

ANALISIS DE SILICATOS: DETERMINACION DE LA SILICE POR DESTILACION Y GRAVIMETRIA COMO $F_6 Si K_2$

F. BOSCH R. *
V. HERNANDIS M. **
M.L. MARTIN C. **

(*) Depto. Q. Analítica, Facult. Ciencias Valencia
(**) Depto. Q. Analítica, Facult. Ciencias Alicante

RESUMEN Se ha desarrollado un nuevo método de determinación de sílice en silicatos, precipitando el silicio con hexafluorosilicato potásico. Para separar el silicio de los demás elementos de la muestra se utilizó el procedimiento de destilación en aparato de PTFE propuesto por los autores (1), parcialmente modificado. Los resultados obtenidos concuerdan perfectamente con los alcanzados por el método gravimétrico clásico. De esta forma se evitan gran número de manipulaciones, se reduce considerablemente el tiempo de operación y se simplifica mucho el análisis de sílice.

SUMMARY A new method for the determination of silica in silicates has been developed, by precipitating silicium as potassium hexafluorosilicate. The procedure of distillation, partially modified, in PTFE apparatus was used to separate silicium from other elements in the sample. The results obtained are in accordance with those obtained by the classical gravimetric method. In this way, a large number of manipulations are avoided, reducing in a considerable manner the time of operation and silica analysis is greatly simplified.

RESUME Il a été développé une nouvelle méthode de détermination de silice dans les silicates, en précipitant le silice comme hexafluorosilicate potassique. Pour séparer le silice du reste des éléments de l'échantillon, on a utilisé le procédé de distillation avec un appareil de PTFE, partiellement modifié. Les résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux atteints par la méthode gravimétrique classique. De cette façon on évite un grand nombre de manipulations, on réduit considérablement le temps d'opération et on simplifie beaucoup l'analyse de silice.

ZUSAMMENFASSUNG Es wurde ein neuartiges Verfahren zur Siliziumbestimmung in Silikaten durch Ausfällen des Siliziums als Kaliumhexafluorsilikat entwickelt. Zur Trennung des Siliziums von den übrigen Bestandteilen der Probe wurde das Destillationsverfahren in dem (partiell modifizierten) PTFE-Gerät angewandt. Die erhaltenen Resultate stimmen vorzüglich mit den von der klassischen gravimetrischen Methode gelieferten überein. Eine beträchtliche Anzahl von Arbeitsgängen wird auf diese Weise vermieden, viel Zeit gespart und die Siliziumanalyse stark vereinfacht.

1. INTRODUCCION

El hexafluorosilicato potásico ha sido utilizado por diversos autores para la determinación de sílice, usando generalmente métodos de tipo volumétrico, termométrico o por fotometría de llama.

Los métodos volumétricos (2-7) se basan en la precipitación cuantitativa de la sílice en forma de hexafluorosilicato potásico, insoluble en presencia de etanol (1/1), con excesos de iones potasio. Después de filtrar y lavar hasta pH neutro, por medio de una disolución saturada de cloruro potásico en etanol, el hexafluorosilicato potásico es hidrolizado con agua caliente. El ácido fluorhídrico liberado se valora con hidróxido sódico, deduciendo así el contenido en sílice de la muestra.

Una variación de este método consiste en lavar el precipitado de hexafluorosilicato potásico con una mezcla de etanol-agua (1/2) hasta ausencia de iones potasio. A continuación se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico diluido y caliente y se determina el potasio por fotometría de llama, proporcionando una determinación indirecta de silicio (8).

Recientemente se ha desarrollado un método termométrico de determinación de silicio que se basa en la medida del calor de la reacción exotérmica de formación y precipitación del hexafluorosilicato potásico (9-12).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MUESTRAS

Las experiencias y la aplicación de esta técnica se han desarrollado sobre los siguientes tipos de muestras:

—**Sílice precipitada:** La muestra fué obtenida en el laboratorio a partir de vidrio soluble, precipitando el SiO_2 con ácido clorhídrico diluido y lavando posteriormente hasta ausencia de cloruros. El precipitado se calcina luego durante treinta minutos a $110^{\circ} C$. Después se pulveriza en mortero de ágata, hasta que pase por el tamiz de 0,042 mm. Riqueza en $SiO_2 = 99,70\%$, determinada por ataque con FH.

—**Cuarzo:** La muestra fué proporcionada por el laboratorio de Geología de la Facultad de Ciencias de Alicante, y procede de una arena cuarcífera tratada con CIH y lavada. Su contenido en SiO_2 es de $98,66\%$, determinado por ataque

con FH. También fué molida en mortero de ágata hasta hacerla pasar por el tamiz de 0,042 mm.

—**Cemento P-450:** Riqueza en $\text{SiO}_2 = 19,17\%$, determinada gravimétricamente por el método clásico, después de disgregación alcalina y doble insolubilización con ClH.

—**Cemento NBS-1013:** Riqueza en $\text{SiO}_2 = 24,17\%$, valor certificado por el National Bureau of Standards de los Estados Unidos.

