en la práctica) aconseja aplicar la siguiente fórmula:



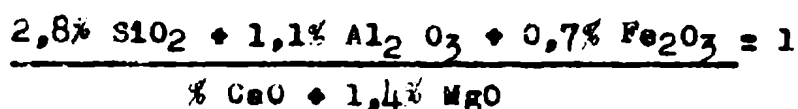
Fórmula de Kekel:

Kekel modifica la primera fórmula de Newberry, haciendo intervenir al Fe_2O_3 en forma equivalente al Al_2O_3 y el MgO al CaO .

Expresado en equivalentes moleculares:



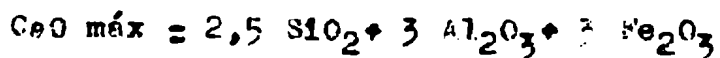
o expresado en porcentajes:



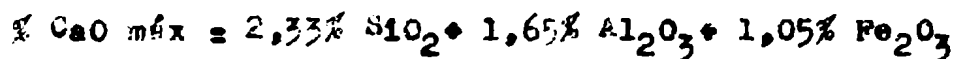
A esta relación se le llama Índice de cementación, y para el cemento portland debe ser ligeramente superior a 1.

Fórmula de Hendrickx:

J. Hendrickx (1922), admite que el SiO_2 se halla combinado al CaO formando un compuesto hipotético de fórmula $2,5 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, intermedio entre el $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y el $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, y que el Fe_2O_3 y el Al_2O_3 se hallan como: $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $3 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ llegando así para el CaO máximo:

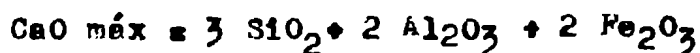


o expresado en porcentajes:

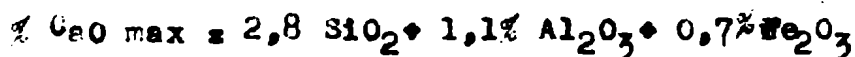


Fórmula de Kuchl:

H. Kuchl (1929) admite la formación de 3 CaO. SiO₂, 2 CaO. Al₂O₃ y 2 CaO. Fe₂O₃ y llega a:



o expresado en porcentajes:

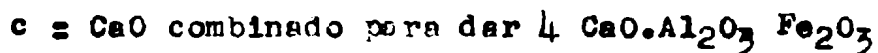


Fórmula de Guttman y Gille:

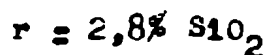
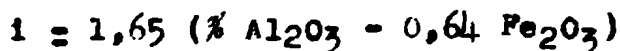
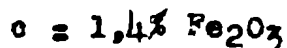
Admiten la formación de 3 CaO.SiO₂, 3 CaO.Al₂O₃ y 4 CaO. Fe₂O₃. Al₂O₃ y llegan a:



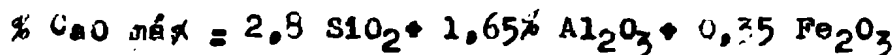
donde:



siendo:



Resulta:



Fórmula de Lea y Parker (1935):

Parten de los estudios realizados en el sistema cuaternario $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, de modo que a la temperatura de clinkerización no se separe CaO . Llegan a la siguiente expresión:

$$\% \text{CaO max} = 2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

que indica el máximo contenido en CaO que puede contener una mezcla de $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ sin que aparezca CaO libre a la temperatura de clinkerización.-

Se ha pasado revista a las fórmulas que relacionen entre sí a los diversos componentes y que expresen el contenido máximo de CaO que puede existir combinado.

Recordemos que fuera de la temperatura de clinkerización, continúan produciéndose modificaciones en el clinker, es así, que siendo el $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ establece entre 1250° y 1900° y fuera de esas temperaturas se descompone en $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y CaO , se comprende que si no se efectúa un rápido enfriamiento del clinker, algo de $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ se irá descomponiendo. G.A. Ashkenase (Cement and Cement Manufacture 5, 93-6, (1932)) ha llegado a hacer liberar CaO , hasta obtener 12% de CaO libre por calentamiento del clinker a 1000° durante 110 horas, siendo esta transformación acelerada por el CaSO_4 .

D. Steiner y B. Bartos (Tonind Stg. 56 (1932) 944-5) efectúan ensayos a 1050° y encuentran que además del CaSO_4 actúan como catalizadores del CaCl_2 , BaSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y BaSO_4 , no teniendo influencia el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ni el MnSO_4 .-

G.E. Bessey (Cement and Cement Manufacture 5 (1932) 233-5) estudia la descomposición del $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, a diversas temperaturas, llegando a la conclusión de que se puede producir aunque muy lenta-

mente a temperaturas inferiores a los 700° pero tan solo con una velocidad observable, a 1050°; pero esta transformación puede ser observada desde los 600° cuando se encuentra en presencia de los catalizadores ya citados.

Estas son pues las causas de la presencia de CaO libre, debidas a la composición química o a transformaciones (aunque de poca importancia) del $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Deficiencias en la Homogeneización de la mezcla cruda:

Es comprensible, que puede la mezcla en conjunto estar bien dosificada, vale decir que su contenido en CaO no sobrepase el límite superior, calculado en base por ejemplo a la fórmula de Lea y Parker, pero que por un deficiente mezclado se encuentren porciones con un contenido superior.

La molienda del crudo tiene importancia, pues se realizará tanto más pronto la reacción cuanto más íntimo sea el contacto de las sustancias reaccionantes, por lo que una molienda deficiente favorecería la formación del CaO libre.

En estos conceptos se basan principalmente los defensores del proceso por vía húmeda, en la que la mezcla cruda se puede homogeneizar más perfectamente, aunque esto no quiere decir que no se puedan obtener buenos cementos por el proceso por vía seca.

Cocción deficiente:

Si la cocción no se ha efectuado a temperatura suficientemente elevada, o durante un tiempo demasiado breve, para que se haya completado la combinación del CaO para formar los silicatos y a-

luminatos, parte de este CaO permanece libre.

La temperatura a que se debe clinkerizar está condicionada por la composición de la mezcla cruda, pues de esta depende la cantidad de líquido que se forma a cada temperatura, lo que está relacionado con la facilidad con que el CaO reaccionará con los demás componentes.

En resumen, las causas que motivan la presencia de CaO libre en el clinker son las siguientes:

- 1ª)- Una deficiente composición química de la mezcla cruda, que motiva un exceso de CaO para combinarse con los demás componentes.
- 2ª)- Una molienda y mezcla insuficiente de la materia prima.
- 3ª)- Una cocción defectuosa.

EFFECTO DEL CAO LIBRE EN LAS CALIDADES TECNICAS DEL CEMENTO

En 1896 Michaelis atribuye a la presencia de CaO sin combinar la deficiente resistencia de los hormigones obtenidos a partir de esos cementos, a la acción del agua de mar. Esta opinión motivó que los fabricantes alemanes de cementos efectuasen una serie de experiencias que dieron como resultado la demostración de la falsedad de la opinión de Michaelis.

Se han realizado gran número de investigaciones en lo concerniente a la constancia de volumen y variación de la resis-

tencia a la tracción, con relación al contenido en CaO libre que contiene el cemento.

Para poner de manifiesto la falta de constancia de volumen se utiliza la prueba de las galletas (ver Pliego de Condiciones), el aparato de Le Chatelier o la prueba del cicloclavo (A.S.T.M. Standards 1942. Parte II pag.1077); este último ensayo tiene la ventaja de dar valores cuantitativos de la variación de longitud de una probeta de sección rectangular sometida a la acción del vapor de agua a 21 atmósferas de presión.

Así O.Goffin y G.Mussgnug (Zement 21 (1932) 145-8, 178-80) llegan a la conclusión de que la expansión es debida a la presencia de CaO libre. A partir de 1,5% afecta las resistencias, principalmente a la tracción.

G.K.Bessey (J. Soc. Chem.Ind. 52,219-22 (1933)) establece que con cantidades superiores al 2% de CaO libre se presenta falta de constancia de volumen; en especial llama la atención de la necesidad de distinguir entre CaO y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentes, opinión que es mantenida por Platzmann (Zement 643-4 (1933)).

H.Maito (Concrete 46 (1938) 232-4) establece como límite máximo para el CaO libre en clinkers de los que se pueden obtener buenos cementos, 1,2%.

En resumen, la presencia de CaO libre en el clinker hace que el cemento con el preparado sea defectuoso en lo que respecta a constancia de volumen y resistencias.

Veamos ahora como interpretar estos hechos a la luz de los conocimientos que tenemos sobre constitución del clinker.

En la base a ellos y bajo la premisa de que todas las propiedades del cemento son funciones de su composición de fase, de la presencia de los distintos constituyentes y del estado físico en que se encuentre, vale decir de la superficie específica que posea; Bogue estudia en particular el problema de constancia de volumen - (Effects of Phase Composition on Volumen Stability of Portland Cements. Port.Cem.Ass.Fellowship. Washington. Dec.1940).

Bogue realiza su estudio efectuando un gran número de ensayos con clinkers preparados, de composición química variada y sometidos a distinto tratamiento térmico para poder investigar así la influencia de la variación de la fase vítrea y estructura cristalina.

Las variables en los constituyentes estudiados son: 3 CaO. SiO₂; 2 CaO. SiO₂; 3CaO.Al₂O₃; 4 CaO. Al₂O₃; MgO y CaO libre; además del porcentaje de fase vítrea. Se molieron todos los clinkers (con igual agregado de Ca SO₄. 2H₂O) hasta obtener la misma superficie específica.

Respecto al CaO libre se llega a que, con el contenido en CaO libre aumentan las expansiones a corto plazo. La presencia de Ca (OH)₂ no produce tal efecto.

Sometiendo las probetas a la acción del vapor de agua a presión atmosférica, la mayor parte del CaO libre se hidrata aumentando por lo tanto la probeta de volumen. Si se la somete a la acción del vapor a presión (ensayo del autoclave) también se hidrata el MgO, que es el causante de las expansiones a largo plazo.

En base a esta propiedad se puede efectuar una determina-

ción indirecta del CaO libre y MgO libre (periclasa) presentes.

Para comprender este aumento de volumen baste recordar que:

	CaO	Ca(OH) ₂
Peso específico	3,18	2,34
Peso molecular	56	74
Volumen molecular	17,6	31,6

por lo que un volumen de CaO producirá al hidratarse aproximadamente 1,8 volúmenes de Ca(OH)₂.

Respecto a la disminución de las resistencias se comprende que si esa hidratación se produce durante el proceso de fraguado y endurecimiento, su efecto sobre las resistencias será notable, pudiendo llegar como caso extremo a la desintegración del mortero u hormigón.

Estos defectos se pueden corregir aunque sea en parte, por un almacenamiento del cemento, que hace que se vaya hidratando el CaO y se transforme en Ca(OH)₂ el cual no es perjudicial.

Se puede mejorar también por una buena molienda del clinker, pues al disminuir el tamaño de las partículas de CaO, es más fácil su hidratación, pudiéndose efectuar ya en parte durante el proceso de molienda, que al elevar la temperatura, hace que pierda agua el CaSO₄ · 2H₂O agregado, que se combina con el CaO libre.

Por otra parte al aumentar la velocidad de hidratación por una conveniente molienda, puede ésta efectuarse en gran parte durante el amasado, antes de que comience el fraguado.

Por otra parte, la presencia de CaO libre en cantidades ele-

vadas, afecta también la composición potencial del clinker, pues disminuye el CaO combinado, disminuyendo por lo tanto el $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Siendo 228.30 el peso molecular del $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, y el del CaO 56.08, resulta que al quedar 1% de CaO sin combinar, le corresponde una disminución de 4,07% de $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, que es el constituyente hidráulico por excelencia.-

Importancia de la determinación de CaO libre:

En el control del proceso de fabricación, la valoración de CaO libre en el clinker, es de singular importancia como criterio para juzgar la combinación del CaO; vale decir la marcha de la clinkerización.

La sola determinación del residuo insoluble según Gaffin y Kussnug (Zement 21 (1932) 145-8; 178-80) no es suficiente, pues sólo indica que los materiales arcillosos han entrado en reacción con el CaO proveniente de la descomposición de los calcáreos, pero sabemos que la formación de aluminatos y ferritos ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ya se produce a 800° y que para la formación del $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ es necesario llegar a temperaturas muy superiores, desde 1260° hasta 1450° .

En los laboratorios de control, la importancia reside en que la determinación del CaO libre, se puede tomar como un criterio de calidad, por los efectos que su presencia cause.

Variación del contenido de CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en cementos almacenados:

Se conoce desde hace tiempo que un cemento defectuoso ,

por presencia excesiva de CaO, mejora su calidad por estacionamiento durante algunos meses; esto se debe a que el CaO se transforma -- en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Woguel (Effects of phase composition on volume stability of Portland Cement 1940) observó que la cantidad de la O libre en cementos almacenados es algunas veces menor que la de los cementos frescos, especialmente en los de alto contenido en CaO libre. Estas reducciones se pueden explicar admitiendo que el CaO se convierte en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y una pequeña cantidad en CaCO_3 .

Ya A.C. Revbling y F.D. Reyes (Orig. Com. 8^a Int. Cong. of Appl. Chem. 1912 Vol. V pag. 91-116) habían comprobado, empleando para una determinación aproximada el ensayo microscópico de White, que la aereación tiende a transformar completamente las superficies de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en CaCO_3 , que la penetración del aire en la masa de cemento molido está limitada a una capa delgada y que al ser aereado un cemento en capas delgadas, la transformación a carbonato es tan rápida como la aereación. La aereación tiende a cubrir las partículas del material molido con una capa de CaCO_3 , por lo que puede permanecer en el interior CaO libre.

Con el objeto de verificar la posible hidratación de los cementos, con liberación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por hidrólisis del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ y del $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, se utilizó una muestra de clinker, de bajo contenido en CaO libre (para que se notase más fácilmente la aparición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) finamente pulverizado. Se determinó CaO libre por el método del fenol sobre una muestra guardada en fresco

herméticamente cerrado, otra expuesta al aire atmosférico y sobre una tercera guardada en atmósfera húmeda y privada de CO_2 .

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Analizado 19-IV- 1943			Analizado 8-VI- 1943		
	1a.Det.	2a.Det.	Prom.	1a.Det.	2a.Det.	Prom.
Clinker guardado en frasco cerrado	0,10	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11
Clinker al aire desde 17-IV-1943	0,05	0,04	0,05	0,09	0,08	0,09
Clinker al aire húmedo libre de CO_2 - desde 20-IV-1943...	-	-	-	0.29	0.27	0. 8

Se observa, como era de prever, que las muestras guardadas en frascos herméticamente cerrados, no variaban su contenido; que en las muestras expuesta al aire, había poca variación; y que en la muestra conservada en atmósfera húmeda, privada de CO_2 , había aumento.

Por lo tanto, la variación del contenido de CaO o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depende de las condiciones de almacenamiento, está influenciado - por la superficie específica del material, como así también por la superficie libre puesta en contacto con la atmósfera.

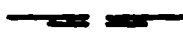
Se suspendieron estos ensayos, pensando realizarlos en condiciones más controlables, utilizando un aparato aerador consistente en un tubo con una placa porosa a través de la cual se inyecta el aire que remueve continuamente el cemento contenido en el tubo. Purificando el aire empleado, privándolo de agua o CO_2 , o bien inyectando

aire con CO_2 o saturado de agua, se puede estudiar en diversas condiciones el "envejecimiento" de los cementos almacenados, en una forma relativamente rápida y sencilla.

Bibliografía:

Además de la citada se ha consultado:

- 1) Constitución química de Cimento Portland. Ary Torres 1941.
- 2) Química del Cemento y del Hormigón. Lea y Desh. 1941.
- 3) Influence de la chaux libre sur le ciment portland. Rev. Mat. Const. et Trav. Publ. N° 243 (1929) pag. 444-448.-
- 4) La expansión del cemento portland. Balaguer de Pallezá. Cemento (Barcelona) X (1944) N° 120 pag. 51-57.-
- 5) Rodt Zement, 23, 603-9, (1934).



INVESTIGACION CUALITATIVA DE CaO LIBRE EN CEMENTOS

Tiene por objeto poner de manifiesto la presencia de CaO y dar una aproximada apreciación del mismo en forma rápida y sencilla.-

Basados en la reacción entre el CaO y el $HgCl_2$; Tananaeff y Kullberg (Z. anal. Chem, 88, 179-83 (1932)) proponen un método en el cual, según el color que tome una mezcla de cemento y $HgCl_2$ ligeramente humedecida con alcohol etílico y dejada estar al calor suave, permite apreciar el contenido en CaO libre de la muestra; se trata en particular este procedimiento al estudiar la técnica de Tananaeff.-

Método de White.

Un método antiguo que ha reportado grandes servicios en la investigación de la constitución del clinker, es el debido a White (I. and Eng. Chem, 1 (1905) 5-11). Se basa en la formación de fenolato de calcio y su observación en el microscopio polarizante.-

El reactivo propuesto por White es una solución de 5 g de fenol en 5 ml de nitrobenzeno a la que se añaden 2 gotas de agua.

Para efectuar el ensayo se coloca sobre un porta objetos algunos miligramos de cemento o clinker finamente pulverizado, se agrega una gota de reactivo de White, se tapa con un cobre objeto comprimiendo ligeramente.-

Se examina la preparación en microscopio polarizante, mi

coles cruzados, usando un objetivo de 16 mm, o aún más potente.-

Si existen cantidades apreciables de CaO libre, a los pocos minutos se observan unas largas agujas de alta birrefringencia, que al principio irradian de las pequeñas partículas en que se encuentra el CaO libre y que progresivamente se van espaciando por toda la preparación. Aunque los cristales de fenato de calcio crecen rápidamente cuando hay mucho CaO libre, debe prolongarse la observación durante una hora para poder poner de manifiesto pequeñas cantidades de CaO.-

El ensayo es muy sensible y permite la observación de cantidades del orden de 0,1 % de CaO libre en un cemento.-

Después de largo rato el reactivo comienza a atacar también a otros constituyentes, pero tal acción es tan lenta que no afecta al ensayo descripto.-

Se puede tener una idea aproximada de la cantidad de CaO libre presente, por el número relativo de cristales formados y por la rapidez de su formación.-

Ensayos efectuados. Para conocer los cristales de fenato de calcio se practicó la técnica descripta empleando una pequeña porción de CaO finamente pulverizado.-

En diversos ensayos se notó que la aparición de cristales es favorecida por una ligera compresión del cubre.-

Son de forma alargada, presentándose aislados o en manojos de agujas largas.-

Observados en microscopio polarizante a nicoles cruzados,

presentan un hermoso aspecto, resultando sobre un fondo oscuro el conjunto de los cristales ya aislados o entrelazados en asociaciones irregulares.-

Extinción recta.-

Tamaño de 0,02 a 0,08 mm de longitud.-

Una vez conocidas las características de los cristales se repitieron los ensayos con cemento portland; observado a microscopio cruzados, después de unos treinta minutos, se notó la presencia de las pequeñas agujas brillantes.-

Si bien en el cemento existen, entre sus constituyentes, cristales birrefringentes, no es posible confundirse, pues la forma de los contornos es en ellos irregular, no predominando ninguna dimensión; en cambio los del fenato son cristales en forma de agujas, predominando por lo tanto una de las dimensiones.-

En resumen, este ensayo permite, con cierta práctica, poner de manifiesto y en forma aproximada el contenido de CaO libre en el cemento.-

Modificación de Farland y Hadley.

Estudiando la posibilidad de mejorar la técnica propuesta por White, D. Mc. Farland y H.F. Hadley (Orig. Com. Eighth Int. Cong. of App. Chem, 1912, Vol. V, pág. 83-90) ensayaron diversos homólogos del fenol, estudiando los compuestos que forma con los óxidos de calcio y la solubilidad de los mismos en diversos solventes.-

Estudiaron en particular la reacción con el α naftol, β naftol

tol, orto-etil fenol, cativ: grol, timol, 1-3-4 xilenol, orto-cresol, para cresol y para nitro cresol, llegando a la conclusión de que los que más fácilmente reaccionaban con el CaO eran el β naftol y el para cresol, reaccionando ambos más fácilmente que el fenol.-

La sal de calcio del para cresol es poco soluble en alcohol etílico, metílico, éter, sulfuro de carbono, acetona y ligrofina.-

En base a los estudios realizados, prueban investigar la presencia de CaO libre empleando para cresol y usando diversos disolventes.-

Como consecuencia de estas investigaciones proponen modificar la técnica de White, empleando el siguiente reactivo: 1 ml de para cresol, 3 ml de alcohol absoluto y 4 gotas de agua.-

Esta modificación aumenta la sensibilidad del ensayo y - permite identificar los cristales formados aún sin auxilio del microscopio polarizante, pues son coloreados y se los puede distinguir con un microscopio común.-

Ensayos efectuados. En forma semejante a lo efectuado con el reactivo de White, se ensayó esta modificación, pero sin constatarse las ventajas indicadas por los autores.-

Técnica metalográfica para la identificación del CaO libro en el clinker. La aplicación de la técnica metalográfica al estudio de la estructura del clinker ha reportado ya gran

des beneficios.-

En resumen consiste en obtener una superficie pulida y atacarla con diversos reactivos para poner de manifiesto los diferentes constituyentes.-

En ensayos efectuados siguiendo la técnica y reactivos indicados por Travasol (Cemento Armato, 32, Nº 2, 13-24, 1935) hemos practicado este método para la identificación de los constituyentes mayores.-

Como reactivo para identificar el CaO libre en el clinker se utiliza una mezcla de una parte de agua y tres partes de alcohol de 95%. Se la hace actuar durante 60 segundos lavándose posteriormente con alcohol. Al observarse por reflexión en el microscopio metalográfico, el CaO libre se presenta como superficies ligeramente oscuras (Insley, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 17 (1936), 353-61 (Res. paper Nº 917).-

Se observa el CaO libre como gránulos redondeados, comúnmente formando inclusiones en los silicatos. Se los puede encontrar también aislados, o como concentraciones, asociados a grupos de cristales de silicato tricálcico, debiéndose quizás a una mala homogeneización del crudo.-

Esta técnica se emplea con carácter cuantitativo, utilizando platina integradora.-

BREVE RESEÑA SOBRE LOS MÉTODOS PROPUESTOS PARA LA

DETERMINACION CUANTITATIVA DE CaO LIBRE EN CE-

MENTOS

Dada la importancia tanto teórica (en el estudio de la -- constitución del clinker) como práctica (en el control de fabricación) que tiene el conocimiento del contenido en CaO libre de un clinker o cemento, es que se han propuesto y ensayado gran número de métodos para su valoración.

Se basan principalmente en la disolución del CaO por un reactivo que no ataque los demás compuestos ricos en CaO que contiene el cemento y posterior valoración del CaO disuelto o de otro compuesto que en la reacción utilizada se halle en una relación conocida con aquel.

Dentro de los métodos basados en la disolución del CaO en compuestos orgánicos anhidros, los más importantes son los del fenol, glicerina y glicol que serán descritos en detalle más adelante.

Revisemos ahora los métodos que debido a su falta de precisión han dejado de usarse:

Por ejemplo: por tratamiento con agua se disuelve más rápidamente el CaO libre que el combinado como silicatos o aluminatos, por lo que valorando alcalimétricamente la solución formada

se obtiene un valor sino exacto, por lo menos que sirve, estableciendo las condiciones operatorias, como valor comparativo. Basados en este hecho han propuesto varios métodos. Berthier (Ann. de la Soc. Chim. 1823, 3a. Serie t, 22, p. 63 citado Rodt Zement 23 (1924) 608-9) y E.H. Keiser y S.W. Ferder (Jour. Am. Chem. Soc. 31 (1903) 153-72).

Esta disolución se ha facilitado también empleando soluciones acuosas de azúcares, la que fué estudiada y empleada durante mucho tiempo hasta que no se generalizó el método de la glicerina es así que existen muchos trabajos al respecto: (Heldt, Journ. f. prakt. Chem. 94 (120) 1865; Levoir, Rec. trav. Chim 5 (1886) 59; Zulkowski, Tonind Ztg 22 (1898) 318; Rebussat, Tonind Ztg 23 (1899) 782; Martin, Nov. sci 13 (1923) 173; Leduc, Intern. Assoc. Testing Materials 1901, 3; Michaelis, Tonind Ztg. 25 (1901) 853 citados por Rodt Zement y Konrad Rev. de Mat de Const. et Trav. Publ. 262 (1931) pag. 267).

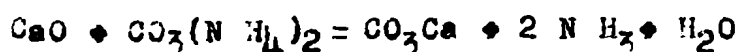
Rivot (Ann. Mines 1856, 5a. serie, t. 9 p. 505 citado por Rodt) llama la atención sobre el hecho de que las soluciones azucaradas atacan también otras combinaciones del cemento. Wiepschlag (Zement 17 (1928) 1906) demostró que el CaO libre determinado por estos métodos aumenta con la cantidad de agua empleada y con el tiempo en que el cemento permanece en contacto con la solución azucarada y Radeker (Tesis, Breslou 1925 citado por Rodt) determina que ese aumento puede llegar al 50% prolongando el tiempo de 0,5 a 3 horas.

Inffereff (Tonind Ztg. 25 (1908) 280 citado por Rodt) demostró que los silicatos y aluminatos de calcio ceden abundante CaO a las soluciones azucaradas por lo que el método es inadecuado.

Se ha determinado CaO sin combinar haciéndole entrar en combinación con un gas, se han ensayado con tal fin el SH₂ y el CO₂.

H. Blome (Metallurgie 7 (1910) 698 citado Zement Literatur F. Becke 1927) ensayó la determinación de CaO sin combinar en escorias Thomas con S H₂; para ello colocó la sustancia en una navetilla calentándola en un tubo de vidrio infusible, hasta 700-800° e hizo pasar durante 3 horas SH₂ seco, desalojando luego el exceso de SH₂ con H₂ hasta que el tubo estuviese frío, para evitar que se separase azufre, se descomponen sulfuros. Demostró además que no se atacan el 2 CaO.SiO₂; CaO.SiO₂; 3 CaO.P₂O₅ ni el 4 CaO.P₂O₅.

La fijación de CO₂ por el CaO fué ensayada por Passow (Zement 12 (1923) 87-89 y 98-97 citado por Rodt y Zement Literatur pag. 768) basándose en la siguiente ecuación:



para ello mezcla el cemento con CO₂ (NH₄)₂ y lo calienta a 300° determinando el aumento de CO₂. Hellwig (Zement 12 (1928) 245) rechaza este método pues comprueba que también es atacado el 3 CaO.Al₂O₃.

Se ha propuesto dosar el CaO sin combinar empleando ácidos orgánicos. Felippi (Tonind Ztg. 34 (1910) 1318 citado por Rodt) emplea ácidos alifáticos fuertemente bromados, y White (Ind. Eng. Chem. 1 (1909) 5) ácido oleico, pero todos estos métodos dan resultados elevados.-

Hart (Tonind, Ztg 23 (1899) 658 citado por Rodt) emplea solución alcohólica de I₂ pero Michaelis (Tonind, Ztg. 24 (1900) 860-61 citado Zement Literatur pag. 727) comprobó que sólo sirve para no-

ner de disminuir la presencia de una cierta cantidad de CaO combinado en forma menos estable con los compuestos del cemento.-

Basados en reacciones de doble descomposición se han ideado una serie de métodos. Así S. Normann y O. Spangier (Tonind Ztg 23 (1899) 1785-86 citado Zement Lit. pag. 726) aplican la siguiente reacción:



utilizando una solución al 1% de Al Cl_3 en alcohol absoluto. Se obtienen resultados excesivamente elevados llegando a encontrar hasta 25% de CaO libre.

En forma semejante Zulkowski (Tonind Ztg. 22 (1898) 285 citado por Rodt) utiliza $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Más generalizado ha sido el empleo de sales de amonio. Así el $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ fué empleado por Saint Claire Deville (Journ. f. prakt. Chem. 81, 62, 1870 citado por Rodt) y por Winkler (Journ. f. prakt. Chem. 67 (1856) 444 citado por Rodt).

Rouberty (Revue de Produits Chimiques 21 (1918) 41-42 citado Zement. Literatur pag. 754) utiliza este método en la valoración de Ca O libre en cales; trata con solución de $\text{NO}_3 \text{N H}_4$ en alcohol absoluto, filtra y en el filtrado dosa calcio permanganométricamente.

El $\text{NH}_4 \text{Br}$ y el $\text{NH}_4 \text{SCN}$ fueron ensayados por H. Brandenburg (Chem. Ztg 33 (1909) 880 citado Zement. Lit. pag. 738) aconsejando el empleo de $\text{N. H}_4 \text{Br}$.

El empleo de Hg Cl_2 fué propuesto por Tananeeff, utilizando la siguiente reacción:



dose el HgO formado, previa separación del exceso de Hg Cl₂, por disolución en solución alcohólica de KI y valoración con HCl. Esta técnica ha sido ensayada y estudiada en detalle habiéndosele hecho varias modificaciones cuya descripción va en capítulo aparte.

DETERMINACION DEL CaO LIBRE POR EL METODO DEL FENOL.

Generalidades.

Para disponer de un método que permitiese la valoración del CaO libre en presencia de otros compuestos, y dados los infructuosos resultados obtenidos al tratar de mejorar el método de Emley (de la glicerina) modificado por Lerch y Bogue, es que J. Zawadyki y W. Lukaszewicz (Roczniki Chem. 11, 154-7, 1931) investigan la posibilidad de emplear otra sustancia distinta de la glicerina, para solubilizar el CaO sin combinar, en presencia de otros compuestos de calcio, sin que atacase a estos.-

Se encontró que un tal compuesto era el fenol en solución alcohólica. Por una serie de ventajas que presentaba sobre el método de la glicerina es que los autores pudieron emplearlo con éxito en el estudio de equilibrios en los que intervenía CaO.-

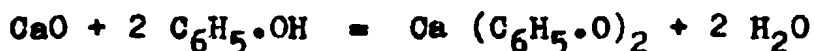
Konarzewski y Lukaszewicz (Przemysl Chem. 16, 62-9 (1932), y Zement, 21, 333-5 (1932) lo emplearon con éxito en el estudio del proceso de formación del clinker, como así también en la valoración del CaO libre en clinkers y cementos elaborados.-

Posteriormente Luchi (Ann. Chem. Applicat., 23, 145-51 (1933) encontró que era el mejor método para el dosaje del CaO libre en asbestos-cementos.-

En nuestro país fué ensayado en los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación por los doctores N.P.Costa y A.F.Mazza (Boletín de O.S.N., 1, N° 3 (1937), pág. 291-2.)-.

Fundamento.

Se basa en la solubilización del CaO en una mezcla de fenol y alcohol absoluto a ebullición, por formación de fenato de calcio:



La solución formada es separada por filtración, y el exceso de alcohol de la misma eliminado por destilación.-

El fenato de calcio se descompone por hidrólisis, y como la presencia del fenol en solución acuosa no interfiere en el viraje de la heliantina, se lo puede titular previo agregado de agua, directamente con solución de HCl.-

Método.

Konarzewsky y Lukaszewicz proponen el siguiente método:

Reactivos.

- 1) Fenol-alcohol. Se disuelve, un momento antes de su utilización, una parte de fenol libre de agua en una parte de alcohol absoluto.-
- 2) Acido clorhídrico aproximadamente N/15.-
- 3) Solución de heliantina al 0,2 %.-

Técnica.

Se coloca en un Erlenmeyer de 200 ml de capacidad, de 0,1 a 1 g del material, según el contenido de CaO libre, reducido a polvo impalpable; se añade 25 ml de la solución fenol-alcohol, se cierra con un tapón unido a un refrigerante, en cuya parte superior se co-

se coloca un tubo en "U" con cal sodada para impedir la acción de la humedad y del anhídrido carbónico del aire. Se hace hervir durante 3 a 8 horas según el contenido supuesto de óxido de calcio libre; se filtra por crisol de vidrio filtrante recogiendo el filtrado en un Erlenmeyer. Al residuo se añade 10 ml de alcohol absoluto; se agita y se filtra; luego se lava el Erlenmeyer con 15 ml de alcohol absoluto y se filtra, cuidando en esta operación evitar el contacto del aire, para lo cual se mantienen cubiertos el filtro y recipientes.- Se conecta el Erlenmeyer que contiene todo el filtrado con un refrigerante descendente; se calienta y destila el alcohol. La aparición de partes oleosas de fenol en el refrigerante indica que todo el alcohol ha destilado.-

Se separa el refrigerante, y rápidamente, para que el fenol permanezca fundido, se añaden al Erlenmeyer 100 ml de agua destilada caliente y unas gotas de solución de naranja de metilo y se titula con solución ácida N/15.-

El título del ácido empleado se determina con óxido de calcio puro, recientemente preparado por calcinación de oxalato de calcio puro. Se pesa 0,1 g del óxido de calcio así obtenido y se somete al tratamiento descrito para la determinación del CaO libre.-

Comprobaciones. Konarzewsky y Lukaszewicz efectuaron previamente ensayos para determinar la proporción más conveniente de alcohol y fenol en la solución para solubilizar el CaO, encontrando que la óptima se obtenía cuando la solución contenía partes iguales de alcohol y fenol. Para comprobar si efectivamente se valoraba el CaO

libre presente en la muestra, se agregaron a 0,5 g de cemento, cuyo CaO libre había sido ya valorado, cantidades crecientes de CaO y se efectuó la valoración, encontrándose prácticamente las cantidades agregadas.-

Estos ensayos fueron repetidos por el Dr. N.P. Costa, llegando a resultados idénticos a los obtenidos por Konarzewsky y Lukaszewicz.-

Para comprobar si la disolución era total, y si no había ataque de algún otro compuesto, se volvió a tratar en la forma descrita el residuo que quedaba en la filtración, con cementos de distinto contenido en CaO libre. En la segunda valoración se obtuvieron porcentajes que oscilaban entre 0,03 y 0,05.-

Ventajas. Comparado este método con el de la glicerina, presenta las siguientes ventajas:

1º) Es más fácil obtener fenol anhidro que glicerina anhidra, lo que tiene gran importancia por exigir el otro método glicélico de alta pureza y absolutamente anhidra.-

2º) No hay que repetir las titulaciones, como en el método de Lerch y Bogue; no habiendo dificultades para determinar el punto final de la titulación.-

3º) El tiempo que requiere una determinación no es superior al requerido por el método de la glicerina. El operador, durante la ebullición, puede dedicarse a otras determinaciones; en cambio, trabajando por el método de la glicerina debe dedicar todo su tiempo a éste.-

4g) En el método del fenol, el medio priv do de agua solo es necesario durante el proceso de solubilización. La titulación se practica en medio acuoso.-

Aplicaciones. Se lo ha utilizado para la realización de los siguientes estudios:

- 1g) Reacción entre el Ca CO_3 y Fe_2O_3 ; y entre el CaO y Fe_2O_3 .
- 2g) Reacción entre el CaO y SiO_2 ; y entre CaO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 durante el proceso de formación del clinker.-
- 3g) Sistema $\text{Ca} - \text{O} - \text{S}$.-
- 4g) Sistema $\text{CaO} - \text{CO}_2$.-
- 5g) Proceso de formación del clinker, con muestras tomadas en distintos lugares de un horno rotatorio, para conocer la marcha de la descomposición del Ca CO_3 y la formación de los distintos silicatos, aluminatos y alúmino ferritos de calcio.-
- 6g) Para investigar en cementos la influencia del CaO libre sobre la constancia de volumen, llegando a la conclusión de que los cementos que tenían buena constancia de volumen, contenían menos del 1 % de CaO libre.-
- 7g) En estudios de fraguado y endurecimiento del cemento Portland.-

Comentarios. V. Rodt (Zement 23, pág. 609 (1934) opina que además del CaO libre, algo de los constituyentes ricos en calcio del cemento ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) también son atacados en este método, pues se basa en la misma reacción del ensayo cualitativo de -

White, vale decir, en la formación del fenato de calcio, ensayo que prolongado por un tiempo excesivo también forma cristales de fenato de calcio con otros constituyentes del cemento.-

Creemos que tal crítica no es valedera, pues el reactivo de White contiene, aunque en pequeña cantidad, agua, que sería la que hidrolizaría al $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y al $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, con producción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que luego formaría el fenato.-

Parte experimental.

Ensayos efectuados: Para practicar el método antes descrito se efectuaron las siguientes experiencias:

Se preparó solución de HCl por dilución de una 0,1 N.-

Para determinar el título de la solución se comenzó por purificar el CaCO_3 . Para ello se utilizó CaCO_3 p.a. y se lo disolvió en HCl p.a.; como la solución quedó ligeramente turbia se la filtró. Se precipitó $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ con solución de oxalato de amonio p.a. siguiendo una técnica semejante a la empleada para análisis cualitativos. Se filtró por succión en Buchner y se lavó con amoníaco diluido. Se pasó el oxalato de calcio así obtenido a una cápsula y se lo dejó secar en estufa a 105°C . Se descompuso el oxalato, para transformarlo en CaCO_3 , por calcinación durante 3 horas, a 500°C .-

El CaCO_3 así obtenido se reservó para usarlo como patrón para las valoraciones de la solución de HCl y para efectuar comprobaciones de las distintas técnicas ensayadas sobre cantidades conocidas de CaO .-

Para determinar el título de la solución de HCl se procedió

en la siguiente forma: En vez de pesar una cantidad de CaO obtenido por calcinación del CaCO_3 y efectuar la técnica descrita para la valoración, lo que era objetable por tener que efectuar una pesada pequeña de CaO, que es insegura, pues el CaO se hidrata y carbonata con facilidad, por lo que es incorrecto tomarlo como droga patrón.-

Por otra parte, al efectuar, para conocer el título, la técnica de disolución en alcohol-fenol, separación del alcohol por destilación y titulación en medio acuoso, se introducen una serie de manipulaciones que restan seguridad, y además queda limitada la cantidad máxima de CaO a emplear.-

Se procedió entonces en la siguiente forma: Se pesó en una cápsula de platino una cantidad de CaCO_3 que al transformarse en CaO dé una cantidad de éste equivalente a unos 40 ml de una solución - aproximadamente N/15 de HCl.-

Se calcinó el CaCO_3 a unos 1000° a 1100° y como control se lo volvió a pesar para compararlo con el calculado a partir de la pesada de CaCO_3 .-

Se lo transfirió a un Erlenmeyer de 250 ml de capacidad y se efectuó la valoración con la solución ácida.-

En ensayo aparte se determinó el blanco del indicador.-

Los valores obtenidos en las valoraciones de las diversas soluciones de HCl N/15 empleadas, son los siguientes:

Nº	Peso CaCO_3 g.	CaO calculado	CaO pesado	ml HCl	1 ml sol. HCl corresp. g. CaO
1	0,1601	0,0897	0,0901	48,3	0,00187
2	0,1390	0,0779	0,0782	42,2	0,00185
3	0,1356	0,0760	0,0764	41,0	0,00185
4	0,1359	0,0762	0,0765	41,8	0,00182
5	0,1361	0,0763	0,0767	40,8	0,00187
6	0,1347	0,0755	0,0760	40,6	0,00187
7	0,1313	0,0736	0,0737	40,3	0,00183

Para practicar el método se efectúan determinaciones sobre un gramo de cemento Bl, en tiempos crecientes desde 3 hasta 8 horas, efectuándose además un ensayo en blanco para determinar el consumo de HCl por la mezcla fenol-alcohol en las condiciones del ensayo.-

Blanco: 3 horas - 0,12 ml HCl

" 8 " - 0,18 " "

1 ml HCl corresponde a: 0,00187 g CaO

<u>Tiempo</u>	<u>ml HCl</u>	<u>CaO libre %</u>
3 horas	4,2 (4,1)	0,77
4 "	5,1 (5,0)	0,94
5 "	5,7 (5,6)	1,05
8 "	6,5 (6,3)	1,18
8 "	6,5 (6,3)	1,18

Como se comprobó que 3 horas no eran suficientes para la total disolución del CaO, se fué aumentando el tiempo hasta llegar a

las 8 horas de ebullición indicadas por los autores, por lo que se decidió efectuar todas las determinaciones con 8 horas de ebullición de la mezcla.-

Se observó que después de la destilación del alcohol el fenol quedaba de un color caramelo, color que adquiría la solución acuosa y que por lo tanto dificultaba una buena apreciación del viraje de la heliantina. Por ello, se decidió tratar de cambiar de indicador, buscando alguno que tuviese un cambio de color que se diferenciase mejor del que tenía de por sí la solución del extracto fenólico.-

Para ello se procedió en la siguiente forma:

Se preparó una mezcla fenol-agua con un contenido del 10 % en fenol, que es aproximadamente la concentración en que se efectúa la valoración, se la calentó para homogeneizarla y luego se la dejó enfriar hasta que comenzó a ponerse opalescente (aproximadamente 46°C) y se le determinó el pH, obteniéndose un pH igual a 6,0.-

Se eligieron entonces indicadores que tuviesen una zona de viraje entre pH inferiores a 6,0, de manera que una solución acuosa de fenol resultase alcalina frente a ellos.-

Se ensayaron los siguientes indicadores: (Index. Merck 1930 pág. 547-550):

Benzil-orange (sal potásica del ácido p-benzol sulfonato benzil amina).-

Rojo de alizarina S (alizarin sulfonato de sodio).-

Sal sódica del ácido p-benzolsulfónico de la azo-d-naftilamina.-

Azúl de bromofenol (Tetrabromo fenolsulfonftaleína).-

De los ensayos efectuados resultó que el que mejor se adaptaba era el azul de bromofenol, por los cambios de color; en cambio los demás no presentaban mayores ventajas con respecto al empleo de la heliantina.-

El azul de bromofenol vira en una zona de pH 3,0-4,6 (amarillo-azúl), vale decir, al titular una solución alcalina se encuentra con un color azul violáceo que al llegar al punto de equivalencia pasa al azul, azul verdoso, verde y amarillo. Se lo emplea en solución alcohólica al 0,04 %.-

Una vez elegido el indicador, se determinó la cantidad de solución al 0,04 % que había que tomar para obtener una coloración violácea en medio alcalino, que fuese lo suficientemente intensa como para ser bien apreciable aún en soluciones fenólicas coloreadas. Se encontró que eran suficientes 0,5 ml de solución.-

Se determinó el blanco del indicador obteniéndose 0,2 ml de solución de HCl aprox. N/15.-

Ensayo en blanco. 25 ml de la mezcla fenol-alcohol se sometieron a ebullición a reflujo durante 8 horas, al cabo de las cuales se le agregaron 30 ml de alcohol absoluto, cantidad equivalente a la empleada en la filtración y lavado en la valoración del CaO libre.-

Se destiló el alcohol y se agregaron 100 ml de agua hirviendo y 0,5 ml de solución alcohólica de azul de bromofenol. Se efectuó la valoración con solución de HCl aproximadamente N/15. Se gas-

taron 0,15 ml. El fenol permaneció incoloro.-

Comprobaciones. Tanto los autores del método como los doctores Costa y Mazza efectuaron determinaciones sobre cementos a los que se le agregaban cantidades crecientes de CaO, constando que el CaO era totalmente valorado; por lo tanto no se repitió esta comprobación.-

Se pensó entonces determinar qué pasaba soluble en el extracto fenol-alcohólico, y si la disolución del CaO era únicamente del que se encontraba libre, y si era total.-

Para ello se analizaron los extractos fenólicos después de efectuar la titulación con HCl.-

Se evaporaron los líquidos a baño maría, en cápsulas, se dejó evaporar agregándole agua caliente para que por arrastre al evaporarse eliminase las últimas porciones de fenol. Quedaba una sustancia oscura, posiblemente productos de oxidación del fenol, a la que se trató de eliminar por tratamiento con NO_2H , una vez eliminado aquél por evaporación. Se calcinaron suavemente, primero en plancha eléctrica y luego en la puerta de la mufla hasta que retiradas las cápsulas, al enfriarse, quedasen totalmente blancas.-

Se tomaba el residuo con agua clorhídrica y se determinaba de acuerdo a la técnica habitual CaO previa separación de los óxidos Fe_2O_3 y Al_2O_3 .-

Cemento	E 1	F 1	F ₁
Nº	1	2	3
ml M O ₄ K N/10	2,95	4,45	7,50
CaO	0,00826	0,02086	0,0210
CaO%	0,83	2,09	2,10
CaO titulado	0,80	2,08	2,11

Se comprueba que la concordancia es muy buena.²

Se repitieron las determinaciones de Ca⁺⁺ en los extractos fenólicos para compararlos con los datos obtenidos en la titulación alcalimétrica.-

Cemento	G 1	G 1	H 1	H 1	I 1	I 1
Nº	1	2	3	4	5	6
CaO% (permang.)	1,34	1,32	2,22	2,21	1,48	1,48
CaO% (HCl)	1,33	1,33	2,21	2,23	1,44	1,46

Lo que viene a confirmar que la valoración alcalimétrica co rresponde, dentro de los límites del error experimental, con el con tenido en calcio del extracto fenólico.-

Para comprobar si la extracción había sido total y si la mezcla fenol-alcohol no ataca otros compuestos del cemento, se repitieron las experiencias efectuadas por los autores.-

Se filtró por crisol de Gooch preparado con amianto y secado volvióse a pasar al Erlenmeyer el residuo de la filtración conjuntamente con la pastilla de porcelana y la capa de amianto que la cubría, y se efectuó nuevamente el tratamiento con la mezcla fenol-al-

cohol de acuerdo a 1ª técnica antes descripta:

Cemento:	K 1	L 1	L 1	F 2	F 2
Nº	1	2	3	4	5
ml HCl:	11,1	14,8	14,9	11,7	11,9
CaO 1 %:	2,04	2,74	2,76	2,15	2,19
ml HCl (2º trat.)	0,2	0,05	0,05	0,1	0,1

Queda así comprobado que la extracción es total y que no continúa el ataque sobre otros compuestos por un segundo tratamiento.-

Llama la atención que en algunos ensayos no se alcanza al blanco del indicador.-

Se repitieron estas determinaciones sobre otra serie de muestras, prolongándose el calentamiento durante 10 horas.-

Cemento:	B 4		I 4		E 4	
Nº:	1	- 2	3	- 4	5	- 6
ml HCl:	5,4	5,3	5,1	5,2	2,1	2,2
CaO lib. %:	0,95	0,93	0,89	0,91	0,38	0,40
ml HCl (2º trat.)	0,1	0,15	0,2	0,2	0,1	0,2

Carben iguales consideraciones que en el caso anterior.-

Influencia de otros óxidos.

Oxido férrico. Sobre 0,1 g de Fe_2O_3 se efectuó el tratamiento ferrol-alcohólico de acuerdo a la técnica habitual; el color del

extracto fenólico era más débil que el que se observaba comúnmente en los ensayos efectuados con cementos.⁴

Titulado se gastó 0,1 ml. Llame la atención el hecho de que se gastó menos que el blanco del indicador.-

Hidróxido de aluminio: Se efectuó la experiencia con 0,1 g de $Al(OH)_3$ gastándose en la titulación 0,05 ml. Caben iguales observaciones que en el caso anterior.-

Oxido de magnesio: Sobre 0,1 g de MgO , obtenido por calcinación del $MgCO_3$ y con el agregado de 0,9 g de arena, se efectuó por duplicado el tratamiento fenol-alcohólico, y se tituló en la forma habitual, obteniéndose:

Nº:	1	2
ml HCl:	0,4 (0,2)	0,4 (0,2)
CaO lib.eq.	0,04	0,04

Se comprueba que si bien se disuelve algo de MgO , hay que tener en cuenta que la cantidad de 0,1 g de MgO equivaldría a un cemento cuyo contenido en MgO libre (periclasa) fuese del 10 %, cifra que comparada con los contenidos en periclasa que se pueden encontrar comúnmente en los cementos es verdaderamente excesiva, por lo que no es aventurado afirmar que las cantidades de MgO libre que se encuentran en los cementos tienen una influencia despreciable en la valoración del CaO libre.-

Solubilización en alcohol absoluto.

Para comprobar si el alcohol de por sí disolvía algo del cemento portland (compuestos alcalinos?), y si esto influía sobre la valoración, se efectuaron los siguientes ensayos:

En Erlenmeyer de 250 ml se colocaron 5 g de cemento y 25 ml de alcohol absoluto, sometiéndoselos a ebullición, filtración, destilación de la mayor parte del alcohol, dilución con agua y valoración en la forma habitual. El líquido se evaporó para determinar el residuo:

Cemento:	Ensayo	A 10	B 4	C 5	D 6
	en blanco				
H ₂ O:	1	2	3	4	5
ml HCl(sobre 5 g):	0,05	0,25	0,05	0,0	0,1
Peso residuo:	-	0,0009	0,0005	0,0005	0,0021
Residuo %:	-	0,2	0,01	0,01	0,04

Se comprueba que lo que disuelve el alcohol de por sí es prácticamente despreciable. Que igualmente la influencia que tiene en la valoración mio-limétrica carece de valor, pues correspondería a un valor inferior al obtenido en estos ensayos, pues estos han sido hechos sobre 5 g y en la determinación del CaO libre se trabaja sobre 1 g.-

Llama la atención el hecho de que casi en todos los ensayos no se llegó al blanco del indicador; probablemente haya habido o se hayan formado compuestos ácidos por oxidación del alcohol etílico.-

Los filtrados en todos estos tratamientos alcohólicos resultaron ser prácticamente incoloros.-

Coloración de los extractos fenólicos. Al cabo de numerosas determinaciones se pudo comprobar que en forma general los cementos de más alto contenido en CaO libre, eran los que comúnmente coloreaban más al extracto fenólico.-

Al principio se creyó que podría ser motivada por los tapones de corcho empleados; se los trató de reemplazar por tapones de goma oscura, pero hubo que abandonar esta tentativa, pues eran fuertemente atacados durante el tratamiento, lo que se notaba porque en la parte inferior, que estaba en contacto con los vapores de fenol-alcohólico, aparecía más clara; además, ensayos hechos por duplicado comparativamente con aparatos armados con tapones de goma y corcho, pusieron de manifiesto diferencias en las valoraciones de unos 10,5 ml de HCl como máximo para tapones de goma nuevos, diferencia que disminuyó en posteriores tratamientos, pero el tapón de goma tornaba su porción inferior blanqueza y se desmenuzaba, por lo que su empleo, por lo menos con la calidad de material disponible, hubo de desecharse.-

Por otra parte, en ensayos en blanco efectuados con mezclas alcohol-fenol y tapones de corcho, se obtuvieron soluciones prácticamente incoloras.-

Posteriormente se construyó un aparato armado totalmente con conexiones de vidrio esmerilado y en experiencias efectuadas comparativamente con aparatos en los que se utilizaba tapón de corcho, se

obtenían coloraciones semejantes en los extractos fenólicos.-

Correlativamente a la coloración del fenol se había notado que en una serie de ensayos, como ser los efectuados en los segundos tratamientos realizados sobre los residuos de cementos; en los realizados con Fe_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y MgO , se obtenían valores en las titulaciones inferiores al blanco del indicador, todo lo cual se puede explicar suponiendo una oxidación de la mezcla fenol-alcohol.-

Ensayos efectuados con cantidades conocidas de CaO libre.-

Para comprobar la anterior suposición se efectuaron determinaciones sobre dos series de cuatro ensayos.-

La primera serie contenía aproximadamente 0; 0,005; 0,01 y 0,02 g de CaO obtenido por calcinación de CaCO_3 , y a la segunda serie se le había agregado además 0,004 g de Fe_2O_3 para saber si su presencia tenía influencia en las coloraciones.-

Se las sometió al tratamiento fenol-alcohólico habitual y se tituló en la forma corriente, dosándose luego en las soluciones en que se habían hecho las valoraciones Ca^{++} y Fe^{+++} en las cuatro últimas:

Nº:	1	2	3	4	5	6	7	8
ml HCl:	0,15	2,6	5,3	10,5	0,1	2,8	5,3	10,8
CaO g (HCl):	0	0,0044	0,0093	0,0128	0	0,0047	0,0093	0,0193
CaO g (MnO_4K):	-	0,0050	0,0098	0,0192	-	0,0051	0,0097	0,0196
Diferencia:	-	0,0006	0,0005	0,0004	-	0,0004	0,0004	0,0003
Fe^{+++} :	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓

Se observó que tanto en la experiencia Nº 1 como en la nº 5

el líquido permaneció casi incoloro y que en todos los demás ensa -
yos era muy semejante; no se notó influencia del Fe_2O_3 .-

La diferencia entre los valores obtenidos por titulación -
con HCl y la dosificación permanganométrica del orcloio, que varía -
entre 0,0003 y 0,0006 bien puede explicarse como debida a la forma -
ción de compuestos ácidos por oxidación de la mezcla fenol-alcohol.-

El hecho de que en los casos en que no hay CaO permanezca -
la mezcla casi incolora, queda explicado por ser los fenoles más fá -
cilmente oxidables cuando se encuentran como fenatos.-

El haber tenido buena concordancia, al trabajar con cementos
entre los valores obtenidos en la titulación con HCl y la dosifica -
ción permanganométrica, es debido muy probablemente a una compensa -
ción de errores. La formación de compuestos de carácter ácido com -
pensaría la pequeña disolución de otros óxidos, además del CaO li -
bre.-

Atmósfera privada de oxígeno.-Para comprobar las anteriores
suposiciones se realizó la siguiente experiencia: se armó el siguien -
te circuito:

Dos frascos burbujeadores tipo Allin , llenos con solu -
ción de pirogalato de potasio, seguidos de un frasco burbujeador ti -
po Allin cargado con SO_4H_2 , conectado con una torre deseca -
dora con K OH, la que se conecta finalmente con un Friemeyer de bo -
ca ancho, de 300 ml. de capacidad, en el que se efectuará luego el -
tratamiento fenólico. El tapón, además del tubo que se conecta con la
torre desecadora lleve un refrigerante que por su parte superior se

conecta con una trompa de vacío. Se efectuó el ensayo con un cemento de alto contenido en CaO libre, que son los que más hacen colorear al fenol. Se introdujo 1 g de cemento en el Erlenmeyer, conectose el refrigerante y poniendo en funcionamiento la trompa de vacío se hizo pasar una suave corriente de aire privado de oxígeno durante 15 minutos, al cabo de los cuales se desconectó el vacío, cerrose la conexión con la torre desecadora y abriendo la salida superior del refrigerante se introdujeron los 25 ml de la mezcla fenol-alcohol, tapándose luego con un tubo con cal sodada.-

Efectuada la determinación se obtuvo una solución ligeramente coloreada, a pesar de que la técnica para eliminar el oxígeno no había sido del todo correcta.-

Titulado (L 4) se gastaron 17,7 (17,5) ml de solución de HCL (1 ml = 0,00187 g CaO), por lo que el contenido en CaO libre es de 3,27 %; habiéndose efectuado la titulación en una solución prácticamente incolora, lo que permitió una clara observación del viraje del indicador.-

Dado el éxito obtenido se decidió repetir la experiencia anterior, pero extremando las precauciones para asegurar la ausencia de oxígeno. Para ello se desalojó el aire contenido en el Erlenmeyer con nitrógeno desecado. Se armó el siguiente aparato: Se conectaron a continuación del cilindro de nitrógeno comprimido, con válvula reguladora de presión, dos frascos burbujeadores tipo car gados con SO_4H_2 , luego una torre burbujeadora con K OH, un recipiente con fenol para que la corriente de nitrógeno no avaporse el fenol que contendrá el Erlenmeyer en que se efectuará el tratamiento;

sigue el Erlenmeyer de 300 ml de boca ancha, que contiene 1 g de cemento y 12,5 ml de fenol; el refrigerante queda tapado como de costumbre con un tubo cargado con sal sodada.-

Se hace pasar por el aparato durante 30 minutos una corriente suave de nitrógeno y se cierra la entrada de gas al Erlenmeyer, se quita el tubo con sal sodada y se introducen 12,5 ml de alcohol absoluto, tapándose nuevamente el refrigerante y continuándose en la forma habitual.-

Los resultados obtenidos empleando esta modificación son los siguientes:

Cemento:	L 1	K 8
Nº:	1	3
ml HCl:	15,4	9,2
CaO libre %:	2,81	1,68

1 ml = 0,00185 g CaO

Blanco = 0,2 ml.⁴

Caben iguales consideraciones que en el caso anterior.-

Técnica aconsejada.

En base a las determinaciones y ensayos efectuados se propone el siguiente método:

Reactivos:

1º) Alcohol absoluto.-

2º) Fenol destilado, incoloro, libre de agua.-

3º) Mezcla fenol-alcohol preparada poco antes de usarla, mezclando partes iguales de fenol y de alcohol.-

4º) Solución de HCl aproximadamente N/15.-

Se diluyen 67 ml de ácido normal a 1 litro con agua destilada; se titula con respecto al CaO; para ello se pesan exactamente (\pm 0,1 mg) en cápsula de platino, aproximadamente 0,14 g de CaCO_3 para análisis, porfirizado y se calcina a 1000º durante unos 30 minutos. La pesada de CaCO_3 multiplicada por 0,5603 da la cantidad de CaO obtenido.-

Se pasa el contenido de la cápsula de platino cuantitativamente a un Erlenmeyer y se agrega agua hasta unos 60 ml. Se añade 0,5 ml de bromofenol (5) y se titula con solución de HCl hasta viraje al color verde.-

Se determina el blanco del indicador empleando unos 100 ml de agua destilada, adicionados de 0,5 ml del indicador (5). La cantidad de CaO utilizada dividida por los mililitros de HCl gastados, menos el blanco del indicador, da el título de la solución de HCl expresado en g de CaO por ml de solución.-

5º) Solución alcohólica de azul de bromofenol al 0,04 %.-

Técnica: En un vaso Erlenmeyer de 200-250 ml de capacidad se colocan 1 g de cemento. Se añaden 25 ml de la mezcla fenol-alcohol (3) y se cierra con un tapón muniendo de un refrigerante a reflujo en cuya parte superior se coloca un tubo con cal sodada para evitar la acción de la humedad y del CO_2 del aire. Se mantiene a ebullición suave durante unas 8 horas.-Se filtra por succión empleando

crisol filtrante de vidrio o porcelana, o por crisol de Gooch preparado con asbesto y secado en estufa a 105° durante 2 horas.-

Se lava dos veces con alcohol absoluto empleando cada vez - unos 10 - 15 ml.-

Se trasvasa el filtrado a un Erlenmeyer de 200 - 250 ml de capacidad, enjuagando el kitasato con agua o alcohol.-

Se conecta al Erlenmeyer que contiene el filtrado, un refrigerante descendente y se destila el alcohol. Se reconoce que todo el alcohol ha destilado cuando se notan en el refrigerante gotas lechosas de fenol agua. Se separa el refrigerante y se deja enfriar - el Erlenmeyer con su contenido.-

Si la eliminación ha sido total cristaliza el fenol.-

Se añade al Erlenmeyer unos 100 ml de agua destilada hirviendo y se agita hasta disolución completa del fenol. Se añade 0,5 ml de solución alcohólica de azul de bromofenol y se titula aún caliente para evitar que se separe el fenol y se enturbie la solución, con la solución valorada de HCl hasta desaparición del color azul - violeta y comienzo del verde. Si el extracto fenólico estuviese intensamente coloreado, podrá agregarse 1 ml de solución del indicador (5) y observar el viraje en la espuma que se produce al agitar.

Se efectúa una determinación en blanco con 25 ml de la mezcla fenol-alcohol (3) en iguales condiciones que para la valoración del CaO libre, salvo la filtración, pero agregando antes de la destilación una cantidad de alcohol equivalente a la que se emplea en los lavados al efectuar la determinación.-

El porcentaje de CaO libre se calcula (operándose con 1 g -

de muestra) por la expresión:

$$(v - b) \times a \times 100 = \% \text{ CaO libre}$$

Siendo:

v = ml de HCl empleados en la valoración;

b = " " " gastados en la determinación en blanco;

a = Título de la solución de HCl empleada expresados en -
gramos de CaO por ml de solución.-

Aplicaciones.

Esta técnica se siguió para la determinación de CaO libre -
en muestras de cementos de fabricación nacional, valor que se desco-
nocía por no efectuarse esta determinación en trabajos de rutina.-

En el estudio de clinkers obtenidos quemando diversos com-
bustibles.-

En el estudio de la variación del contenido de CaO y Ca(OH)₂
libres en cementos almacenados en diversas condiciones.-

Conclusiones.

Se ha mejorado la técnica propuesta por Konarzewski y Lukas-
zewicz.-

Se la ha controlado.-

Se la ha utilizado en gran número de determinaciones.-

Bibliografía.

1. J. Zawadyki y W. Lukaszewicz, Roczniki Chem. 11 (1931),
154-7 citado C.A. 25 (1931) 3592.-
2. Konarzewski y Lukaszewicz, Zement, 21 (1932) 333-5.-

3. Luchi. Ann. Chim. Applicata; 23 (1933), 145-51.-
4. Coste y Mazza. Boletín de O.S.N., 1, Nº 3 (1937), 291-2.-
5. Rodt Zement, 23 (1934), 609.-

OXIDO DE CALCIO LIBRE EN CEMENTOS ARGENTINOS
DETERMINADO POR EL METODO DEL FENOL.

Damos a continuación los resultados obtenidos en determinaciones de CaO libre, efectuadas sobre cementos de diversas marcas extraídos en las fábricas durante los años 1942, 1943 y 1944, y de muestras remitidas al laboratorio de O.S.N. para ser analizadas.-

Se ha designado cada marca por una letra, identificándose cada cemento por un número; por ejemplo, A3 significa: el tercer cemento (por orden cronológico) de la marca A que ha sido analizada.-

Se omiten los análisis efectuados con clinkers obtenidos con diversos combustibles por considerárseles como datos reservados, pues revelarían el diferente contenido en CaO libre, que es un índice de calidad del producto obtenido con tal o cual combustible que se emplea en determinadas fábricas.-

Muestra	<u>Cemento A - Normal</u>		
	1ª det.	2ª det.	Prom.
A1	1,01	0,94	0,97
A2	-	0,80	0,80
A3	0,59	0,57	0,58
A4	0,93	0,91	0,92
A5	1,20	1,13	1,17
A6	0,86	-	0,86

Cemento B - De alta resistencia inicial

Muestra:	1ª det.	2ª det.	Prom.
B1	1,18	1,18	1,18
B2	1,15	1,17	1,16
B3	1,39	1,41	1,40
B4	0,95	0,93	0,94
B5	1,37	1,38	1,37

Cemento C - Normal

Muestra:	1ª det.	2ª det.	Prom.
C1	1,66	1,66	1,66
C2	-	1,68	1,68
C3	1,83	1,87	1,85
C4	1,80	1,82	1,81
C5	1,89	1,89	1,89
C6	1,57	1,61	1,59
C7	2,06	2,06	2,06

Cemento D - Normal

Muestra:	1ª det.	2ª det.	Prom.
D1	1,01	1,03	1,02
D2	-	1,15	1,15
D3	1,42	1,44	1,43
D4	1,23	1,23	1,23
D5	1,51	1,51	1,51

Cemento E - Normal

Muestra:	1 ^a det.	2 ^a det.	Prom.
E1	0,78	0,80	0,79
E2	0,52	0,50	0,51
E3	0,74	0,72	0,73
E4	0,38	0,40	0,39

Cemento F - Normal

Muestra:	1 ^a det.	2 ^a det.	Prom.
F1	2,11	2,08	2,09
F2	2,15	2,19	2,17
F3	1,95	2,02	1,98
F4	1,98	1,98	1,98
F5	2,64	2,62	2,63
F8	2,67	2,58	2,62
F10	1,83	1,87	1,85

Cemento G - Normal

Muestra:	1 ^a det.	2 ^a det.	Prom.
G1	1,33	1,33	1,33
G2	1,25	1,25	1,24
G3	1,20	1,24	1,22
G4	1,27	1,31	1,29

Cemento H - Normal

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
H1	2,21	2,23	2,22
H2	1,90	1,87	1,88

Cemento I - Normal

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
I1	1,46	1,44	1,45
I2	0,91	0,91	0,91
I3	0,68	0,70	0,69
I4	0,89	0,91	0,90
I5	1,98	1,98	1,98
I6	2,03	-	2,03

Cemento J - Normal

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
J1	0,97	0,95	0,96
J2	0,85	0,85	0,85
J3	0,58	0,56	0,57

Cemento K - Normal

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
K1	-	2,04	2,04
K2	-	1,78	1,78
K3	2,32	2,32	2,32
K4	1,85	-	1,85

Cemento L - Normal

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
L1	2,74	2,76	2,75
L2	2,66	2,61	2,64
L3	2,59	2,59	2,59
L4	3,35	-	3,35

Cemento M - Para perforaciones petrolíferas

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
M1	0,07	0,07	0,07

Cemento N - Blanco

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
N1	1,78	1,76	1,77
N2	1,75	1,73	1,74

Cemento O - Blanco

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
01	1,83	1,83	1,83
02	1,72	1,70	1,71

Cemento P - Blanco

Muestra:	1. ^a det.	2. ^a det.	Prom.
P1	0,90	0,82	0,81

Ensayos con cementos guardados en distintas condiciones se -
 han dado al tratar: Origen del CaO y del Ca (OH)₂ libres.-

DETERMINACION DEL CaO LIBRE POR EL METODO DEL GLICOL

Con el objeto de efectuar la determinación en forma más rápida y cómoda que por el método de la glicerina es que en el Laboratorio Federal Suizo de Ensayos de Materiales, Schlápfer y Bukowski realizaron un estudio de los métodos existentes y como resultado de esos estudios es que llegaron a desarrollar una modificación del método de la glicerina y un nuevo método que se basa en la disolución del CaO en glicol y luego valoración alcalimétrica del glicolato de calcio formado.-

El método propuesto por Schlápfer y Bukowski (Eidgenössisch-Materialprüfungsanstalt-Zürich Rpt. N.º 6 (1933) citado: C.A. 29, (1935) 5621; Lea y Desch: Química del cemento y del hormigón, pág. 106; Sichel-Greif, Handboock der Werstoffprüfung III. Die Prüfung nichtmetallischen Baustoffe p.) y ligeramente modificado por Bukowski (Tonind. Ztg. 39, 516-18, 1935) es el siguiente:

Reactivos:

- 1) Etilene glicol anhidro, peso específico 1,109 a 20°C.-
- 2) Solución de HCl 0,1 N, titulado con respecto a CaO preparado por calcinación de CaCO_3 .-
- 3) Solución alcohólica de fenolftaleína al 0,1 %.*
- 4) Solución alcohólica de α naftolftaleína al 0,15 %.*

Técnica: Se introducen en un matraz de 100 ml de capacidad 0,5 g de cemento o clinker, molido hasta que pase totalmente

por tamiz de 4900 mallas por cm^2 , y algunos granos de cuarzo de 1 mm; se agrega 50 ml de glicol, se tapa con tapón de goma y se lo somete a agitación preferentemente mecánica, durante 30 minutos, en un baño maría a $65^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}.$ -

Se filtra por succión a través de un crisol filtrante de vidrio o de porcelana, o por un Buchner de 50 mm de diámetro, con doble papel de filtro embebido en glicol y bien adherido a la porcelana. Se recoge el filtrado en un kitasato de 300 ml, se lava con 10 ml de alcohol absoluto cada vez, se agrega 4-5 gotas de cada una de las soluciones indicadoras y se titula con HCl 0,1 N hasta coloración pardo rosada clara.-

Se ha empleado con éxito el método con clinkers y cementos en los que el CaO ó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se disuelven con facilidad obteniéndose resultados concordantes con los del método de la glicerina. En cambio, tratándose de cementos fraguados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristalizados, los resultados parecen ser dudosos.-

Rordam, Director del Laboratorio Central de Investigaciones de la Trinity Portland Cement Co., modifica el método anterior proponiendo el siguiente: (Rock Products, 40, Nº 8, 72-4, 1937):

Reactivos:

- 1) Etilene glicol, puro, neutro y libre de agua.-
- 2) Alcohol metílico, puro y anhidro.-
- 3) Solución alcohólica de azul de bromotimol al 0,1 %.-
- 4) Solución de HCl 0,1 N. Normalizado con respecto al CaO .-
Técnica. Un gramo de clinker finamente pulverizado se colo-

ca en un Erlenmeyer de 200 ml. Se agrega arena seca, 30 ml de etilene glicol y 15 ml de alcohol metílico absoluto.-

Se agita para mantener el cemento en suspensión. Se conecta un refrigerante a reflujo y se calienta manteniendo la ebullición durante 30 minutos. Se agita de vez en cuando para mantener el cemento en suspensión.-

Se filtra por succión a través de un Buchner. Se lava el Erlenmeyer dos veces con 10 ml de alcohol y una tercera el filtro con otros 10 ml de alcohol.-

Se agrega al filtrado unas 10 gotas de la solución de azul de bromotimol y se titula con HCl 0,1 N hasta un color amarillo claro y retornando hasta un color azul verdoso con NaOH 0,1 N. Así se consigue un punto final nítido.-

La modificación consiste en agregar alcohol metílico, que actúa de regulador de temperatura durante la ebullición, lo que evita el empleo de baños termostabilizados y facilita además la filtración por ser menos viscosa la mezcla; además se reemplaza el indicador por azul de bromotimol.-

Para realizar este método al abrigo del CO_2 y humedad del aire, Leo Ullstedt (Ted. Pören Finland Pörh, 61, 40-1, (1941), citado: C.A. 34 (1941), 4173) ha ideado un aparato con el cual se pueden realizar todas las operaciones sin tener que poner la mezcla cemento-reactivo en contacto con la atmósfera.-

Mc Pherson y Forbriech (Ind. Eng. Chem. Am. Ed, 9, 451-3 - 1937) estudian la aplicabilidad del método del glicol. Ponen de manifiesto el inconveniente de que impurezas ácidas del glicol inter-

fieren en la determinación, haciendo que los valores sean bajos; es por eso que aconsejan neutralizar previamente con CaO el glicol, a 65° - 70°C, agitando durante una hora.-

Comparados los datos obtenidos con respecto al método de la glicerina se obtienen diferencias hasta de 0,4, obteniéndose resultados más altos con el glicol para los cementos de bajo contenido de CaO libre y a la inversa en el caso de alto contenido en CaO libre.-

Ensayado el método del glicol con cementos fraguados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se obtienen resultados bajos debidos a la lentitud con que se disuelve el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristalizado.-

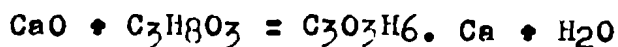
Debido a la imposibilidad de disponer de una cantidad suficiente de glicol para efectuar las determinaciones, no se pudo ensayar ninguna de estas técnicas.-

DETERMINACION DEL CaO LIBRE

POR EL METODO DE LA GLICERINA

Maijnard (Tonind. Ztg 27 (1903) 1935 citado Zement Literatur F. Hecke (1927) pag. 729) propone un método para la valoración de CaO libre, basado en la disolución de éste en glicerina anhidra; operaba sobre 0,5 g. de muestra en un Erlenmeyer, agregaba 50 ml. de glicerina y mantenía durante cinco días a unos 40°C, agitando una vez por día, filtraba y determinaba calcio.-

En 1897 comenzó Emley el estudio de un método para la determinación de CaO sin combinar, en escorias, por disolución del mismo en un reactivo anhidro. En 1915 publica su método (Trans. Am. Ceram. Soc. 17, 720 (1915)) basado en la disolución del CaO libre en una solución caliente de glicerina y alcohol, por formación de glicerato de calcio.



el glicerato se valora en caliente con solución de acetato de amonio.



Lerch y Dague (Ind. Eng. Chem. 18, 739 (1926)) estudiaron con espíritu crítico las posibles interferencias que podría tener al aplicarse en la determinación de CaO libre en cementos. Comprobaron que no reacciona con los silicatos ni con los aluminatos presentes en el clinker. Lo ensayaron con cantidades conocidas de CaO agregadas a los silicatos y aluminatos puros y a cementos con CaO libre

valorado, comprobando que se obtenían resultados correctos.

Como consecuencia de esos estudios y de la práctica realizada en laboratorios de fábricas y en Portland Cement Association Fellowship, Bureau of Standards Washington, se propuso una técnica, que luego sirvió de base para la adoptada posteriormente por S. T. G. (ver más adelante).-

Diespchlag y Matting (Cement 17, 1306-8, 1337-40, 1373-6, - (1928)) efectuaron la determinación colocando 1 g. del cemento o clinker, finamente pulverizado en un Erlenmeyer, agregando 5-10 ml. de glicerina, se tapa y agita a intervalos durante 24 horas; al cabo de las cuales se agregan 25-50 ml. de alcohol absoluto y algunas gotas de fenolftaleína, se calienta a baño maría y se titula el CaO disuelto con solución alcohólica de acetato de amonio o mejor con ácido tartárico 0,1N.-

Bessey (J. Soc. Chem. Ind. 49, 360-2 (1930)) de una técnica semejante a la anterior, dejando la glicerina en contacto con el cemento a 60°-80° agitando a intervalos, y efectúa la titulación, previo agregado de 20-30 ml. de alcohol absoluto, con solución de ácido benzoico 0,1 N en alcohol metílico o etílico anhidros, utilizando fenolftaleína como indicador. El empleo de ácido benzoico sobre el tartárico tiene la ventaja de que no forma un compuesto de calcio insoluble.

Si bien el empleo de ácidos orgánicos tiene la ventaja de que no se debe efectuar la determinación a ebullición como con el acetato de amonio, para eliminar el amoníaco, -tiene el grave inconveniente de dar resultados elevados porque es probable que ataquen

también otros compuestos del cemento.

Kathke (Rev. de Mat. Const. et Trav. Pub. 269 (1932 pag. 58-62 y Cement 20, 651-6 (1931)) al estudiar comparativamente diversas técnicas del método de la glicerina es partidario de no emplear acetato de monio pues para no interferir en el punto final se debe eliminar el NH_3 que se forma, lo que obliga a trabajar en caliente; aconseja el empleo de soluciones ácidas, que no tienen este inconveniente, teniendo el ácido a emplearse la limitación de no ser fácilmente esterificable por el alcohol.

Respecto a esta crítica no hay que olvidar que Kathke es autor de un método en el que valora con ácido tartárico 0,1N en solución alcohólica (Tonind. Ztg. 32, 1318 (1928)).

Schlapfer y Bukowski (Baugenoss Material-prüfungsausschalt Rpt. N° 63 citado C.A. 29 (1933) 5621) proponen la siguiente modificación: 1 g. de muestra finamente pulverizado es agitado con 25 ml. de alcohol absoluto en un Erlenmeyer de 250 ml de capacidad, se agregan 50 ml de glicerina, se calienta a 70° en baño maría agitando durante 20 minutos, elevando después la temperatura a 95° durante 5 minutos. La mezcla caliente se titula con ácido benzoico 0,1N en alcohol absoluto, usando como indicador una mezcla de α naftolftaleína y fenolftaleína (ver método del glicol) hasta rojo oscuro.

En resumen: hay diversas técnicas que se basan en la solubilización de CaO libre en una mezcla Glicerina-alcohol; y en especial la de Lerch y Sogué resulta aconsejable, por los resultados obtenidos, pero para un trabajo de rutina resulta larga y engorrosa. Es por eso que Brandenburg realizó una serie de ensayos, buscando una sustancia que fuese soluble en la mezcla alcohol glicerina, que

acelerase la disolución del CaO y que ^{no} se accionase con los demás constituyentes del cemento (Rock Products 34 N^o 6 (1931) 689). En su -- trabajo Brandenburg no menciona en que hechos experimentales basó sus investigaciones, limitándose a informar que la sustancia que -- reúne tales condiciones es el Ba Cl_2 .-

Los resultados son algo elevados, pero más reproducibles y el final de la titulación se efectúa mejor, condiciones éstas que lo hacen aconsejable en la práctica de fábrica.

Nagerova y Kolendyyan (T Cement 4 N^o 10, 18-22 (1936) citado C.A. 31 (1937) 1977) lo dan como aconsejable para trabajo de control.

Ensayos efectuados:

Para la práctica de este método se siguió la técnica adoptada por A.S.T.M. (A.S.T.M. Standards 1932 Parte II pag. 1058-60) en base a los trabajos de Lerch y Bogue, y después de un trabajo en colaboración en el que intervinieron 37 laboratorios trabajando sobre cinco muestras (A.S.T.M. Bull-N^o 94, 47-51 (1938)).

Técnica A:

Soluciones especiales necesarias:

1. (a) Indicador. Disolver 1 g. de fenolftaleína en 100 ml de etanol absoluto y neutralizar la solución con NaOH disuelto en etanol absoluto.
- (b) Solvente. Preparar una solución que contenga 1 parte por volumen de U.S.P. glicerina (Nota 1) y 5 partes por volumen de alcohol

absoluto (Nota 2).

A cada litro de esta solución agregar 2 ml de indicador. Es esencial que el solvente sea neutro al indicador. Si el solvente es incoloro agregar una solución diluida de Na OH en alcohol absoluto hasta que aparezca un color rosado y quitar justamente este con la solución "Standard" de acetato de amonio. Si el color inicial es rosado, quitarlo justamente, con la solución "Standard". Si al solvente se lo deja estar por un tiempo largo, debe ser neutralizado de tanto en tanto.

(c) Solución "Standard" de acetato de amonio. Preparar una solución "Standard" de acetato de amonio en etanol absoluto (aproximadamente 0,2N) como sigue: Disolver 16 g. de acetato de amonio cristalizado (Nota 4) en un litro de etanol.

Titular esta solución por titulación con CaO puro, recientemente preparado por calcinación de carbonato u oxalato de calcio puro en un crisol de platino a 900-1000° hasta peso constante. Cuando el óxido de calcio calcinado se ha enfriado en el desecador, efectuar las siguientes operaciones en rápida sucesión: moler en un mortero de ágata, pesar 0,05 a 0,06 g. y pasar a un frasco Erlenmeyer de 200-250 ml y agregar 60 ml de solvente al frasco (Nota 5). Dispersar el óxido de calcio en la solución agitando el frasco y conectar un condensador a reflujo (Nota 6). Hervir la mezcla durante 20 minutos. La ebullición debe ser franca pero no violenta como para causar sobresaltos o excesiva evaporación. Entonces quitar el condensador e inmediatamente titular la solución, casi a ebullición con la solución "Standard" de aceta-

to de amonio.

Volver a colocar el condensador y hervir la solución durante 20 minutos. Repetir las titulaciones a intervalos de 20 minutos. Agitar los frascos frecuentemente entre las titulaciones para disminuir el tiempo requerido para la ebullición. La titulación es completa cuando no aparece posteriormente color en la solución por ebullición continua durante una hora (Nota 7). Calcular el valor de la solución expresado en gramos de óxido de calcio equivalentes a cada ml. de solución.

Nota 1.- El glicerol debe ser U.S.P. o mejor, de acuerdo a la U.S.P. XI (junio 1-1936) no debe tener menos de 95% de $C_3H_5(OH)_3$ y su peso específico no debe ser menor de 1,249 a 25° C. El uso de glicerol "químicamente puro" es permitido si no contiene más agua que el U.S.P. El agua no se incluye comunmente entre las impurezas.

Nota 2.- El etanol absoluto se puede reemplazar por etanol anhidro desnaturalizado de acuerdo a la Fórmula N°: 3a ó 2 b de el U.S. Bureau of Internal Revenue.- El 95% de etanol + 5% metanol de acuerdo a la Fórmula 3a; ó 99,5% de etanol + 0,5% de benzol de acuerdo a la fórmula N° 2 b.-

Nota 3.- El glicerol y etanol son altamente higroscópicos. Se debe evitar la exposición de ellos y otros materiales innecesariamente a la acción del agua y CO_2 del aire.

Son convenientes botellas con la salida cerca del fondo o cerradas con sifones. Pueden ser tapadas arriba y protegidas con tubos que contienen cal sodada. Los condensadores pueden ser también tapados arriba con estos tubos.

Nota 4. El acetato de amonio se vende húmedo y debe ser secado lo mejor posible. Puede ser desecado sobre un agente desecador durante dos semanas o más.

Nota 5. Algunas veces el óxido de calcio puro forma costra en el fondo del frasco, especialmente si el glicerol es anhidro. Este inconveniente puede ser evitado, colocando unos gramos de arena de cuarzo limpia y seca, en el frasco, antes de introducir el óxido de calcio y el solvente.

Nota 6. Si se usa un tapón nuevo y tiene polvo blanco, hay que lavarlo antes de usarlo. Un tubo de vidrio de 6 mm. de diámetro y 50-100 cm de largo, puede usarse como condensador enfriado a aire, pero un condensador corto no es recomendable por perderse alcohol por evaporación.

En tal caso es necesario agregar alcohol neutralizado de tiempo en tiempo para mantener constante la relación etanol glicerol. Si la proporción es mayor de uno a tres, puede tener lugar una descomposición parcial del cemento.

Un refrigerante a agua es lo más satisfactorio y puede ser de unos 30 cm. de largo.

Pueden ocurrir algunas pérdidas durante las titulaciones, estas deben ser compensadas por agregado de alcohol neutralizado.

Nota 7. El punto final no es el mismo para la solución ^{caliente} que para la fría. La titulación debe ser hecha siempre mientras la solución está caliente (si el punto final se determina cuidadosamente, la solución se volverá rosada al enfriarse, y esto pone en evidencia que el punto final no ha sido grandemente sobrepasado.

Procedimiento:

2. Pesar 1 g. de clinker o cemento finamente molido (Nota 1) en un frasco (Erlenmeyer) agregar 60 ml de solvente al frasco y proceder como en la standardización de la solución de acetato de amonio. Se considera que se ha alcanzado el punto final cuando el contenido en óxido de calcio no aumenta en más de 0,05% durante las últimas dos horas de ebullición (Nota 2).

Multiplicar la lectura de la bureta por el valor de la solución standard y por 100, para obtener el porcentaje de óxido de calcio libre en la muestra,-

Nota 1.- El método está especialmente ideado para clinker fresco y como no diferencia entre óxido de calcio libre e hidróxido de calcio libre. Todo el hidróxido de calcio que pueda estar presente estará incluido en la determinación y se calculará como óxido de calcio libre. El método puede ser aplicado a cemento o clinker viejo si se desea, pero la posibilidad de la presencia de hidróxido de calcio debe ser tenida en cuenta.

La muestra debe ser suficientemente molida como para pasar completamente a través de un tamiz standard N.º 200 (74 micrones) si eso no ocurre, tomar aproximadamente 1,2 g. de la muestra y tamizarla por un pequeño tamiz. Moler el residuo en un mortero de ágata hasta que sea lo suficientemente fino como para pasar por el tamiz. Evitar una molienda excesiva o la innecesaria exposición de la muestra a la atmósfera. Mezclar todo y pesar 1 g. para la determinación.

Nota 2.- No se debe agregar un exceso de acetato de amonio cada vez, porque sino puede reaccionar con los silicatos y aluminatos de cal-

cio. es una buena precaución dejar al principio un ligero color rosado, después de cada titulación.

En las últimas titulaciones, si hay duda del exacto punto final, agregar una gota del indicador al líquido en el frasco y observar atentamente el lugar en que el indicador toca el líquido. Si no aparece color el punto final se ha alcanzado.

Si la mezcla sedimenta durante la ebullición y deja una capa de solución parcialmente clara, otra manera de evitar la dificultad en apreciar un cambio en el color de la solución, es retirar el frasco después del agregado de acetato de amonio de manera de evitar la dispersión de la muestra. El contenido del Erlenmeyer debe ser agitado vigorosamente después que éste ha sido conectado nuevamente con el condensador.

Una lámpara fuerte con reflector puede ser usada para ayudar a establecer el punto final.

Si es necesario dejar la determinación sin completar, sacar el Erlenmeyer, agregar suficiente acetato de amonio como para eliminar el color rosado y tapar el Erlenmeyer. Cuando se reconozca la determinación, se debe servir la mezcla antes de repetir las titulaciones.

Técnica acelerada:

Para practicar la técnica acelerada del método de la glicerina se empleó la modificación de Brandenburg (Koch Products 31 N° 6 (1931) 68-9) siguiendo la técnica dada por A.S.T.M. (A.S.T.M. Standards 19.2 Parte II pag. 1061) usándose además como catalizador NaCl .

Metódo B

Soluciones especiales necesarias:

3 (a) Indicador. Preparar el indicador como se describe en la sección 1(a)

b) Solvente. Preparar el solvente como se describe en la sección 1 (b). Para acelerar la disolución del CaO libre se usa Ba Cl₂ anhidro o Na Cl. Si se usa Ba Cl₂ anhidro, se lo disuelve a razón de 1 g por cada 60 ml de solvente antes de que éste sea neutralizado.

Si se usa Na Cl, agregar 0,5 g de él al frasco que contiene el solvente y la muestra o el CaO recientemente preparado, al comienzo de la determinación o standardización, según sea el caso.

(c) Solución standard de acetato de amonio. Preparar y standardizar la solución de acetato de amonio como se describe en la sección 1 (c) usando un acelerador como se especifica en el párrafo (b).

Procedimiento:

4. Determinar CaO libre en clinkers o cementos como se indica en la sección 2, con las siguientes excepciones:

- (a) Usar Ba Cl₂ anhidro o Na Cl como se indica en la sección 3(b).
- (b) Hacer las primeras titulaciones con intervalos de 5-10 minutos.
- (c) El punto final se considera alcanzado cuando el contenido de cal libre no aumenta en más de 0,05% durante la última hora de ebullición (Nota).

Nota: Si la ebullición se prolonga demasiado, la muestra puede ser parcialmente descompuesta y el punto final puede ser oscurecido por

productos colorados de descomposición. El método B tiene tendencia a dar resultados más altos que el método A. Los resultados obtenidos por ambos métodos comunmente concuerdan.

Se dan a continuación los resultados obtenidos, consignéndose además el promedio de los obtenidos por el método del fenol.

En algunas muestras se ha dosado el Ca^{++} solubilizado en la glicerina, filtrando a succión por crisol filtrante, lavando con alcohol y dosando en el filtrado calcio, previa eliminación del Ba^{++} en los casos en que se había usado Ba Cl_2 como acelerador.

Muestra	Fenol	Glicerina	Glic. comp.	Glic. \dagger Ba Cl_2	Glic. \blacklozenge Ba Cl_2 comp.	Glic. \blacklozenge Na Cl	Glic. \blacklozenge Na Cl comp.
A ₄	0,92	0,85	-	0,89	-	0,90	-
"	-	-	-	0,87	-	0,92	-
B ₄	0,94	0,88	1,13	0,91	-	0,98	-
"	-	0,92	1,15	0,94	-	0,96	-
C ₄	1,81	1,70	-	1,90	2,10	2,01	-
"	-	-	-	1,90	2,13	2,05	-
E ₄	0,39	0,35	-	0,07	-	0,45	-
"	-	0,37	-	0,07	-	0,49	-

(continúa)

(continuación)

Muestra	Fenol	Glicerina	Glic. comp.	Glic. ♦ Ba Cl ₂	Glic. ♦ Ba Cl ₂ comp	Glic. ♦ Na Cl	Glic. ♦ Na Cl comp.
F ₁	2,09	-	-	1,81	2,10	2,05	2,35
"	-	-	-	1,86	-	2,05	2,33
F ₂	2,17	-	-	-	-	2,26	-
"	-	-	-	-	-	2,29	-
F ₁₀	1,85	1,80	-	1,88	-	2,14	-
"	-	1,82	-	1,88	-	2,14	-
F ₁₁	2,63	2,72	-	2,81	-	-	-
"	-	2,75	-	2,0	-	-	-
I ₁	1,46	1,60	-	1,48	-	1,42	-
"	-	1,58	-	1,47	-	1,40	-
L ₁	2,75	-	-	2,41	-	2,65	-
"	-	-	-	2,45	-	2,60	-
L ₄	3,35	-	-	3,15	-	3,32	-
"	-	-	-	3,30	-	3,35	-
N ₂	1,74	-	-	2,07	-	2,33	2,65
"	-	-	-	2,10	-	2,40	2,69
O ₂	1,71	1,72	-	-	-	1,86	-
"	-	1,76	-	-	-	1,91	-

De los resultados anteriores se deduce que dentro del límite de error de estos métodos, se obtienen valores concordantes.

Llama la atención que el calcio valorado en el soluble glicero-alcohólico, expresado en CaO, es siempre de 0,20 a 0,30 su-

rior al obtenido en la titulación con acetato de amonio.

Además debe influir algo, especialmente al emplear Na Cl como acelerador, la composición del cemento, en especial la presencia de $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, pues la muestra N₂ (cemento blanco), da una diferencia de aproximadamente 0,60 entre el valor obtenido por el método del fenol y el de la glicerina acelerado con Na Cl, lo que induciría a pensar en un posible ataque del $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

CONCLUSIONES:

De los ensayos efectuados, podemos decir, que como técnica los métodos de la glicerina son incómodos pues deben hacerse titulaciones que duran varias horas con una solución alcohólica a ebullición.

Por otra parte el punto final en las titulaciones es más inseguro que en el método del fenol; las precauciones a tomar son mayores pues debe mantenerse anhidra la mezcla glicero-alcohólica durante todo el proceso a pesar de la cantidad de veces que debe destaparse el erlenmeyer para agregar la solución de acetato de amonio.

Damos a continuación con carácter ilustrativo la comparación de los resultados obtenidos por once operadores en un estudio sobre métodos de análisis realizado por el I. P. T. (San Pablo-Brasil) durante los años 1936-1938.

Diferencia entre los resultados más alejados:

Muestra N ^o	% CaO libre
5	1,31
6	0,25
7	0,48
8	1,04
9	0,26

Diferencias máximas del valor medio:

Muestra N ^o	% CaO libre
5	0,79
6	0,14
7	0,26
8	0,52
9	0,15

Fueden consultarse también los ensayos efectuados por 37 laboratorios sobre 5 muestras por iniciativa de A.S.T.C. (Bul. A.S.T.C. Nro. 94 (1938) 47-51), o bien los que dan los autores del método (Ind. Eng. Chem. An. Ed. Vol. 2 N^o 3 (1930) pag. 298): obtenidos en 17 laboratorios sobre ocho muestras de cemento.

Cemento N ^o	Valor medio	Valor máximo	Valor mínimo	Desviación del val. med.	Promedia %	Error Probable
1	7,4	8,5	6,3	0,5	6,8	0,41
8	6,6	7,8	5,7	0,4	6,1	0,38
2	4,3	5,3	3,2	0,4	9,3	0,36
5	2,4	3,1	1,7	0,3	12,5	0,29

Cemento Nº	Valor medio	Valor - máximo	Valor mínimo	Desviación del val.med.	Promedia %	Error Probable
3	1,6	2,2	0,9	0,3	18,7	0,28
6	0,9	1,9	0,6	0,2	22,2	0,14
4	0,3	0,6	0,0	0,1	33,3	0,12
7	0,1	0,5	0,0	0,1	100,0	0,06

Además hemos observado que los cementos de bajo contenido en CaO libre aparentan al principio carecer de él, pues la coloración aparece al cabo de cierto tiempo (viraje del indicador), quizá a esto se suma el efecto producido sobre el punto de viraje por la temperatura a que se halla la solución, vale decir, partiendo de una mezcla glicero-alcohólica ligeramente alcalina a temperatura ambiente resulta ácida a la temperatura de ebullición.

En resumen: preferimos el método del fenol al de la glicerina; y dentro de este último la técnica que emplee como acelerador de Cl₂.

CaO LIBRE EN CEMENTOS

P. O. F. H. A.

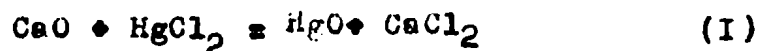
METODO DE TANANAEFF Y KULLBERG

Zeitsch.f.analyt.Chemic 1932.179-83

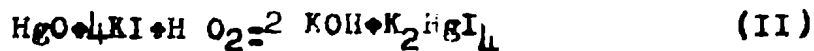
Zement 21 (1932) 489.

Principio del método:

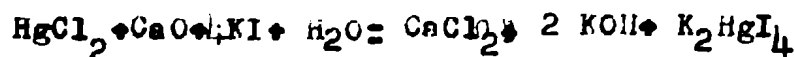
El óxido de calcio y también el óxido de magnesio, reaccionan con el cloruro mercurico para dar óxido mercúrico. Como los demás compuestos de calcio que contiene el cemento no reaccionan con el cloruro mercurico, se puede utilizar esta reacción para la evaluación de óxido de calcio libre.-

Reacciones:

El óxido de mercurio formado, tratado por solución alcohólica de ioduro de potasio permite, previa separación del exceso de cloruro mercurico, que se pueda efectuar luego una titulación alícalimétrica:



La ecuación total es:



Técnicas:

Se ponen 0,2 a 0,5 gr. de cemento en un Erlenmeyer con tapa esmerilada y se agrega cloruro mercúrico cristalizado en cantidad doble de la necesaria para el óxido de calcio libre sospechado en la muestra. Se agregan 10 a 15 perlas de vidrio y 20 a 25 ml. de alcohol absoluto.

Se agita en forma circular durante 15 a 20 minutos; el contenido del Erlenmeyer se vuelve más o menos amarillo, según la cantidad de óxido de calcio libre.

Se filtra sin hacer pasar las perlas de vidrio al filtro y se lava con alcohol hasta eliminación completa de cloruro mercúrico. Esto se comprueba, al no producirse coloración negra, por dilución con agua de algunas gotas del filtrado en un tubo de ensayo en el que se agrega sulfuro de amonio.

Se lava entonces el insoluble sobre el filtro con solución saturada de ioduro de potasio, previamente secado, en alcohol absoluto caliente. El óxido de mercurio se disuelve y el color amarillo desaparece. Se continúa el lavado hasta que el líquido filtrado no sea alcalino a la fenolftaleína.

Se diluye el filtrado con 30 ml. de agua fría, se agrega he-
liantina y se titula el álcali con ácido clorhídrico 0,1 normal.

Expresión de resultados:

El tanto por ciento de óxido de calcio libre se calcula en la siguiente forma:

$$\frac{T^{HCl}}{P} / CaO \cdot V \cdot 100 = \% CaO$$

Siendo:

V = ml. de HCl 0,1 normal gastados.

P = peso de cemento.

T $\frac{\text{HCl}}{\text{Oca}}$ = equivalente en CaO del HCl 0,1 normal expresado en CaO

Comentarios:

Al referirse a este método V.Rodt (Zement 23 (1934) 608) expresa que da resultados inaceptables porque la reacción se produce solamente con alcohol que contenga agua, en cuyo caso el cemento se hidrata en parte y además el óxido de magnesio también interviene.

Respecto al agua: Se debe manifestar que como se pudo comprobar experimentalmente, no es cierto que sea necesaria la presencia de agua para que se produzcan las reacciones (I) y (II). Además en la técnica de Tananeff y Kühlberg solamente se agrega agua, para efectuar la titulación alcalimétrica, después de separar el residuo de cemento.

Respecto al óxido de magnesio: Aceptando que reaccione con el HgCl_2 en forma semejante al CaO, hay que tener en cuenta que tan solo una parte del Mg total se encuentre como MgO libre, periclasea.

Las condiciones de equilibrio entre CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 no permiten al MgO combinarse con Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 a menos que no haya suficiente CaO para satisfacerlos completamente.

Cuando el contenido en CaO es bajo, insuficiente para la existencia de $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, una parte del MgO puede aparecer como espinel y como $2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, pero el CaO puede reemplazarle en tales compuestos para dar $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, habiéndose encontrado también compuestos intermedios tales como $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$;

3 CaO.MgO.SiO_2 merwinita), 2 $\text{CaO.MgO.Fe}_2\text{O}_3$; 4 $\text{CaO.2 MgO.Al}_2\text{O}_3. \text{Fe}_2\text{O}_3$ y CaO.MgO.SiO_2 .

Por lo tanto no hay compuestos de MgO que estén en equilibrio con los constituyentes ricos en CaO del cemento portland. En el caso de que algún compuesto de MgO existiera o se pueda haber formado es rápidamente transformado en compuesto de CaO durante el proceso de clinkerización. Si existe suficiente CaO como para que se pueda formar 3 CaO.SiO_2 , el MgO se encuentra totalmente sin combinar (H. zur Strassen Zement 25, 218-21 (1936)). (H. E. Schwiete y H. zur Strassen. Zement 25, 861-5, 879-82 (1936)). (I. L. Lefand y V. V. Serov. Tzement 3 N° 7, 7-18 (1935) cf. I. L. Lefand y V. V. Serov. Tzement. 2 N° 1, 5-21 (1934) (C.A. 30-1535)).

En los cementos argentinos de acuerdo a la fórmula de Bogué (R. H. Bogue Ind. Eng. Chem. An. Ed. 1, (4) 192 (1929)) para calcular la composición potencial en componentes del cemento portland, se determina siempre la existencia de 3 CaO.SiO_2 lo que se comprueba por el método petrográfico con la identificación de la alita. Por lo tanto debemos desechar la posibilidad de la existencia de compuestos de MgO.-

Luego el MgO se encontrará libre, como periclase, o en solución. Se ha demostrado que no forma solución sólida con 3 CaO.SiO_2 ; 2 CaO.SiO_2 ; 3 $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$; o 5 $\text{CaO.3 Al}_2\text{O}_3$ (W. C. Hansen, J. Am. Chem. Soc. 50, 3081 (1928)) y (U. S. Steel. Corp. Diagramas de equilibrio de fase de óxidos refractarios. Láminas 1, 3, 4 (1934)).

En el 4 $\text{CaO. Al}_2\text{O}_3. \text{Fe}_2\text{O}_3$ se disuelve hasta un 2%, estos

crisales con la causa del color verde del clinker (H.E.Schwiete y H.zur Strassen Zement 23,511, (1934)) y (H.E.Schwiete y H.zur Strassen Zement 25,861-5, 879-82 (1936)).

Hansen, estudiando el sistema $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} - 5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ (H.C.Hausen J.Am.Chem.Soc.50,3081 (1928)) encontró que funde a 1715° y que el MgO se disuelve en el líquido formado hasta un 7%. Si al sistema se lo enfría rápidamente, el líquido se convierte en vidrio, y el MgO permanece en solución en este. Cuando se lo calienta a la temperatura de formación del líquido o ligeramente inferior parte del líquido cristaliza y el MgO se separa como periclasa.

La solubilidad del MgO en el líquido del Sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5\text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ varía entre 5% y 33% (H.F.Mc.Murdie y Insley, J.Res.Nat.Bur.Stand.16,467 (1936) Res.paper 884) pero para la composición del cemento portland entre 6% y 18%.-

Brownmiller ha encontrado que a $1400^\circ-1450^\circ$ alrededor de 4-6% de MgO se disuelve en el líquido del sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO}-2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), que tenían relaciones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ entre 0,68 y 3,0.

Con estos antecedentes podemos afirmar que cuando en el clinker, de un cemento que contiene MgO, existe vidrio, (fase no cristalizada) parte o todo el MgO se encuentra disuelto en él. Por lo tanto: el contenido de periclasa de un clinker es función del contenido total de MgO, del porcentaje de vidrio y de su composición

El contenido aproximado de vidrio se puede determinar microscópicamente con platina de integración, en cortes o superficies pulidas de clinker. (O.E.Kadczewski y H.E.Schwiete. Zement 27,246-57,

275-80,287-91, (1938)).

Lerch y Brownmiller han ideado un método que se basa en la variación del calor de disolución con el contenido en vidrio (J. Res.Nat.Bur.of Stand. 18;609-22;37).

Para la determinación directa del MgO cristalizado, Lerch propone un método que se basa en la disolución de los demás constituyentes por una mezcla de ácido NO_3H y FH (J.Res.Nat.Bur.Stand.20;80;1938). Por ejemplo, para un clinker que contiene 3% de MgO y cuyo contenido en vidrio se lo hace variar por distinto tratamiento térmico tenemos:

% de vidrio = 0	% MgO1. = 0,8
" 2	" 0,3
" 8	" 0,2

y para otro con 4,2% de MgO tenemos

% de vidrio = 1	% MgO1 = 1,3
" 21	" 0,6
" 22	" 0,5

Indirectamente la presencia de MgO libre se determina por ensayos de constancia de volumen encontrándose que las menores expansiones se obtenían (en el ensayo de la autoclave a 177°C) con los clinkers rápidamente enfriados, siendo también menores las expansiones para los que tenían alto contenido en hierro a igual -- contenido en MgO y mismo tratamiento térmico (Concrete Cement Mill 45;199-223;1937). Estos resultados experimentales confirman los anteriores trabajos.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL MÉTODO DE TANANAEFF y KÜHLBERG

A pesar de juicios adversos al método, se decidió ensayarlo con muestras ya analizadas por el método del fenol; los resultados obtenidos fueron evidentemente inaceptables. No se consideró correcta la idea de rechazar un método por el solo motivo de no dar aparentemente buenos resultados, prefiriéndose investigar las causas de error y en lo posible tratar de subsanarlas. Con tal propósito se efectuaron diversas y repetidas experiencias de exploración.

Comprobación:

Se siguió la técnica de Tananaeff con ligeras variantes. Sobre 1 gr. de muestra C3 filtrando y lavando en crisol filtrante, se gastaron en la titulación 1,8 ml. de ácido clorhídrico aproximadamente N/15 (1 ml. 20,00182 g. CaO) habiéndose gastado por el método del fenol, para la misma muestra y con el mismo ácido 10,1 y 10,3 ml.

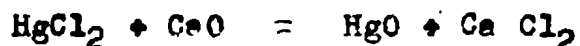
Observación:

La comprobación de una gran diferencia entre los resultados (1,8 con respecto a 10,1 y 10,3) motivó que se procediera a investigar cuales eran las posibles causas de error en las distintas etapas de la reacción; para ello se efectuó el siguiente plan:

Etapas 1a.: Formación del óxido de mercurio. Reacción (I)

Etapa 2a.: Disolución del óxido de mercurio. Reacción (II).

Reacción I: formación del óxido de mercurio



Para comprobarlo con CaO, obtenido por calcinación de CaCO₃, se le agregó HgCl₂ y alcohol etílico, notándose enseguida que la reacción se producía pues se formaba un compuesto rojo. Igual resultado se obtuvo agregando el HgCl₂ en solución alcohólica.

Comprobación experimental

Basada en la misma reacción que el método para la valoración de CaO libre en cementos Tananeeff y Kühnberg (Zeitsch.f.analyt.Chemie 1932 182-3) proponen un ensayo cualitativo:

"Sobre un vidrio de reloj se coloca una pequeña porción de HgCl₂, se cubre con cemento y se cubre este a su vez con HgCl₂. Se agregan 8-10 gotas de alcohol absoluto, y se calienta suavemente, al medio minuto se produce color amarillo donde hay CaO libre. La reacción es muy sensible. La coloración es tanto más intensa cuanto más CaO libre hay. El cuadro que sigue indica los colores que se obtienen con distintos porcentajes de CaO libre:

" con 0,02%	CaO libre		amarillo pálido
" 0,05"	"	"	amarillo paja
" 0,10"	"	"	amarillo
" 0,20"	"	"	amarillo intenso
" 0,40"	"	"	pardusco
" 0,60"	"	"	pardo

"con 0,80 %	CaO	libre	chocolate
" " 1,-- "	"	"	chocolate oscuro
" " 2-10 "	"	"	rojo pardusco

Con muestras de cemento cuyo contenido en CaO libre era conocido, por haberse efectuado su valoración por el método del fenol, se realizaron ensayos de acuerdo a la técnica descrita obteniéndose resultados concordantes con los colores indicados en la tabla. Por lo tanto en las condiciones del ensayo cualitativo la formación del HgO es evidente. Podría ocurrir que no fuese cuantitativa, pues el HgO al formarse cubriría al CaO rodeando los núcleos aún no descompuestos, imposibilitando así su completa transformación. Llamó la atención el hecho de obtenerse coloraciones parduscas en muestras de alto contenido en CaO libre (hasta de un 3%) pues el color del HgO es amarillo o rojo. Por otra parte en los ensayos cuantitativos el color amarillo era mucho menos intenso que en los correspondientes ensayos cualitativos.

Reacción II: Disolución del HgO:

Para observar si el inconveniente estaba en la disolución del HgO por la solución alcohólica de KI, se repitió la operación filtrando por papel de filtro y lavando repetidas veces con solución alcohólica de KI, caliente; se notó que sobre las paredes del filtro se formaban por enfriamiento, pequeños cristales brillantes (de KI), ante la duda que entorpeciesen por aislación la disolución del HgO, después de cada lavada con KI, se lavaba con alcohol caliente.-

Titulado se gastaron 1,5 ml. de HCl aproximadamente N/15.

Intensificación de ambas reacciones efectuándolas en caliente

Con objeto de intensificar el tratamiento para la formación del HgO y luego la disolución del mismo se efectuó la siguiente experiencia:

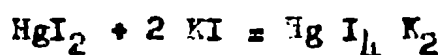
En un vaso Erlenmeyer de 250 ml. se colocaron 1 gr. de cemento C3, 0,2 gr. de Hg Cl₂, 25 ml. de alcohol absoluto, 10-15 perlas de vidrio, se conectó un refrigerante a reflujo y se calentó, manteniendo una ebullición suave durante dos horas, agitándose repetidas veces. Se filtró por crisol de Gooch, lavó con alcohol absoluto, hasta eliminación de HgCl₂. Se transfirió el residuo conjuntamente con la placa agujereada y el contenido a un Erlenmeyer de 250 ml., se agregaron aproximadamente 1 gr. de KI seco y 30 ml. de alcohol absoluto, se conectó un refrigerante a reflujo y calentando se mantuvo a ebullición suave durante 30 minutos, agitando frecuentemente. Se filtró por Gooch, se lavó con alcohol absoluto. Se pasó el filtrado a un Erlenmeyer de 250 ml. destilándose la mayor parte del alcohol (en forma semejante a lo que se hace en el método del fenol). Se dejó enfriar, se agregaron 100 ml. de agua. Titulado se gastaron 1,1 ml. de HCl aproximadamente N/15.-

Conclusiones: Se presenta la paradójica situación de que cuanto más se quieren forzar las condiciones para favorecer ambas reacciones, I y II, los resultados van disminuyendo. Solo se puede afirmar que en las condiciones del ensayo cualitativo la formación del HgO es evidente, quedando en duda si lo es totalmente para la técnica cuantita-

tiva, lo mismo que si es completa la disolución del HgO.-

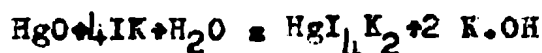
Disolución del HgO en soluciones de KI:

La disolución del HgO en soluciones acuosas de KI se efectúa en la siguiente forma:



(Pascal. Tomo 8 pag. 891 - Jehn. Arch. Pharm. 1-97-1872 y Jahresber 270-1872).

El HgO se ha propuesto como droga patrón para verificar el título de soluciones ácidas y alcalinas basándose en la siguiente reacción:



(Pascal. Tomo 8 pag. 892).

El estudio del sistema HgI₂, KI y alcohol o acetona ha permitido obtener algunas sales que no cristalizan en solución acuosa.

(Pascal. Tomo 8 pag. 1036-37).

Ensayo de disolución del HgO en solución alcohólica caliente de KI:

Para observar mejor la disolución del HgO se efectuó la siguiente experiencia:

En un Erlenmeyer de 250 ml. se colocaron: HgO (amarillo), KI pulverizado y alcohol absoluto; se conectó un refrigerante a reflujo, se calentó suavemente hasta ebullición, observándose lo siguiente: disolución rápida de KI (polvo blanco), el HgO pasó a solución, ad-

quiriendo ésta color amarillo, que luego se fué oscureciendo separándose por reducción Hg, quedando finalmente el líquido incoloro.

Por lo tanto los bajos resultados obtenidos podrían atribuirse por lo menos en parte a la reducción del HgO formado.-

Poder reductor de diversos disolventes sobre el HgO:

Para hacer un estudio comparativo del poder reductor de diversos disolventes sobre el HgO se realizaron las siguientes experiencias:

En un Erlenmeyer de 300 ml. con tapa esmerilada se colocaron, en estufa a 55° C durante una hora; agitando varias veces:

- 1) 30 ml. de agua, 0,1 gr. de HgO, 0,5 gr. de KI
- 2) 30 ml. de alcohol metílico, 0,1 gr. de HgO, 0,5 gr. de KI
- 3) 30 ml. de alcohol etílico, 0,1 gr. de HgO, 0,5 gr. de KI
- 4) 30 ml. de acetona, 0,1 gr. de HgO, 0,5 gr. de KI.

Se calentó a 55° C por ser 56° C el P.E. de la acetona, y poder considerar 55° C. como la temperatura aproximadamente media a que se realizan los lavados con solución alcohólica caliente de KI en la técnica de Tananaeff.

El calentamiento se prolongó durante una hora, exagerando el tiempo en comparación con lo que se efectuaría en la práctica, para hacer resaltar más la influencia de los diversos disolventes.

El ensayo con agua (1) se tomó como tipo de comparación.

Se tomó 0,1 g. + 0,1 mg. de HgO para que el error de pesada del mismo fuese despreciable con respecto al que se cometería luego en la titulación volumétrica. Por otra parte 0,1 g. de HgO equivalen

a 0,026 g.de CaO que corresponderían a 2,6% de CaO libre operando sobre 1 g.de muestra, valor que puede ser alcanzado y aún superado por algunos cementsos ricos en CaO libre.

Para formar K_2HgI_4 , para 0,1 g.de HgO se requerirían 0,306 g. de KI, se emplearon 0,5 g. para que hubiese en exceso.

En todos los ensayos se observó la disolución rápida del KI acompañada por la del HgO, llegando a ser total antes de los 15 minutos. Después de una hora de calentamiento se observó:

- 1) Con agua: da solución amarilla
- 2) Con alcohol metílico: da solución amarilla
- 3) Con alcohol etílico: da solución amarilla con Hg reducido.
- 4) Con acetona: da solución ligeramente amarillenta.

Llama la atención la coloración de la solución cetónica.-

Se agregaron a todos 70 ml.de agua y se tituló con HCl aproximadamente N/15, usándose heliantina como indicador. Se obtuvieron los siguientes resultados:

1) Con agua	HCl aprox.N/15	14,5 ml.
2) Con alcohol metílico	"	14,5 "
3) Con alcohol etílico	"	11,2 "
4) Con acetona	"	14,4 "

Tomando como tipo de comparación la titulación efectuada en medio acuoso, se comprueba que el alcohol metílico y la acetona, en esas condiciones, (a 55° C y durante una hora) prácticamente no ejercen acción reductora sobre el HgO; la diferencia encontrada para alcohol etílico (11,2 ml. con respecto a 14,5 ml.) no es suficiente para explicar los resultados tan bajos obtenidos en las ex-

perencias anteriores.

Sustitución del alcohol etílico por metílico

Ante los resultados anteriores se pensó sustituir el alcohol etílico por metílico en todas las etapas de la evaluación del CaO libre.

Con ello tendría la ventaja de que siendo el KI mucho más soluble, se podría efectuar la disolución del HgO con solución a temperatura ambiente, lo que es mucho más ventajoso que tener que hacerlo con solución caliente, que hay que prepararla en el momento, lo que resulta muy incómodo.

Las solubilidades del KI en alcoholes absolutos son las siguientes: 100 g. de alcohol metílico disuelven 16,5 g. de KI a 20°, 5
 100 g. de alcohol etílico disuelven 1,75 g. de KI a 20°, 5.
 100 " " " " " " " " 0,46 " " " " 15°-20°.

(Solub. of inorg. and org. comp. Seidell tomo 1 pag. 415)

Es evidente que el KI es lo suficiente soluble en alcohol metílico como para efectuar la disolución del HgO a temperatura ambiente.

Comprobación experimental:

Se efectuó la siguiente experiencia: Sobre 1 g. de cemento C. 3 se siguió la técnica de Tananaeff con las siguientes modificaciones: sustitución del alcohol etílico por metílico y disolución del HgO con solución de KI al 10% (g/ml.) en alcohol metílico a temperatura ambiente. Titulado con HCl a aproximadamente N/15 se gastaron 2,9 ml.

Conclusiones

Como sabemos, por una experiencia anterior, que la disolución y posterior titulación del HgO en solución de KI en alcohol metílico son cuantitativas, y el valor obtenido en la experiencia anterior es excesivamente bajo, cabe suponer, que en las condiciones en que se ha realizado la experiencia, la reacción I no es completa.

Modificación de las condiciones experimentales:

Como en el ensayo cualitativo la formación del HgO era evidente, se trató de efectuar la determinación cuantitativa en condiciones semejantes a la de aquella, para ello se efectuó la siguiente experiencia: En un mortero de porcelana vidriada se pulverizaron 0,5 gr. de HgCl₂ cristalizado se lo mezcló con 1 gr. de cemento (C3) se transfirió a un Erlenmeyer de 300 ml. con tapa esmerilada, se agregaron 10-15 perlas de vidrio y 1,5 ml. de alcohol metílico, se agitó girando al Erlenmeyer en forma tal que el rodar de las perlas favoreciese la mezcla y evitase la formación de grumos. Enseguida la mezcla tomó coloración anaranjada, lo que evidenciaba la formación de HgO.- Se dejó reposar durante 5 minutos agitándose de vez en cuando. Se agregaron 25 ml. de alcohol metílico, se filtró por crisol filtrante, se lavó con alcohol metílico. Se cambió de kitasato. Disolvióse el HgO formado con solución de KI al 10% en alcohol metílico. Al filtrado se le agregó agua y se tituló con HCl aproximadamente N/15. Indicador azul de bromo fenol.

- | | | | | |
|------------|-------|-----------|--------------------------|-------------------------|
| 1) 8,6 ml. | (8,0) | CaO libre | g ¹ /g = 1,46 | (método del fenol 1,82) |
| 2) 8,8 " | (8,2) | " " | " 1,48 | " |

en blanco 0,6 ml.

1 ml = 0,00182 g. CaO

Reposo 15 m., HgCl₂ cristalizado: En igual forma que el anterior:

1) 9,3 ml. (8,7) CaO libre g%/g = 1,58 (met. del fenol 1,82)

2) 9,3 " (8,7 " " 1,52 "

en blanco 0,6

Reposo 15 m. a 60° C., HgCl₂ pulverizado: en forma semejante a los casos anteriores pero dejándolo estar en estufa a 60°.

1) 10,4 ml. (9,8) CaO libre g%/g = 1,79 (met. del fenol 1,82)

2) 10,4 " (9,8) " " " = 1,79 "

Resultados concordantes con los obtenidos por el método del fenol.

Inconvenientes: Hay que mezclar bien el HgCl₂ con el cemento en el mortero, lo que resulta molesto, pues algo de HgCl₂ en polvo fino se eleva al aire. Hay que evitar la formación de grumos mediante buena agitación y tratando de romperlos con las perlas de vidrio.

Tentativa de evitar la mezcla: Para salvar uno de los inconvenientes anteriores se efectuó la mezcla cemento HgCl₂ dentro del Erlenmeyer.

Se siguió la siguiente técnica: 1 g. de cemento (C.3) más 0,5 g. de HgCl₂ pulverizado más 10-15 perlas de vidrio se colocaron en un Erlenmeyer de 300 ml. con tapa esmerilada. Se removió girando al Erlenmeyer para agitar la mezcla; se agregó 1 ml. de alcohol metílico, se agitó tratando de que no quedasen grumos, se dejó 10-20 minutos en reposo a 50° 60° C, agitando de vez en cuando; se agregaron 25 ml. de alcohol metílico. Se filtró por crisol filtrante de Gooch, lavó dos veces con 10 ml. de alcohol metílico (para elimi-

nar el HgCl_2).

Se cambió de kitasato; se agregaron 10 ml. de solución de KI al 10% en alcohol metílico, al Erlenmeyer; se pasó al Gooch, se dejó estar unos minutos sin succión para que se disolviese el HgO formado. Se hizo vacío para filtrar. Se repitió esta operación dos veces con 5 ml. de solución de KI al 10%. Se lavó por última vez con 10 ml. de alcohol metílico.

Se pasó el filtrado a un Erlenmeyer. Se agregaron 70 ml. de agua y 0,2 ml. de solución de rojo de metilo y se tituló con HCl aproximadamente $N/15$ (1 ml \approx 0,00182g CaO).

1)	9,4 ml.	(9,05)	CaO libre	g%/g \approx 1,65	(met de fenol 1,82)
2)	8,9 "	(8,55)	" "	" 1,56	"
3)	9,8 "	(9,45)	" "	" 1,72	"
			en blanco	0,35	

Los resultados no han sido reproducibles ni concordantes con los obtenidos por el método del fenol.

Inconvenientes: La mezcla tiene poca movilidad debido al pequeño volumen de líquido (el suficiente para impregnar la mezcla como en el ensayo cualitativo) lo que motiva que queden grumos y por lo tanto CaO libre, sin reaccionar, lo que ocasiona que los resultados sean bajos y no reproducibles.

Disolución del HgO : Dudando que la disolución del HgO por la solución de KI no hubiese sido cuantitativa, se volvieron a lavar dos de los residuos en los crisoles de Gooch, según la técnica descrita y al titular se gastaron 0,35 ml. de ClH $N/15$ para ambos, igual

que en el ensayo en blanco, lo que comprueba que la disolución es total con la técnica empleada.

Consecuencias: De lo expuesto se deduce, como era de prever, que es necesario un íntimo contacto entre el cemento y el HgCl_2 ; se pensó entonces en agregarlo en solución para favorecer su reacción con el CaO libre, con lo que además se evitaría la molestia de tener que mezclar el HgCl_2 molido y el cemento.

Para la elección del disolvente se tuvo en cuenta la solubilidad del HgCl_2 en el mismo y que no interfiriese en las reacciones. No debía tener carácter ácido, por ejemplo: ácido acético; ni básico piridina, en reducir el HgO , por ejemplo: alcohol alílico.

Solubilidad del HgCl_2 en diversos alcoholes:

(Pascal Traité de Chimie Minerale tomo 8 pag.956).

Peso en gramos de HgCl_2 por 100 gramos de solución saturada a t° en diversos alcoholes.

t°	metílico	Etílico	Propitico-n	Butílico n	Isobutílico
-30°	-	14,5	15,0	-	-
-20°	-	20,1	15,7	13,5	-
-10°	15,2	26,5	16,5	13,7	-
0°	20,1	29,8	17,4	14,0	5,2
+10°	26,3	30,6	18,0	14,3	6,0
+20°	34,0	32,0	18,8	14,6	6,8
+25°	40,0	32,5	19,5	15,5	7,2
30°	44,4	33,7	20,0	16,5	7,5
40°	58,6	35,6	23,0	19,6	9,7

60°	62,5	41,2	29,8	26,5	17,0
80°	66,0	47,5	36,8	33,0	24,9
100°	70,1	54,3	43,8	-	31,7
120°	73,5	61,5	50,6	-	39,2
150°	78,5	-	-	-	-

Solubilidad del HgCl₂ en acetona.

A 25° C, 100 g. de acetona disuelven 54,9 g. de HgCl₂

100 g. de solución saturada a 25° C contienen 36,1 g. de HgCl₂.

Solubilidad del HgCl₂ en eter anhidro

t°	20° a 60°	70°	80°	90°	100°	110°
HgCl ₂ p.100	6	6,4	7	7,5	8	8,5

Solubilidad del HgCl₂ en sulfuro de carbono.

t°	-10°	0	10	15	20	25	30
HgCl ₂ p.100	0,010	0,018	0,026	0,032	0,042	0,053	0,063

Solubilidad de HgCl₂ en benceno

t°	0°	10°	20°	25-	30°	40°
HgCl ₂ p.100	0,20	0,39	0,56	0,64	0,71	0,84

(Pascal tomo 8 page.957).

Teniendo en cuenta que a temperatura ambiente (20°25°) el mejor disolvente para el HgCl₂ es el alcohol metílico y considerando que de los disolventes ensayados para comparar su acción sobre el HgO resultó también ser el mejor (por no ejercer

acción reductora sobre el HgO en las condiciones del ensayo) se decidió emplear una solución saturada a temperatura ambiente de HgCl_2 en alcohol metílico.

Como para cada mol de CaO (56.0700) (I.C.T. tomo 1 pag.143) se requiere un mol de HgCl_2 (271,526) (I.C.T. tomo 1 pag.120). Considerando como límite superior para un cemento, 4% de CaO libre, al operar sobre un gramo se tienen 0,04 g. de CaO libre, que le corresponden aproximadamente 0,2g. de HgCl_2 . Si empleamos 2 ml. de solución saturada a temperatura ambiente, de HgCl_2 en alcohol metílico tendremos HgCl_2 en exceso para la reacción y además un volumen mayor de líquido que hará que la mezcla sea más fluida.

Agregado del HgCl_2 en solución saturada en alcohol metílico.

Para comprobar la suposición anterior se efectuó la siguiente experiencia: En un Erlenmeyer de 300 ml. con tapa esmerilada se colocaron: 1 g de cemento (. C3 .) 10-15 perlas de vidrio y 2 ml. de solución saturada de HgCl_2 en alcohol metílico, se agitó para mezclar bien tratando que con el movimiento de las perlas de vidrio se rompiesen los grumos. Se continuó como en la experiencia anterior dejándolo 15 m. en reposo a temperatura ambiente.

Titulado con HCl aproximadamente $N/15$ (1 ml = 0,00182g CaO) y usando rojo de metilo como indicador se gastaron 8,3 ml. que corresponden a 1,45 g%/g de CaO libre.

Inconvenientes: quedan porciones de cemento adheridas al fondo del Erlenmeyer que no intervienen en la reacción.

Comprobación: Para comprobar que no había sido completa la reacción entre el HgCl_2 y el CaO libre del cemento se efectuó la siguiente experiencia: El residuo de la filtración por el Gooch, conjuntamente con el anianto del mismo se pasaron al Erlenmeyer, repitiéndose el tratamiento en igual forma que en la experiencia anterior. Titulado con HCl ap. N/15 y rojo de metilo como indicador se gastaron 1,1 ml. lo que comprobó que la reacción no había sido completa.-

Influencia de la temperatura: Para observar la influencia de la temperatura se repitió la experiencia antes descrita, dejándolo 15 minutos en estufa a 55° y al titular se gastaron 9,8 ml. de HCl aproximadamente N/15 (1ml. \approx 0,00182 g de CaO).

Inconvenientes: Persistía la inseguridad de que la reacción fuese total por igual motivo que en el caso anterior.

Eliminación de la formación de grumos:

Siendo la causa de la inseguridad del método en ensayo y su falta de reproductibilidad la formación de grumos, vale decir la falta de un contacto total entre la solución de HgCl_2 con el CaO libre presente en el cemento; se trató de buscar la forma de evitar su formación.-

Se tuvo buen éxito efectuando una mezcla previa del cemento con arena fina. Se utilizó arena lavada con HCl y calcinada que pasaba por tamiz N° 50 y era retenida por tamiz N° 100.

Para favorecer la reacción se decidió agitar continuamente durante los 15 minutos.

Para ensayar estas modificaciones se efectuó la siguiente experiencia: a 1 g. de cemento (F10) en un Erlenmeyer de 300 ml. con tapa esmerilada se agregaron 2 g. de arena y 10-15 perlas de vidrio, se agitó bien para que se mezclase el cemento y la arena, se agregaron 2 ml. de solución saturada de HgCl_2 en alcohol metílico, se agitó durante 15 minutos notándose que la mezcla era lo suficientemente -- fluída como para permitir que las perlas removiesen el contenido del Erlenmeyer, observándose que no quedaban grumos. Se agregaron 25 ml. de alcohol metílico y se continuó como en las experiencias anteriores. Titulado se gastó de HCl aproximadamente N/15;

1) 9,9 ml. (9,6) CaO libre $\text{g}^{\circ}/\text{g} = 1,74$

2) 9,8 " (9,5) " " " = 1,72

en blanco 0,3 ml.

1 ml = 0,00182 g. CaO.

Por el método del fenol se obtuvo 1,83 y 1,87.

Inconvenientes: La agitación continua resulta incómoda e impide trabajar en serie por lo que se pensó en efectuarla en forma mecánica.

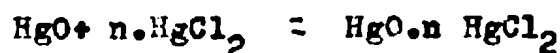
Se ensayó con buen éxito el conectar los Erlenmeyers por medio de una agarradera una a la máquina Ro-Tap a la que se le separaba el sistema del martillo. Con esto se obtuvo como ventaja salvar la incomodidad de la agitación a mano y efectuar un movimiento más eficiente y regular.-

Observación del cambio de aspecto: Para observar mejor los cambios de coloración durante la reacción se ensayó con un cemento blanco (N2) operando como en el ensayo anterior, al agregar la solución de

HgCl_2 se produjo una coloración amarilla anaranjada, después de 15 minutos de agitación en la Ro-Tap queda ligeramente amarillo, a los 30 minutos casi totalmente blanco (quizá interfiera el color de la arena). Durante la filtración y lavado con alcohol metílico se notó que nuevamente se coloreaba.

Posiblemente el HgO se combina con algún otro compuesto de la mezcla, muy probablemente con el HgCl_2 para dar algún complejo blanco o incoloro que por un posterior lavado con alcohol metílico se vuelva a descomponer dejando HgO libre.

Probablemente ocurra:



Titulado con HCl aproximadamente $\text{N}/15$ se gastaron:

15 m.de agitación en Ro-Tap.

- | | | | |
|----|---------------|--------------------|------------------------------|
| 1) | 8,7 ml. (8,4) | CaO libre | $\text{g\%}/\text{g} = 1,53$ |
| 2) | 8,65 " (8,35) | " | " 1,52 |

30 m.de agitación en Ro-Tap.

- | | | | |
|----|-----------------|--------------------|------------------------------|
| 3) | 8,65 ml. (8,35) | CaO libre | $\text{g\%}/\text{g} = 1,52$ |
| 4) | 8,7 " (8,4) | " | " 1,53 |

en blanco 0,3"

1 ml. 0,00182 g CaO .

Por el método del fenol se obtuvo 1,75 y 1,73.

Dudando de que debido a la formación del posible complejo algo de HgO pasase soluble en la primera filtración se tituló el primer filtrado de una de las muestras (de la N^o3) gastándose 0,35 ml, prácticamente lo mismo que en el ensayo en blanco.

Comprobación: Como en la reacción entre el CaO libre del cemento y la solución de HgCl_2 por cada mol de CaO se produce uno de CaCl_2 que debe pasar soluble en la primera filtración luego analizando estos filtrados y dosando su contenido en Ca tendremos un método para controlar la reacción.

Para ello se transfirió el filtrado a un vaso de precipitados, se agregó agua, heliantina y HCl hasta viraje rojo vivo del indicador. Se concentró para eliminar la mayor parte del alcohol. Se le hizo pasar corriente de H_2S para precipitar el Hg. Se filtró y lavó el precipitado. Al filtrado se le hizo pasar nuevamente H_2S en caliente para verificar si la precipitación había sido total. Se concentró en caliente hasta eliminación total del H_2S . Se oxidó con agua de bromo. Se agregó NH_3 en caliente para precipitar $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, obteniéndose en todos los casos resultados negativos. Se acidificó con HCl. Se agregó solución saturada de oxalato de amonio y en caliente se precipitó oxalato de calcio por neutralización con NH_3 gota a gota.

Al día siguiente se filtró y tituló con K MnO_4 , 1N.-

Se juntaron los filtrados de las cuatro muestras, se concentró, se llevó a sequedad a baño maría, luego a estufa a 120°C , se eliminaron sales de amonio calentando primeramente sobre plancha eléctrica y luego a llama directa.

Se tomó con H_2O y HCl se filtró y se precipitó Mg con solución de $(\text{NH}_4)_2 \text{PO}_4$, filtrándose al día siguiente y pesándose como $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$.-

Los detalles de técnica y las soluciones empleadas fueron

los comunes en los análisis de Cemento Portland.

Resultados:

1)	CaO g%/g	:	1,70	diferencia	0,17
2)	"		1,72	"	0,20
3)	"		1,73	"	0,21
4)	"		1,75	"	0,22

MgO en (1+2+3+4): 0,012 g.

MgO promedio g%/g: 0,03

La muestra de cemento contenía 0,72% de MgO.-

El MgO disuelto corresponde a un 4,2% del total.

Llama la atención la concordancia entre las titulaciones por el método del fenol y las obtenidas por análisis del primer filtrado.

Para comprobar que no existía Ca proveniente de la disolución del yeso lo que falsearía la anterior comprobación, se efectuó la siguiente experiencia:

Sobre 1 g de cemento y con una agitación de 15 minutos en la Ro-Tap, operando en forma semejante a los casos anteriores, filtrando y lavando con alcohol metílico en la forma descrita anteriormente se desechó el residuo del filtro y en el filtrado se investigó sulfato. Para ello se transfirió a un vaso de precipitados se agregó agua, se acidificó con HCl y se calentó a ebullición. Se agregó solución de BaCl₂, no produciéndose precipitado aún después de varias horas.-

Conclusiones

De la concordancia entre la valoración de Ca en el filtra-

de y el método del fenol se deduce que la reacción entre el CaO libre y el HgCl_2 es cuantitativa.

Respecto a la diferencia, entre la titulación alcalimétrica y la valoración del Ca, para conocer su causa se ideó el siguiente plan:

- 1º) Estudio de las condiciones en que se debe efectuar la reacción.
Determinación de la constante de corrección.
- 2º) Estudio de los posibles complejos del HgO con el HgCl_2 para una mejor comprensión de la reacción.
- 3º) Dosificación del CaCl_2 formado en la reacción entre el CaO y el HgCl_2 .

Como consecuencia de los ensayos efectuados se propone el siguiente método para la evaluación de CaO libre en cemento con carácter provisorio:

Reactivos:

- 1.- Alcohol metílico anhidro.
- 2.- Solución de KI, desecado en estufa a 120°C durante 3 horas, al 10% en alcohol metílico anhidro.
- 3.- Solución de HgCl_2 , desecado al vacío, saturada a temperatura ambiente, en alcohol metílico anhidro.
- 4.- Solución de HCl aproximadamente N/15 normalizada con respecto a CaO obtenido por calcinación de CaCO_3 . (Ver método del fenol).
- 5.- Solución de rojo de metilo.
- 6.- Arena lavada con HCl y calcinada. Tamizada, que pasa por tamiz N° 50 y es retenida por tamiz N° 100.-

Técnica:

Se pesa 1 g. ($\pm 0,001$ g) de cemento y 2 g ($\pm 0,1$) de arena; se pasan a un Erlenmeyer de 200-300 ml. de capacidad, se agregan 10-15 perlas de vidrio, se agita para mezclar bien. Se agregan 2 ml. de solución saturada de $HgCl_2$ y se mueve el Erlenmeyer en forma tal que las perlas renuevan su contenido. Se lo conecta con una agarra-dera a la Ro-Tap a la que se le ha desconectado el sistema del martillo, se le hace funcionar durante 15 minutos. Se retira el Erlenmeyer de la Ro-Tap, se agregan 25 ml. de alcohol metílico, se agita nuevamente y se filtra por crisol de porcelana filtrante o de Gooch.

Se lava dos veces el Erlenmeyer con 10 ml. de alcohol metílico, para eliminar el $HgCl_2$, vertiéndose cada vez en el filtro.-

Se cambia de kitsato, se lava el Erlenmeyer con 10 ml de solución de KI al 10%. Se pasa el líquido al crisol filtrante, sin haber efectuado el vacío, se deja algunos minutos para permitir la disolución del HgO , se hace vacío para filtrar. Se repite el lavado en igual forma dos veces más con 5 ml. de solución de KI al 10% y una última vez con 10 ml. de alcohol metílico.

Se agregan 0,2 ml. de solución de rojo de metilo y 70 ml. de agua, se titula con HCl aproximadamente N/15.

El blanco del indicador se determina con 20 ml. de solución de KI al 10% en alcohol metílico, 10 ml. de alcohol metílico, 70 ml. de agua y 0,2 ml. de solución de rojo de metilo.

El tanto por ciento de CaO libre se calcula operando sobre 1 g. de cemento:

$$T(a-b).100 = \% \text{ CaO}$$

siendo:

T = título de la solución de HCl expresado en CaO.

a = ml. de solución gastados.

b = blanco del indicador.

Observaciones:

La titulación se efectúa en un líquido no coloreado siendo or lo tanto claro el viraje del indicador.

Ensayos efectuados:

En una muestra de cemento (N^o F-11) se aplicó por duplicado la técnica descripta, y en una de ellas se efectuó dosaje de Ca⁺⁺ previa eliminación de HgCl₂ obteniéndose:

N ^o	CaO l. (alcalimétrico)	CaO l. (permanganométrico)
1	1,99	-
2	1,98	2,13

Se obtuvo una diferencia de 0,15 entre ambos valores.

Comprobaciones:

Para comprobar cuantitativamente la valoración de CaO se prepararon muestras de contenido conocido en CaO libre.

El CaO se obtuvo por calcinación de cantidades pesadas de CaCO₃, se transfirió a un Erlenmeyer, se agregó 3 g. de arena y se procedió en la forma habitual.

Ensayo N ^o	CaCO ₃	CaO	ml. HCl N/15	CaO dosado	diferencia
1	0,0214	0,0120	5,50	0,0097	0,0023
2	0,0265	0,0118	7,15	0,0127	0,0021

Se formó compuesto rojo (HgO) desde un principio.

Se observe que entre ambos valores hay una diferencia; cabe la duda de que la transformación no haya sido total (por haber quedado alguna porción recubierta) por lo que se debería además haber dosado el Ca^{++} en el primer filtrado previa eliminación del $HgCl_2$.

Se repitió la experiencia anterior con muestras equivalentes a cementos de bajo, mediano y alto contenido en CaO libre; pero reservándose el primer filtrado para la dosificación a Ca^{++} , previa eliminación de $HgCl_2$.

Nº	Color	mlClH N/15.	CaO libre %	CaO dosado	Diferencia
1	-	0,3	0	0	0
2	blanco	1,9	0,30	0,46	0,16
3	amarillo	4,6	0,81	0,97	0,16
4	anaranjado	10,8	1,97	2,12	0,15

De esta serie de experiencias y de las anteriores se pone de manifiesto una "disminución" del CaO , que se debe producir por alguna de las siguientes causas:

- 1º) Solubilización de HgO en forma de complejo, que pasaría en el primer filtrado, por lo que no se valoraría en la posterior solubilización con KI y titulación alcalimétrica.
- 2º) Compuestos ácidos producidos a partir del alcohol metílico que se combinarían con el HgO .

Interferencia del HgO

A pesar de las consideraciones hechas al tratar anteriormente este tema, se decidió efectuar su comprobación experimental.

Para comprobarlo cualitativamente, se colocó en un Erlenmeyer MgO finamente pulverizado y solución saturada de $HgCl_2$ en alcohol metílico, no notándose cambio visible.

En un vidrio de reloj se colocó MgO y se cubrió con solución de $HgCl_2$, calentose suavemente; mientras hubo líquido no se observó cambio, pero al evaporarse se notó la aparición de una coloración roja.

Colocando MgO y solución de $HgCl_2$ en un Erlenmeyer y calentando durante una hora a $200^{\circ} C$ se nota la formación de un polvo negro pesado.

Estas experiencias no excluyen la posibilidad de que en presencia de solución de $HgCl_2$ no reaccione el MgO, pues puede ser que se forme el "compuesto blanco" en forma semejante a lo que ocurre con el CaO libre en el cemento, lo que estaría de acuerdo -- con las otras dos experiencias.-

Para comprobarlo cuantitativamente, se efectuó una serie de determinaciones con cantidades crecientes de MgO obtenido por calcinación a 1100° de CO_3Mg p.a.; se apregó 3 g. de arena y 2.5 ml. de solución saturada de $HgCl_2$ en alcohol metílico a $20^{\circ} C$.

Ensayo N ^o	MgOg.	Corresp. MgO%	mlClHv/15
1	0,0050	0,5	0,3
2	0,0100	1,0	0,3
3	0,0200	2,0	0,3
4	0,0300	3,0	0,4

Prácticamente en estos cuatro ensayos parecería no haber influencia del MgO en la valoración; pero como se ha comprobado

que entre la valoración alícalimétrica y la titulación acompañimétrica del Ca^{++} que pasa en el primer filtrado existe una diferencia (queda algo de CaO sin valorar) podría ocurrir que en forma semejante existiese un umbral que no se hubiese alcanzado en las experiencias anteriores.

Se decidió repetir estas experiencias empleando mayor cantidad de MgO y determinando en el filtrado Mg^{++} previa eliminación del Hg^{++} , para saber cuanto MgO había entrado en reacción y poder compararlo con el dosado.

Ensayo	MgOg	H ₂ Odosado	ml Cl ₂ N/15	MgO	Diferencia MgOg.
5	0,0520	0,0016	0,63 (0,30)	0,00040	0,0012
6	0,0614	0,0023	0,90 (0,55)	0,00080	0,0015

Las diferencias obtenidas 0,0012 g. y 0,0015 g. corresponden en CaO a 0,0017 g. y 0,0021 g. valores que están de acuerdo con los ya obtenidos.

De este conjunto de experiencias se deduce que el MgO reacciona en forma semejante al CaO pero con mucha menor velocidad, pues de 0,0520 g. solo reaccionaron 0,0016 g. vale decir aproximadamente el 3% del MgO presente, lo que indudablemente estará muy influenciado por el estado de división en que se encuentre el MgO , pero que teniendo en cuenta el bajo porcentaje de MgO que tienen los cementos su influencia ha de ser siempre pequeña.

Influencia de los álcalis:

Con una muestra de cemento de contenido relativamente alto en álcalis:

Na ₂ O	g/p.	0,86
K ₂ O	"	0,73
MgO	"	1,45

Se efectuaron cuatro ensayos, en la siguiente forma:

Ensayo 1 y 2: a 1 % de cemento, 2 % de arena y 1 % de bolas de vidrio, se agregaron 2,5 ml. de alcohol metílico; se agitó durante 30 minutos en la ho-Tap, se filtró, lavó con alcohol metílico y se llevó a 100 ml. con agua, titulose con HCl N/15. Se costaron:

1	0,35 (0)
2	0,35 (0)

Vale decir, no se solubilizan compuestos alcalinos en el tratamiento con alcohol metílico.-

Ensayo 3 y 4: se le determinó CaO libre de acuerdo a la técnica establecida, y en el primer filtrado se dosificó Ca⁺⁺ por manometría, previamente eliminación de Mg⁺⁺.

Nº	ml HCl N/15	CaO 1 ^o	CaO dosado	Diferencia
3	16,2	2,97	3,00	0,03
4	16,15	2,96	2,98	0,02

La pequeña diferencia observada, comparada con la obtenida en los ensayos efectuados utilizando CaO es una prueba de que los compuestos alcalinos y también el MgO, en este caso interfieren en la valoración del CaO libre.

Comprobaciones:

Después de ensayos efectuados para poner de manifiesto las dificultades e inconvenientes que presenta la técnica antes

,

,

obtenido en la solución de PbCl_2 en H_2O y en la solución de PbCl_2 en H_2O y en la solución de PbCl_2 en H_2O .

38	51.401 (15)	0.1
1	5.55 (5.20)	0.97
2	5.50 (5.15)	0.96
3	5.55 (5.20)	0.97

CONCLUSIONES

En los ensayos anteriores se deduce que el método es reproducible; de hecho, los datos obtenidos con otros el cemento que en la solución que se.

Se ha observado una diferencia entre el valor observado de la conductividad y el valor calculado en la solución de Ca^{++} soluble en agua. Este hecho se podría explicar un valor constante en la solución, pero con una diferencia.

Con respecto al método parece ser que se disuelve aproximadamente el 10% de la muestra, probablemente debido a la presencia de impurezas en la muestra.

Los resultados obtenidos en la muestra de PbCl_2 en H_2O y en la solución de PbCl_2 en H_2O y en la solución de PbCl_2 en H_2O son similares; como así mismo del tiempo en que se trata el cemento con la solución de PbCl_2 .

CONCLUSIONES DE LA SOLUCIÓN DE PbCl_2

En los ensayos anteriores se deduce que el método es reproducible; de hecho, los datos obtenidos con otros el cemento que en la solución que se. Se ha observado una diferencia entre el valor observado de la conductividad y el valor calculado en la solución de Ca^{++} soluble en agua. Este hecho se podría explicar un valor constante en la solución, pero con una diferencia. Con respecto al método parece ser que se disuelve aproximadamente el 10% de la muestra, probablemente debido a la presencia de impurezas en la muestra. Los resultados obtenidos en la muestra de PbCl_2 en H_2O y en la solución de PbCl_2 en H_2O y en la solución de PbCl_2 en H_2O son similares; como así mismo del tiempo en que se trata el cemento con la solución de PbCl_2 .

•

MODIFICACION DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES EN

QUE SE EFECTUA LA REACCION

Continuando con la idea primera de efectuar la determinación cuantitativa en condiciones semejantes a las que se efectuaba el ensayo cualitativo, se había modificado ya la técnica en el sentido de que el CaO libre del cemento estuviese en contacto con una elevada concentración de HgCl_2 , pero además en aquel ensayo - la concentración de Hg Cl_2 iba en aumento pues la sal se disolvía progresivamente en el alcohol y la reacción se efectuaba en caliente. Por ello se efectuaron una serie de ensayos empleando cemento blanco, para poder observar mejor el cambio de aspecto y coloraciones en distintas condiciones, y comprobar además la influencia que ellas tenían en los resultados cuantitativos, tomando como referencia los resultados obtenidos con el mismo cemento, empleando el método del fenol (1,74%), la técnica modificada anteriormente citada (1,53%) y el valor obtenido en la valoración del Ca^{++} soluble en el primer filtrado (1,73%).

Influencia de la velocidad de agregado del HgCl_2 :

Se pensó en agregar una cantidad de solución de HgCl_2 suficiente como para humedecer la mezcla cemento arena.

Se realizó la siguiente experiencia: 1 g. de cemento (C. N2) en un Erlenmeyer, 2 g. de arena y 15 perlas de vidrio; se agitó para mezclar bien y con un movimiento apropiado del Erlenmeyer se

juntó en uno de los costados. Se agregaron 0,8 ml. de solución saturada de HgCl_2 en alcohol metílico a 20°, dejándola caer por las paredes de manera que fuese impregnando lentamente el cemento; se dejó estar durante 5 minutos manteniendo el Erlenmeyer inclinado; se notó entonces rápida coloración anaranjada rojiza. Se agregó 1,2 ml. de solución saturada de HgCl_2 y se corrió en el aparato Ro Tap, agitándose durante 15 minutos al cabo de los cuales quedaba de color amarillo claro. Se agregaron 25 ml. de alcohol metílico y se continuó en la forma descripta en la técnica modificada.

Titulado con HCl N/15 se obtuvieron los siguientes resultados:

Nº	ml. HCl N/15	CaO 1.%
1	6,1 (5,75)	1,08
2	6,95 (6,60)	1,23
3	6,95 (6,60)	1,23
4	6,85 (6,50)	1,21

Entre paréntesis descontado el blanco del indicador.

El dejar en reposo durante 5 minutos el polvo humedecido con la solución de HgCl_2 , favorece la formación de grumos, cuya destrucción no es total aún después de los 15 minutos de agitación en la Ro Tap. lo que explica los bajos resultados obtenidos.

Se repitió la experiencia anterior dejando 10 minutos en reposo después de agregar los 0,8 ml. de solución y luego agitando 5 minutos. Los cambios de coloración fueron semejantes al caso anterior.

Titulado se obtuvo:

Nº	ml. HCl N/15	CaO l. %
1	5,5 (5,15)	0,96
2	5,7 (5,35)	1,--

Tomado el residuo después de la disolución con solución de KI en un vidrio de reloj y agregada solución de Hg Cl₂, al cabo de 5 minutos al calor suave se coloreó de anaranjado, lo que denotó la presencia de CaO libre; por lo que la reacción no había sido completa.

Repetida la experiencia anterior pero agitando durante 30 minutos se obtuvo

Nº	ml. HCl N/15	CaO l. %
1	7,3 (6,95)	1,30
2	7,5 (7,15)	1,34

Entre paréntesis descontado el blanco del indicador.

Caben iguales observaciones que en los casos anteriores.

CONCLUSION:

En presencia de pequeña cantidad de reactivo se forma un compuesto rojizo (HgO?) que se transforma parcialmente en otro más claro por un posterior segregado de reactivo.

Influencia de la temperatura:

Un gramo de cemento (N.2), 2 g. de arena y 15 perlas de vidrio en un Erlenmeyer, se agitaron para mezclar y se juntó toda la carga en uno de los costados. Dejándolo caer por las paredes se agregaron 0,8 ml. de la solución de Hg Cl₂ en alcohol metílico saturada

a 20° de manera que la mezcla quedó impregnada. Se lo dejó estar a unos 60 C durante 5 minutos (se repiten las condiciones experimentales del ensayo cualitativo). Se agregaron 1,2 ml. de solución de $HgCl_2$ continuándose en igual forma que en la experiencia anterior.

Se observó que el color en la primera etapa era mucho más subido llegando al rojo, y que la decoloración posterior alcanza tan solo al anaranjado.

Nº	ml. HCl	N/15	CaO1%
1	8,0	(7,65)	1,43
2	8,6	(8,25)	1,54
3	7,9	(7,55)	1,34
4	7,8	(7,45)	1,32

Entre paréntesis descontado el blanco del indicador.

Si bien los resultados son superiores a los obtenidos operando en frío, la falta de reproductibilidad es excesiva, teniéndose que explicar en igual forma que en el caso anterior.

La acción de una temperatura superior favorece la formación de compuestos de color rojo ($HgO?$) que se "decoloran" más difícilmente.

Para observar la influencia de la solución de $HgCl_2$ agregada después del reposo en caliente, sobre la "decoloración", se repitió la experiencia anterior colocando una cantidad de solución suficiente para reaccionar con el CaO libre agregando luego alcohol metílico para aumentar la fluidez de la mezcla, disminuyendo la concentración del $HgCl_2$.

Para ello se efectuó la siguiente experiencia:

Se preparó la mezcla como en el caso anterior, se agregaron 1,5 ml. de la solución de HgCl_2 y después del reposo en caliente 3 ml. de alcohol metílico, sometiéndose a la agitación durante 15 minutos, continuándose en la forma habitual.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Nº	ml. HCl N/15	CaO 1%
1	6,4 (6,05)	1,13
2	6,9 (6,55)	1,22

Se observó que la coloración inicial no fué tan intensa llegando al anaranjado y que la "decoloración" durante la agitación no fué total alcanzándose un color amarillo.

Con respecto a los valores obtenidos en la valoración caben las mismas observaciones que en los casos anteriores.

Disminución de la concentración de la solución de HgCl_2

Para que la solución de HgCl_2 fuese actuando en forma progresiva, vale decir, como si se fuese aumentando su concentración, se efectuó la siguiente experiencia:

1 g. de cemento, 2 g. de arena y 15 perlas de vidrio, se mezclaron bien y se juntó todo en uno de los costados del Erlenmeyer como en los casos anteriores. Se agregó 1 ml. de alcohol metílico y se dejó para que se impregnara bien 5 minutos en reposo. Se dejaron caer por las paredes 2 ml. de solución de HgCl_2 en alcohol metílico y se procedió como de costumbre, observándose que al impregnarse la mezcla cemento-arena con la solución de HgCl_2 tomaba una coloración

rojiza y que luego por agitación la "decoloración" no era total lle-
cándose a un color amarillo-anaranjado.

Titulado con HCl N/15 se obtuvieron los siguientes resulta-
dos

nº	ml HCl N/15	CaO l. %
1	7,3 (6,95)	1,30
2	7,6 (7,25)	1,36
3	7,0 (6,65)	1,24
4	6,9 (6,55)	1,22

Entre paréntesis descontado el blanco del indicador.

Caben iguales observaciones que en los casos anteriores.

CONCLUSIONES

De los ensayos efectuados para observar la influencia de -
ciertas condiciones experimentales sobre la marcha de la reacción, y
su influencia en los resultados obtenidos, se sacaron las siguien-
tes conclusiones:

1^a): El dejar en reposo la mezcla cemento-arena después del agre-
gado de reactivos, favorece la formación de grumos los que dificul-
tan un íntimo contacto entre el CaO libre del cemento y el $HgCl_2$ lo
que impide que la reacción sea cuantitativa.

2^a): Al regar un exceso de solución saturada de $HgCl_2$ y agitar in-
mediatamente, se forma posiblemente un oxiclورو de mercurio de co-
lor blanco.

3^a): Si no hay gran exceso de $HgCl_2$ se forman compuestos rojizos o
anaranjados, que por posterior agregado de solución de $HgCl_2$ van pa-
sando a compuestos amarillo claro o blancos.

4²) La elevación de temperatura favorece la formación de compuestos coloreados.

5²) Ninguna de las variaciones ensayadas parece tener aplicación para modificar la técnica para la valoración del CaO libre, pero sí, para el estudio de los compuestos que se forman al reaccionar el CaO con la solución de HgCl₂ en alcohol metílico, o quizás entre el HgO y la solución en alcohol metílico de HgCl₂, y poder así, hacer una mejor interpretación del desarrollo de la reacción.

OXICLORUROS DE MERCURIO

Generalidades

Para explicar los diversos cambios de color se podría suponer que el HgO formado por interreacción entre el CaO y el HgCl₂, se combinase con un exceso de HgCl₂ para dar compuestos del tipo m HgO n. HgCl₂.

Consultada la Enciclopedia de Química Mineral de Pascal (Tomo 8 pag.963-4) se citaban los siguientes compuestos:

2 HgCl ₂ HgO	color amarillo limón;	sistema cúbico
HgCl ₂ HgO	" " oro ;	" ortorrómbico
HgCl ₂ 2HgO	" púrpura ;	" monoclinico
HgCl ₂ 4HgO	" marrón	

Llama la atención la falta de compuestos de color blanco, que permitirían explicar las experiencias con cemento blanco, pero como los compuestos citados se forman en soluciones acuosas de HgCl₂ y nosotros hemos operado con soluciones en alcohol de una concentración muy superior a aquellas, cabría la posibilidad de que se formase un compuesto de mayor contenido en Hg Cl₂ que el 2 Hg Cl₂ HgO; que de cumplirse la relación entre el color y el contenido en Hg Cl₂: a mayor contenido más claro es el compuesto, podría ser blanco.

Para comprobar esta suposición, se efectuó en condiciones interiores, la siguiente experiencia:

Enmeyer se colocaron 0,1 g. de HgO, previamente pul-

verizado y tamizado por muselina; 20 perlas de vidrio y 3 ml. de solución de HgCl_2 en alcohol metílico, se agitó durante 30 minutos al cabo de los cuales no se notó ningún cambio aparente pues no se producía ninguna decoloración".-

Repetida la experiencia anterior con el agregado de 0,2 ml. de NaOH 0,1N No se notó ninguna diferencia. Esta experiencia se efectuó porque según Palabon actúa como catalizador (ver resumen bibliográfico).

Después de un día se notó que el conjunto tenía color amarillento pálido, observándose al microscopio polarizante se comprobó que el HgO se había combinado, constatándose la presencia de cristales birrefringentes pequeños, de contornos rómbicos y otros prismáticos.

El hecho de que tarde más tiempo en formarse a partir de HgO que en la reacción con la cal libre del cemento se puede explicar admitiendo que el HgO que se forma en la reacción entre el HgCl_2 y el CaO produce HgO de mucho menor tamaño, teniendo por lo tanto mayor superficie específica reaccionante.

Para saber si estos eran los compuestos que se formaban en la reacción con el cemento, se tomó una muestra de alto contenido en CaO libre y se procedió en la forma acostumbrada, y después de media hora de abitación se agregó más solución de HgCl_2 y alcohol metílico (se agregó más HgCl_2 para no correr el riesgo que la dilución con alcohol metílico destruyese algún compuesto ya formado. Suspendido el material en el líquido y tomada una gota, observada al microscopio además de las formas propias del cemento se pudo comprobar la presencia de pequeños cristales de contornos rómbicos, por lo tan-

to se forman oxiclорuros de mercurio durante la reacción entre el CaO libre del cemento y la solución de HgCl_2 .

Para poder tener un mejor conocimiento, se decidió estudiar los compuestos que se forman comenzando por efectuar una recopilación bibliográfica para acumular antecedentes, un resumen de la cual se da a continuación:

Oxicloruros de mercurio: Propiedades:

Diversos oxiclорuros de mercurio han sido estudiados; los enumeraremos y citaremos sus propiedades y características principales, comenzando por los más ricos en HgCl_2 .

$2 \text{ Hg Cl}_2 - \text{HgO}$; $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$; $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$; $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$; $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ finalizando con el estudio de los sistemas $\text{HgCl}_2 - \text{HgO} - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Hg Cl}_2 - \text{HgO} - \text{alcohol etílico}$.

$2 \text{ HgCl}_2\text{HgO}$: De los oxiclорuros de mercurio conocidos el de mayor contenido en HgCl_2 es el $2 \text{ HgCl}_2\text{HgO}$; hasta hace poco era difícil conseguirlo al estado puro, llegándose hasta a poner en duda su existencia. Carozzi (Gazz.Chim.Ital.56-175-1926) utilizando el método de Arctwski), logró obtenerlo. Para ello se sumergen en una solución al 5% de HgCl_2 a $12^{\circ}14^{\circ} \text{ C}$. de temperatura, durante 10-15 días pequeños trozos de mármol sacroideo. Al cabo de dicho tiempo se observan los trozos de mármol recubiertos por cristales bien formados y de un tamaño discreto hasta de 1-2 mm.

Se presentan en individuos aislados perfectamente formados

y en agrupaciones cristalinas de color blanco tendiendo al amarillo limón; estables al aire.

Observados en microscopio polarizante dan extensión completa en todas direcciones, perteneciendo por lo tanto al sistema cúbico.

Estudiados cristalográficamente se encontraron al goniómetro las siguientes formas: Cubo (100); Octaedro (111) y Rombododecaedro (110). Las caras mas desarrolladas son las que pertenecen al rombododecaedro mientras que las del cubo y octaedro, están poco desarrolladas pudiendo llegar a faltar.

El índice de refracción determinado al goniómetro en un prisma de ángulo $= 60^\circ$ para luz de sodio a 18° $n_D = 2.001$.

La dispersión es mínima.

El peso específico al picnómetro empleando xilol a 16° es 6,39 (Carozzi) Thümenel encontró 6,42 (Arch. Pharm (3) 27-589-1889).

Estudios roengenográficos, realizados por Stanislaw Gawrych (Rozwinki Chem. 18; 217-19; (1938)) por el método de Debye-Scherrer confirmaron la estructura regular del cristal. La arista de la célula elemental mide $a = 9.211 = 0,009 \text{ \AA}$. Tomando como base que la célula elemental contiene cuatro partículas se calculó la densidad:

$$d_{\text{roeng.}} = 6,42$$

valor que concuerda con la determinación picnométrica.

HgCl₂ HgO: Taruggi (Gazz. Chim. Ital. 31; II 313; 1901) sumergiendo trozos de mármol sacaróideo en solución de HgCl₂ al 1,25% de ja-

de a temperatura ambiente durante 1500 días, obtuvo $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ de color amarillo oro y $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$ negro. Ceruzzi repitió este método (Gazz. Chim. Ital. 56; 175; 1926) estudiando la influencia de la luz.

Driol (Compte Rendue 152; 958; 1911) preparó un polvo amarillo amorfo por calentamiento de HgO durante 6 días a 100° con un exceso de solución de HgCl_2 al 30%; o por evaporación a baño maría de una solución saturada de HgO en HgCl_2 , lavando con alcohol para sacar el HgCl_2 .

Se presentan en agrupaciones de pequeñísimos individuos, o en casos raros en que están formados por un solo individuo llegan a un tamaño máximo de $1/2$ a $3/4$ de μm . Son de color amarillo oro, lípidos y transparentes y presentan forma prismática, siendo alargados según el eje z . Pertenecen al sistema ortorrómbico, probablemente clase bipiramidal. Se han podido reconocer las siguientes formas: 3 prismas: m (110) n (101) q (011); 3 pinacoides; a (100) b (010) c (001). Los prismas se hallan siempre presentes, los pinacoides c faltan totalmente o son poco desarrollados.

Relación axial:

$$a:b:c = 0,78363 : 1 : 0,52724.$$

No fué posible determinar el índice de refracción por no poder emplearse el método goniométrico por ser pequeños los cristales, ni el de inmersión por no disponerse de líquidos de índice de refracción suficientemente elevado.

$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$: Se lo puede preparar por acción de HgO finamente dividido sobre soluciones de HgCl_2 de distintas concentraciones y a di-

versas temperaturas (S. Garych, *Wosinski Chem.* 12, 107-11 (1933)), (S. Toda *Mem. Coll. Scien. Kyoto Imp. Univ.* 4, 305-7, (1921)), Pélabon *Comp. Rend.* 180, 143 (1925)).

Existen dos modificaciones, una roja en cristales prismáticos exagonales de densidad $d = 8,16$ y otra negra de cristales monoclinicos cuya densidad $d = 8,53-8,67$ presentándose como agujas - púrpura.

HgCl₂ HgO: Se lo prepara en forma semejante al anterior, empleando distintas concentraciones de HgCl₂.

Se obtiene como polvo amarillo o rojo ladrillo y como cristales prismáticos amarillos; se lo encuentra en la naturaleza formando el mineral Kleinita, en cristales exagonales amarillados y amarillos.

HgCl₂ 4HgO: Thénard lo obtuvo por agregado de una pequeña cantidad de KOH a una solución de HgCl₂, obteniendo un polvo marrón amorfo. S. Toda lo obtuvo conjuntamente con el HgCl₂ 2HgO.

Se han citado también ; HgCl₂ . 5 HgO y HgCl₂ 6 HgO.

HgCl₂-HgO-H₂O: S. Toda (*Mem. Coll. Scien. Kyoto. Imp. Univ* 4:305-7 (1921)) estudió las concentraciones de HgCl₂ en que se forman los oxicluros a 35° C. El HgCl₂ 2 HgO se forma cuando la solución contiene de 8,72 a 0,66 g de HgCl₂ por 100 g. de solución y el HgCl₂ 4 HgO en las que contienen de 0,66 a 0,08 g de HgCl₂ por 100 g. de solución.

Pélabon (*Comp. Rend.* 180-140-1925) obtiene las siguientes

concentraciones trabajando a 15° C.

Concentración de solución en eq. con HgCl_2	:	5.42%
" " " " " " $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$:	3.36"
" " " " " " $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$:	1.60"
" " " " " " $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$:	vestigios

Pélabon repitió las experiencias empleando alcohol absoluto observando que los equilibrios se alcanzan en más breve tiempo y que las concentraciones son mayores.

A 15° C las concentraciones son las siguientes:

Concentración de solución en eq. con HgCl_2	:	37.20%
" " " " " " $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$:	19,60"
" " " " " " $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$:	9.15"
" " " " " " $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$:	0,25"

OXICLORUROS DE MERCURIO.- ESTUDIO QUIMICO

Comprobada la formación de oxiclорuros de mercurio, se trató de identificarlos con los ya conocidos y en el caso especial del compuesto blanco que no se cita en ninguno de los trabajos consultados, determinar su composición.

Experiencias: En un Erlenmeyer se colocó 0,1 g. de HgO (amarillo), 20 perlas de vidrio y 3 ml. de solución de HgCl_2 . Se agitó durante 30 minutos. Después de 20 horas la transformación aparentaba ser total pues no se observaba HgO . El conjunto tenía color amarillo pálido.

Se filtro por crisol filtrante previamente tarado, se lavó con poco alcohol metílico. El color se intensificó algo posiblemente

te por descomposición parcial de algún oxiclорuro con pérdida de HgCl_2 . Se secó en estufa a 105° hasta constancia de peso; se pesó obteniéndose 0,2997 g.

Si se hubiese formado HgCl_2HgO (P.M. = 488,13), a partir de 0,1 g. de HgO se tendría que haber obtenido 0,2254 g.

Si se hubiese formado $2 \text{HgCl}_2\text{HgO}$ (P.M. = 759,65), a partir de 0,1 g. de HgO se tendría que haber obtenido 0,3507 g. Como se ha obtenido una pesada intermedia probablemente se hayan formado ambos: $2 \text{HgCl}_2\text{HgO}$ y HgCl_2HgO .

Para realizar un tratamiento análogo al que se efectúa en la valoración del CaO libre, se lavó con alcohol metílico el crisol filtrante con el compuesto; el color se fué intensificando hasta llegar al violado. Se secó en estufa a 105°C hasta constancia de peso obteniéndose 0,1386 g.

Si el compuesto que quedaba después del lavado hubiese sido el HgCl_2HgO (P.M. = 604,74) se debería de haber obtenido a partir de 0,1 g. de HgO , 0,1397 g. Probablemente haya habido una parcial descomposición del HgCl_2HgO . Comparese con el final del resumen bibliográfico.

De la experiencia anterior se deduce que se forman, por acción del HgCl_2 en solución en alcohol metílico sobre el HgO , oxiclорuros de mercurio y que por lavado con alcohol metílico se van descomponiendo con pérdida de HgCl_2 . Al efectuar estas experiencias no se habían consultado aún los trabajos de Pélabon.

Cada oxiclорuro debería de estar en equilibrio con una determinada concentración de HgCl_2 . Se ideó entonces preparar el compuesto más rico en HgCl_2 e ir diluyendo la solución de HgCl_2 obser-

vándo al microscópio la fase sólida y determinando las concentraciones de HgCl_2 , manteniendo todo el sistema a temperatura constante. También se pensó en determinar las concentraciones en equilibrio a distintas temperaturas para encontrar una explicación a las anteriores observaciones.

Por dificultades experimentales estas experiencias no pudieron llevarse a buen término.

Como en la experiencia anterior muy probablemente la reacción no se había completado pues la cantidad de compuesto obtenido equivalía a la formación de HgCl_2HgO y $2 \text{HgCl}_2\cdot\text{HgO}$ y el color no era totalmente blanco.

Se repitió la experiencia anterior operando sobre 1 g. de HgO (amarillo) previamente pulverizado y tamizado por muselina, en un Erlenmeyer, con 20 ml. de solución de HgCl_2 en alcohol metílico saturada a 20° ; para estar seguro de que la reacción era efectivamente completa se decidió prolongarla por más tiempo.

Después del primer día al agitar se notó que la fracción que más fácilmente se mantenía en suspensión era totalmente blanca, y el resto amarilla. Esta última fué disminuyendo día tras día y después de 8 días, durante los cuales se le agitaba frecuentemente, practicamente era totalmente blanco.

Se filtró por crisol filtrante previamente tarado. Se lavó con poco alcohol, llamando la atención la pronta coloración del compuesto, que se atribuyó a una descomposición, quizás superficial del compuesto blanco.

Se secó en estufa a 105° hasta constancia de peso; se pe-

só y se obtuvo 3,518 g. Si se hubiese formado el $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ (P.M = 759,65) a partir de 1 g de HgO (P.M = 216,61) se tendría que haber obtenido 3.507 g. que concuerda con el resultado obtenido.

Observado el compuesto se comprobó que había coloreado toda la masa, por lo que la descomposición:

(compuesto blanco) \rightarrow (compuesto anaranjado probablemente $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$) había sido completa.

Para ensayar la formación de oxiclорuros con distintas concentraciones de HgCl_2 , se efectuaron las siguientes experiencias:

Se prepararon dos series de Erlenmeyer con 1 g de HgO (amarillo) tamizado, y cantidades crecientes de solución saturada a 20°C de HgCl_2 en alcohol metílico y 15 perlas de vidrio para facilitar la agitación.

Uno de los ensayos se utilizaba para efectuar diversas observaciones microscópicas y el otro era reservado para luego poder separar y pesar el compuesto formado:

Nº	HgO	ml. sol. HgCl_2	ml. alc. metílico
1	1 g.	1	19
2	1 g.	3	17
3	1 g.	10	10
4	1 g.	20	-

En los ensayos 1 y 2 no se observó al principio ninguna modificación.

En 1, después de unos tres meses y cuando el volumen del líquido había ya disminuido debido al consumo motivado por repetidas

observaciones microscópicas, se notó la formación de grandes cristales de color violeta oscuro casi negros fácil de separar por levigación.

Pesados después de tres meses se obtuvo algo más de 1 g. En el ensayo 3 no se observaba al principio reacción, notándose al cabo de dos días la presencia de cristales. (Ver observación microscópica).

Después de tres meses se filtró, lavó y secó a 105° obteniéndose 3,1529 g.

En el ensayo 4 se observó al día siguiente la formación de cristales semejantes a los formados en el ensayo anterior además de otros de contornos rómbicos (Ver observación microscópica).

Para continuar el estudio del compuesto blanco, se sabía que una molécula de HgO estaba formando complejo con dos moléculas de HgCl₂; que los cristales formados, de contornos rómbicos, no correspondían a los del HgO.2 HgCl₂ que son cúbicos; y que al secarse en corriente de aire se transformaban colorándose; por lo tanto probablemente debía de estar compuesto por: HgO.2 HgCl₂n CH₃OH que perdería fácilmente CH₃OH colorándose.

Para poder separar el compuesto blanco sin tener que recurrir a la filtración, se efectuó una centrifugación lavando con pequeñas porciones de alcohol metílico.

Para comprobar la anterior suposición de que tuviese alcohol metílico se hicieron las siguientes experiencias:

1) Dejado al aire el compuesto separado por centrifugación pronto se coloreaba.

2) En un desecador con SO_4H_2 se colocó en una cápsula una porción del compuesto y se hizo vacío, notándose que rápidamente se coloreaba de amarillo parduzco.

3) En un desecador, privado de agente deshidratante, se colocó un vaso de precipitación con alcohol metílico y en una cápsula el compuesto blanco; efectuado el vacío no se notó ningún cambio, después de un día en la cápsula se había condensado alcohol metílico probablemente debido a que el compuesto blanco tiene una tensión de CH_3OH inferior a la del CH_3OH a esa temperatura, o quizás a que se hallaba impurificado con HgCl_2 .

Se repitió la experiencia anterior colocando en un vaso una solución saturada de HgCl_2 , notándose que el compuesto blanco no quedaba seco.

Se agregó entonces HgCl_2 sólido y volvió a hacer el vacío notándose que al cabo de un día el compuesto permanecía seco.

Con las experiencias anteriores queda comprobado que la fórmula del compuesto es $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$.

Para conocer el contenido en CH_3OH , se determinó su pérdida de peso a 105° durante una hora obteniéndose 6,65% y 6,25%.-

Para $\text{HgO} \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ corresponde 4,04

" $\text{HgO} \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ " 7,78

Teniendo en cuenta que aún operando rápidamente una pequeña descomposición se produce, puede considerarse como muy probable la fórmula siguiente: $\text{HgO} \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$.

Se repitió la experiencia anterior pero cuidando de que no se descompusiese el compuesto, efectuando el trasvaso al pesa

filtro en atmósfera de alcohol metílico y regulando la tensión de este de manera que no se observase ninguna coloración. Se obtuvo una pérdida de peso de 8,44% lo que confirma la anterior suposición de que cristalizase con dos moléculas de CH_3OH .

Otra forma de poner de manifiesto la descomposición del compuesto blanco sin pérdida de HgCl_2 , en forma semejante a lo que ocurre al descomponerse al aire o al vacío, sería tratarlo con un líquido en el que fuese poco soluble el HgCl_2 y fuese miscible con el CH_3OH .

Consultada la solubilidad del HgCl_2 en diversos disolventes, se encontró que el que reunía esas condiciones era el benzol (Pascal tomo 8 pag.957).

Solubilidad del HgCl_2 en benzol:

T.C	0°	10°	20°	25°	30°	40°
HgCl_2 p.100	0,20	0,39	0,56	0,64	0,71	0,84

Experiencia: En el desecador, con atmósfera saturada de CH_3OH , a la cápsula con compuesto blanco se le agregó benzol y con una varilla se lo removi6, notándose que rápidamente tomaba coloración rojo parduzco lo que evidenciaba la descomposición del $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$.

Para tener la certeza de que no ocurría ninguna pérdida de HgCl_2 se saturó previamente el benzol con HgCl_2 , colocandolo en un Erlenmeyer con HgCl_2 pulverizado y manteniendolo a ebullición durante una hora, dejándolo luego enfriar hasta temperatura ambiente. Repetida la experiencia anterior el compuesto pasó a un color amarillo

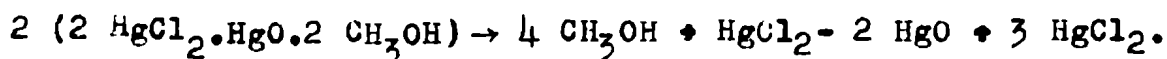
parduzco.

Conclusión:

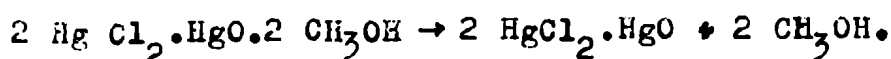
El compuesto blanco tiene la siguiente constitución:
 $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$, se descompone fácilmente al aire o en vacío con pérdida de CH_3OH . Queda por dilucidar en que forma queda el resto de la molécula pues la transformación:



parece que no ocurre en realidad pues debería quedar de un color amarillo claro y en cambio al completarse totalmente la descomposición queda pardo oscuro, color que corresponde al $\text{Hg Cl}_2 \cdot 2 \text{ HgO}$; luego probablemente ocurra:



La transformación:



se comprobó que ocurre al descomponerse el compuesto en una solución de HgCl_2 en alcohol metílico, por elevación de temperatura, constatado en observaciones al microscópio y calentando una suspensión de $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3 \text{ OH}$ en solución de HgCl_2 en alcohol metílico a ebullición se observa que a los pocos minutos el compuesto blanco va cambiando de color, tomando una coloración amarilla clara.

OXICLORURO DE MERCURIO: OBSERVACION MICROSCOPICA

Para identificar los compuestos preparados se realizaron observaciones de los mismos al microscópio petrográfico.

Compuesto blanco: $2 \text{ Hg Cl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$.

Observación a luz paralela: Cristales tabulares de contornos rómbicos. Generalmente individuos aislados. Agrupaciones paralelas. Cristales incoloros, transparentes y sin inclusiones. Contornos rómbicos con un ángulo menor de 62° .

Tamaño: de 0,01 a 0,02 mm.

Índice de refracción: mayor que el del medio.

Nicoles cruzados: Extinción simétrica, birrefringencia elevada.

Luz convergente: Cristal biáxico. Figuras de interferencia difíciles de observar, debido al pequeño tamaño de los cristales, aún con empleo del ocular de Czapski y lente de Klein.

Conclusiones: Al ser biáxico el cristal puede pertenecer a los sistemas ortorrómbico, monoclinico o triclinico.

Por tener extinción simétrica no pertenece al sistema triclinico.

En el sistema monoclinico las únicas secciones que dan extensión simétrica son las normales al plano de simetría, por ejemplo el ortopinacoide (100), pero de ser así los lados de esta cara pertenecerían a los clinodomas y los dos de los costados a los clinopinacoides, pero en tal caso deberían observarse las caras dómicas, inclinadas con respecto a la cara en cuestión, pero todas las caras -- son normales, luego el cristal no es monoclinico.

Al pertenecer al sistema ortorrómbico se trataría de un pinacoide basal cerrado a los costados por caras prismáticas y macro-

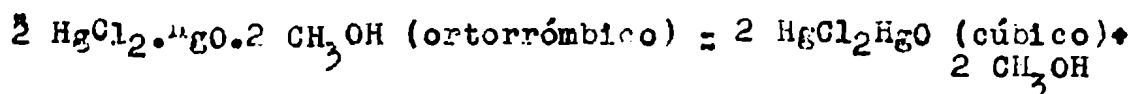
pinacoides.

Alteración de las preparaciones:

En las preparaciones bordeadas con bálsamo, para evitar la evaporación del alcohol, el cabo de algunas horas de observación se notó que los cristales comenzaban a destruirse, originándose correlativamente cristalitas esferulíticas (de un tamaño del orden de 0,001 mm); después de un día la transformación era total.-

Estas cristalitas son tan pequeñas que no se le pueden distinguir caras nítidas, observadas a luz polarizada y nicoles cruzados permanecen todas y en todas direcciones de extinción.

Interpretación: Estos cristales se identifican con los del $2 \text{ Hg Cl}_2 \cdot \text{HgO}$ por ser el único de los compuestos en estudio que pertenece al sistema cúbico. Luego lo que ocurre es una pérdida de alcohol metílico del compuesto blanco:



Quizás sea debido a una descomposición motivada por el aumento de temperatura provocado por el sistema de iluminación, en forma semejante a lo que ocurre con las sales hidratadas.

Compuesto anaranjado: $\text{Hg Cl}_2 \cdot \text{HgO}$

Observación a luz paralela: Cristales de aspecto prismático.

Generalmente individuos aislados. Incoloros, transparentes y sin inclusiones. Contornos rectangulares.

Tamaño: 0,02 a 0,04 mm.

Índice de refracción: Mayor que el medio (solución de HgCl_2).

Luz polarizada: Nícoles cruzados: Extinción recta. Birrefringencia elevada.-

Luz convergente: Figuras de interferencia pertenecientes a cristales biáxicos.

Conclusiones: Por razones semejantes al caso anterior (2 Hg Cl_2) Hg. $0.2 \text{ CH}_3\text{OH}$) el cristal pertenece al sistema ortorrómbico.

No se observan alteraciones de estos cristales en preparaciones viejas.

-Conclusiones-

Los ensayos efectuados bastan para explicar los cambios de coloración que se observaban al efectuar la reacción entre el CaO y el HgCl_2 en solución alcohólica.

Si bien no se ha realizado un estudio completo de los oxiclорuros de mercurio, se ha conseguido el fin perseguido, al establecer las causas del cambio de coloración.

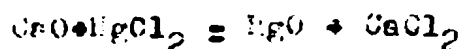
Cabe destacar que se ha identificado el compuesto $2 \text{ Hg Cl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$, no citado en la bibliografía consultada, y puesto de manifiesto la distinta forma de descomponerse al perder CH_3OH según lo haga en contacto con una solución de HgCl_2 o no, en este último caso no se ha determinado con certeza el mecanismo de la descomposición, por la imposibilidad de identificar los productos de la descomposición al microscopio. Se ha pensado en realizar la identificación de los compuestos resultantes con ayuda de rayos X.



CONSERVACIONES SOBRE LA REACCION DE TANANSEFF CON EL

OXICLORURO DE MERCURIO

De las experiencias anteriores se dedujo que aplicando la reacción de Tananaseff modificada, para la valoración del CaO libre en el cemento portland:



valorando alcalimétricamente el HgO formado, se obtenían valores bajos.

Como la dosificación del HgO es cuantitativa, cabe la posibilidad de que algo de HgO pasase soluble en la primera filtración complejada con el HgCl_2 , o que tuviese influencia el HgCl_2 contenido en el complejo.

Relacionado con esto se observó que los filtrados obtenidos al separar el exceso de solución de HgCl_2 al cabo de algunos minutos comenzaban a ponerse opalescentes. Se decidió por lo tanto realizar experiencias con soluciones de HgCl_2 en alcohol metílico, en equilibrio con $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2\text{OH}_2$.

Para ello se comenzó por preparar el compuesto, $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2\text{OH}_2$, como se hizo al estudiar los oxiclорuros de mercurio. Se comenzó por pulverizar finamente HgO anhidro y en un mortero se colocaron 1 g de HgO, se agregaron 10 ml de solución de HgCl_2 en alcohol metílico saturada a 20°C, y se les dejó reposar.

Se dejó reposar en la noche y al día siguiente quedó el compuesto de color totalmente blanco; se separó por centrifugación, quedando el líquido ligeramente opalescente, suponiendo que sería debi-

do a la presencia de partículas tan pequeñas, que tendían a depositarse en sedimentar, pudiendo ser de $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$, pues durante la centrifugación se evaporaba CH_3OH y enfriaba el líquido, por lo que se filtró (usando papel Whatman N° 1,2) se observó que filtraba límpido pero que pronto se ponía opalescente; se supuso que podría ser debido a una evaporación del alcohol, por lo que se reinitió la filtración en atmósfera de CH_3OH , ocurriendo lo mismo: filtraba límpido y a los pocos minutos se ponía opalescente. Se dejó estar varios días formándose un precipitado apreciable. Se filtró.

Podría ocurrir que precipitase $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$, o que se eliminase por reducción algo del HgO disuelto, en tal caso, sería oxidado el CH_3OH posiblemente a COH_2 que reduciría al HgCl_2 a Hg_2Cl_2 .

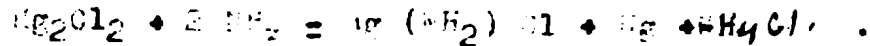
La reducción del HgCl_2 a Hg_2Cl_2 por la sola acción del CH_3OH no se produce tan rápidamente, pues hemos tenido durante meses soluciones del HgCl_2 en CH_3OH sin que se separase ningún precipitado apreciable.

Por lo tanto, el precipitado que se separa podría ser Hg_2Cl_2 o $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$.

Para determinar lo se sumergió un trozo del papel de filtro usado en la última filtración, en agua, no produciéndose ningún cambio de color, luego se usó $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$, pues de haberlo sido se hubiese descomuesto este oxiclórico blanco para dar como estos colorados, como ya se ha comprobado en los ensayos efectuados con este cuerpo al estudiar los oxiclóricos de mercurio.

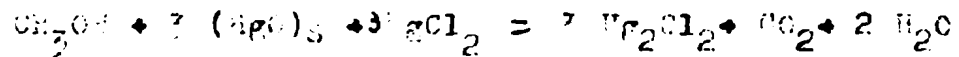
Para comprobar si el precipitado blanco que se formaba era Hg_2Cl_2 se aplicó la conocida reacción química analítica calli-

reactiva:



ello se agregan algunas gotas de solución de NH₃ a un trozo del papel de filtro, con tratándose que de inmediato se torna negro; comprobándose así que el compuesto blanco era Hg₂Cl₂.

Por lo tanto es muy probable que en todo al se verifique la siguiente reacción:



representando por (HgO)₂ el HgO que se encuentra disuelto en la solución del HgCl₂, sin establecer la forma en que se halla disuelto.

Técnica del método de Pananeff modificada:

De los ensayos efectuados se deduce, que la técnica de Pananeff modificada puede utilizarse como método rápido para la determinación de CaO libre en clinkers y cementos.

Si bien no se ha podido eliminar la diferencia entre la valoración y colorimétrica del CaO, con solución de una cantidad equivalente de SrO en HI y titulación con HCl valorado, y el valor que se obtiene determinando Ca⁺⁺ en el filtrado; este hecho no anula la aplicabilidad del método, pues, al valor obtenido basta sumarle un valor constante, que actúa como corrección de diversas causas.

se propone pues la siguiente técnica:

Reactivos:

1)- Alcohol etílico anhidro.

- 2) solución de KI secado en estufa a 120°C durante tres horas, al 10% en alcohol metílico anhidro.
- 3) solución de $HgCl_2$ desecado al vacío, en alcohol metílico, saturada a 20°C, obtenida por disolución de 69 g. de $HgCl_2$ en 163 ml. de alcohol metílico anhidro.
- 4) solución de HCl (aproximadamente N/15, normalizada con respecto a CaO (ver detalles en método del Fenol)).-
- 5) solución de rojo de metilo.
- 6) arena lavada con HCl y calcinada, lavada de manera que pase por tamiz No. 50 y sea retenida por tamiz No. 100.--

Técnica:

Se pesan 1 g. ($\pm 0,0001$ g.) de cemento y 2 g. ($\pm 0,10$ g.) de arena, se pesan a unrlenmeyer de 200-300 ml. de capacidad y se agregan 15 perlas de vidrio. Se agita para mezclar bien. Se agregan 2,5 ml. de solución de $HgCl_2$ en alcohol metílico, se tapa con un tapón preferentemente de goma y se mueve el arlenmeyer en forma tal que las perlas remuevan su contenido.

Se fija con una sarradera o la Ho-Tap u otro dispositivo mecánico de agitación y se le hace funcionar durante 30 minutos; se retira el arlenmeyer del aparato de agitación, se agregan 15 ml. de alcohol metílico, se agita y se filtra por crisol filtrante de porcelana porosa.

Se lava dos veces el arlenmeyer con 10 ml. de alcohol metílico, vertiéndose cada vez en el filtro.

Se lavan las perlas de kitsato y se lava el arlenmeyer con 10 ml. de

la solución de KI al 10%.

Se pasa el líquido al erlenmeyer filtrante, sin afectar el vacío; se deja algunos minutos para permitir la disolución del HgO (libre o en forma de óxido) y se hace el vacío para filtrar. Se repite el lavado dos veces en igual forma con 5 ml. de la solución de KI y una última vez con 10 ml. de alcohol metílico.

Se agregan 0,2 ml. de solución de rojo de metilo y 70 ml. de agua; se titula con HCl aproximadamente N/15.-

El blanco del indicador se determina con 20 ml. de solución de KI al 10% en alcohol metílico, 10 ml. de alcohol metílico, 70 ml. de agua y 0,2 ml. de solución de rojo de metilo.

El porcentaje de CaO libre se calcula, operando sobre 1 g. de cemento, por la expresión:

$$\% \text{ CaO libre} = \frac{(a-b) \cdot 100}{c} + G.$$

Siendo:

T = título de la solución de HCl expresado en CaO.

a = ml. de solución de HCl gastados.

b = blanco del indicador.

c = constante, aproxima. de este tipo a 0,20.

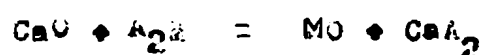
Observaciones:

La valoración se efectúa en un líquido límpido e incoloro.

Si el cemento se halla algo coagulado por efecto del almacenamiento, es conveniente trazarlo previamente.

POSIBILIDAD DE SUSTITUIR EL Hg Cl₂ POR OTRA SAL

Con el propósito de estudiar esta posibilidad se planteó la ecuación en forma general:



donde M es un metal que por comodidad se ha supuesto en la ecuación sea bivalente y A un anión que también arbitrariamente se lo ha considerado monovalente.

Para que esta ecuación se desplace hacia la derecha es necesario que el óxido del metal sea menos soluble que el CaO en la solución de la sal (MA₂) en el disolvente anhidro usado.

Además para que la reacción considerada pueda ser empleada para la valoración de CaO libre en el cemento portland es necesario que:

- 1) El metal M o por lo menos el MO sea de fácil valoración y que no se encuentre entre los constituyentes del cemento.
- 2) Que forme alguna sal, que sea lo suficientemente soluble en un disolvente anhidro, como para poder efectuar la reacción.
- 3) que la sal de calcio correspondiente sea soluble en el disolvente a emplear.

Con estas limitaciones queda muy reducido el número de metales, además del Hg, que cumplen posiblemente con las condiciones impuestas; de entre los comunes quizás sea solo el cobre.

La sal de cobre sería el Cu Cl₂ y el disolvente el alcohol

metílico.

Solubilidad del CuCl_2 en alcohol metílico

(Solub.of Inorg.and org.comp.Seidell Tomo 1 pag.269).

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	0°	20°	40°
100 g.de solución contienen g CuCl_2	36,0	36,5	37,0

Para obtener el CuCl_2 se desecó el vacío a 111° (vapores de toluol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose un polvo amarillo parduzco con el que se preparó una solución saturada en alcohol metílico tomando 18,6 g. y 42 ml.de alcohol.

La técnica a ensayar sería la siguiente:

1 g.de cemento, más 2,5 ml.de solución de CuCl_2 , más 2 g. de arena y 15 perlas de vidrio; agitar 30 minutos en la Ro Tap, agregar 25 ml de alcohol, filtrar, lavar con alcohol metílico hasta eliminación de Cu^{++} .

Experiencias efectuadas con esta técnica con cemento con muestras de CaO y arena, no dieron resultados satisfactorios.

Se supuso que a semejanza de lo que ocurre al precipitar en frío una sal de Cu^{++} con una solución de hidróxido alcalino, que produce hidróxido de cobre, se formase en forma semejante un alcoholato que permaneciese soluble o pasase al estado coloidal, lo que era difícil de comprobar pues la solución de CuCl_2 es de coloración muy intensa.

Ante esta duda después de la agitación en la Ro-Tap se le agregaron 25 ml. de alcohol metílico y se calentó a reflujo durante 15 minutos, continuándose en forma semejante a la anterior.

10 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025

1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025

ENSAYO PARA DETERMINAR POR MERCURIMETRÍA EL CaO LIBRE

Volviendo a la reacción en que se basa el método de Wopenseff.

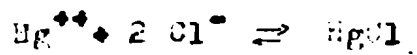


Se han descrito las experiencias realizadas para la valoración de CaO libre empleando esta reacción, por valoración alcalimétrica del HgO formado.

Se ha puesto de manifiesto que había diferencia con el valor obtenido por valoración del Ca^{++} , para evitar este inconveniente se pensó en valorar el CaCl_2 formado que se separa disuelto en la primera filtración.

La determinación de Ca^{++} previa eliminación del exceso de HgCl_2 presente, procedimiento que se ha empleado como control, se debe desechar, pues es un proceso largo que le quitaría el valor de método rápido; se trató entonces de valorar el CaCl_2 formado por determinación de Cl^- mercurimétricamente en el primer filtrado.-

La determinación mercurimétrica de Cl^- se basa en el hecho de que el HgCl_2 es una sal muy poco disociada en solución.



por agregado de una sal de mercurio fácilmente ionizable tal como el $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a una solución de un cloruro, los iones Hg^{++} desaparecerán por formación de un compuesto poco disociado como es el HgCl_2 . Como indicador se utiliza una sustancia que reacciona débilmente con los iones Hg^{++} , el nitroprusiato de sodio, que produce un compuesto poco soluble con los iones mercurícos pero que no reacciona con el HgCl_2 .

el punto final es determinado por la aparición de una turbiedad debida al nitroprusiato de mercurio precipitado.

En la titulación del Cl^- hay que efectuar una corrección debido al indicador, que debe ser determinada experimentalmente. sta corrección aumenta con la cantidad de HgCl_2 presente al final de la valoración, pues el HgCl_2 elimina parte de los iones Hg^{++} formando complejo:



La aplicación de este método a nuestro caso en particular tiene como inconveniente que ya la solución original contiene una concentración elevada de HgCl_2 .

Como ensayo se practicó el siguiente método:

Reactivos:

- 1) Alcohol metílico anhidro.
- 2) Solución de HgCl_2 en alcohol metílico, saturada a 20° C.
- 3) Arena lavada con HCl y calcinada, que pase por tamiz N° 50 y es retenida por el tamiz N° 100.-
- 4) Solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ aproximadamente 0,1N, titulada con respecto a una solución 0,1 N. de NaCl, obtenida pesando 5,74 g. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, disolviéndolos en agua acidulada con 1 ml. de HNO_3 (d=1,40) y completando el volumen con agua destilada, hasta 500 ml. en matraz aforado.
- 5) Solución de nitroprusiato al 1%.
- 6) Agua acidulada con HNO_3 ; 10 ml. de HNO_3 (d=1,40) para 1 litro.

7) Solución de NaCl 0,1N.

Técnica:

Se pesan 1 g ($\pm 0,001g$) de cemento y 2 g ($\pm 1g$) de arena, se pesan a un erlenmeyer de 200-300 ml. de capacidad y se agregan 15 perlas de vidrio. Se agita para aclarar bien. Se agregan 2,5 ml. de solución de $HgCl_2$ en alcohol metílico, se tapa con un tapón preferentemente de goma y se mueve el erlenmeyer en forma tal que las perlas remuevan su contenido. Se fija con una agarradera e lo se fija a otro dispositivo mecánico de agitación y se hace funcionar durante 20 minutos.

Se retira el erlenmeyer, y se agregan 15 ml. de alcohol metílico; se agita y filtra por succión a través de un crisol filtrante de porcelana porosa, recolectándose en un kitasato que contiene 50 ml. de agua acidulada.

Se lava dos veces el erlenmeyer con 10 ml. de alcohol metílico cada vez, vertiéndose el líquido en el filtro. En cada operación se suspende la succión y se remueve el cemento dentro del crisol filtrante con una varilla de vidrio para hacer más efectivo el lavado.

Se agregan 10 ml. de la solución de nitroprusiato y se titula con solución de $(NO_3)_2Hg$ aproximadamente 0,1 N. Se ilumina transversalmente para apreciar mejor la aparición de la turbiedad y se compara con tipos, para conocer la cantidad que se debe descontar de los 1.000 partes de la solución de $Hg(NO_3)_2$.

Los tipos se crearon en la siguiente forma:

Nº	ml. met. al. sol. $HgCl_2$ ml.	Sol. 0,1N $Hg(NO_3)_2$ ml.	ml. acid.	ml. kitasato	
1	35	2,5	0,1	50	10
2	35	2,5	0,2	50	10
3	35	2,5	0,3	50	10

FORMA

El primer tipo presenta tan solo una ligera opalescencia.

El porcentaje de CaO libre se calcula, operando sobre 1 g. de cemento, por la expresión:

$$\% \text{ CaO} = 1 (a-b)$$

siendo:

T = título de la solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ expresado en CaO.

a = ml. de solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastados.

b = blanco del indicador determinado por comparación de la turbiedad obtenida al final de la valoración con los tipos.

Ensayos efectuados:

Se prepararon las soluciones indicadas.

Se determinó el título de la solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ correspondiendo 1 ml. a 0,00292 g. de CaO.

Se efectuaron determinaciones con dos cementos:

Muestra	ml. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Blanco Indicador	ml. g. $(\text{NO}_3)_2$ corrido	CaO	ml. KNO_3 40,1N	CaO. com.
B8	6,1	0,15	5,95	1,74	6,3	1,76
F9	10,7	0,3	10,4	3,04	10,2	2,96
F9	10,8	0,3	10,5	3,07	10,4	2,91

Después de efectuar la determinación mercurimétrica se eliminó Hg^{++} y se valoró Ca^{++} permanganométricamente. Los resultados se consignan en el cuadro anterior. En el cemento B8 la concordancia es muy buena. En el F9 no hay que tener en cuenta que este cemento contiene 3,06% de CaO y 1,36 de $\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ lo que indudablemente puede influir en el resultado.

FOFNA

CONCLUSIONES

queda establecida la posibilidad de emplear esta técnica, en la valoración de CaO libre como método rápido.

Falta evidentemente efectuar mayor número de ensayos y comprobaciones como así también ajustar las condiciones experimentales en que se efectúa la valoración.

Tenemos esperanzas de que pueda llegar a aplicarse para determinaciones rápidas de CaO libre en cementos y clinkers.

BIBLIOGRAFIA

- 1)- Kolthoff y Furzen - Volumetric Analysis (1929) Vol. II, pag. 266-2.
- 2)- Kolthoff y Sandell - Textbook of Quantitative Inorganic Analysis (1937) pag. 459 - 546-7.

==

FOFMA

ANÁLISIS Y CONTROL DE CALIDAD

1º) Se hace un ensayo necesario sobre la fabricación del cemento Portland.

2º) Se hace un resumen sobre la formación y constitución del clinker.

3º) Se establecen las causas de origen del óxido de calcio libre en el clinker.

4º) Se indican los efectos que produce la presencia del óxido de calcio libre en el cemento.

5º) Se indican y ensayan los métodos cualitativos para saber de suficiente la cantidad del óxido de calcio libre en el clinker.

6º) Se usa revista adiv los métodos propuestos para la determinación cuantitativa.

7º) Se ensaya el control el método del fenol. Se introducen algunas mejoras en la técnica que aumentan la precisión del mismo, se lo aplica en un caso número de determinaciones.

8-) Se afinan las técnicas del método del cloruro de amonio para la determinación del óxido de calcio libre en el clinker.

9º) Se afinan las técnicas del método de la alúmina. Se practican las técnicas propuestas por el autor.

10º) Con el objeto de determinar el método más adecuado se estudia en detalle el método de Van der Hoff, investigando la

aplicación de los métodos propuestos por el autor en la práctica.

PORTLAND

Cementos. Generalidades	1
Breve reseña de la elaboración del cemento portland....	7
Constitución del cemento portland.....	13
Oxido de calcio libre en el klinker. Su origen, e influencia en las propiedades del cemento portland.....	24
Investigación cualitativa del óxido de calcio libre en cementos	41
Breve reseña sobre los métodos propuestos para la determinación cuantitativa de óxido de calcio libre en cementos	46
Determinación del óxido de calcio libre por el método del fenol	51
Oxido de calcio libre en cementos argentinos determinado por el método del fenol	75
Determinación del óxido de calcio libre por el método del glicol	81
Determinación del óxido de calcio libre por el método de la glicerina	85
Oxido de calcio libre en cementos. Método de Tananaeff y Kühnberg	100
Estudio experimental del método de Tananaeff y Kühnberg	106
Modificación de las condiciones experimentales en que se efectúa la reacción	115
Oxicloruros de mercurio	122
Observaciones sobre la técnica de Tananaeff con las modificaciones propuestas	129
Técnica del método de Tananaeff modificadas	161
Posibilidad de sustituir el oxicloruro de mercurio por otro sal	164
Determinación mercurimétrica	167
Resumen y conclusiones generales	170
Índice	173