—**Muestras artificiales:** Con un contenido aproximado del 5% de SiO_2 , preparadas mezclando una sustancia inerte (sulfato sódico) con sílice precipitada.

Todas las muestras utilizadas han sufrido un secado a 110°C , antes de su uso.

2.2. APARATO DE DESTILACION

Hemos modificado y simplificado el diseño del aparato de destilación de PTFE propuesto por F. Bosch Ariño, F. Bosch Reig y V. Hernandis Martínez (1). Las modificaciones introducidas son las siguientes:

- Sustitución del baño de glicerina por una manta calefactora cuya temperatura se controla por un termómetro de contacto.
- Modificación en la tapa y el sistema de cierre del vaso, sustituyéndolo por un cierre exterior metálico.
- Empleo de anillos de amianto-cemento como sistema de recubrimiento sobre la manta calefactora.

La modificación en la tapa y en el sistema de cierre ha permitido la eliminación de las roscas sobre el PTFE, que es una de las principales causas de deterioro de estos sistemas por el uso prolongado.

La tapa del vaso va provista de un pequeño tubo que permite la inyección del ácido fluorhídrico una vez cerrado el vaso y la adaptación de un tubo de salida para el destilado, mediante una abrazadera metálica.

Los anillos de amianto-cemento se utilizan para conseguir la temperatura deseada, de forma uniforme, en el interior de la manta calefactora, y para que el vapor comience a condensar en la parte descendente del tubo de destilación, con lo que se evitan los posibles problemas de reflujo al destilar.

Los ángulos interiores del tubo de destilación son, aproximadamente de 60° el ángulo superior, que queda en el interior de la manta calefactora, y de 120° el inferior, situado ya fuera del conjunto.

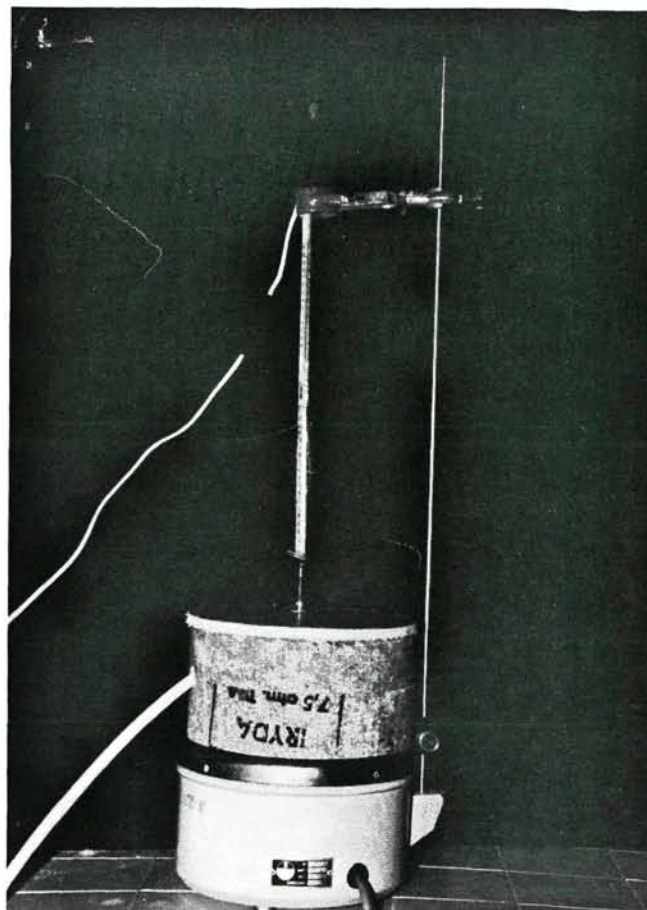
La parte descendente del tubo de destilación tiene una longitud aproximada de unos 80 cm., y actúa como refrigerante.

El destilado se recoge sobre agua desitlada en un tubo de PTFE situado al final del tubo de destilación.

En la figura 1 puede observarse el sistema de destilación.

2.3. SEPARACION DEL Si POR DESTILACION

Se pesan unos 0,3 - 0,5 grs. de muestra en el propio vaso de PTFE. Se le agregan 2 mls. de ácido sulfúrico (1/1) y se agita suavemente hasta formar una suspensión. Se coloca la tapa sobre el vaso de destilación y se cierra herméticamente con los aros metálicos unidos fuertemente por tres palomillas. A través del tubo de la tapa del vaso se añaden 4 mls. de ácido fluorhídrico del 48% mediante una jeringa de plástico. A continuación se le adapta el tubo de destilación, también de PTFE. A través de este último condensará el destilado, que es recogido en un tubo de PTFE situado al fi-



nal del tubo de destilación, y que contiene unos 20 mls. de agua.

El vaso se introduce en el hueco de la manta calefactora, procurando que no toque en ningún punto de la misma, para que la temperatura sea lo más uniforme posible en todo el vaso. Todo este conjunto se recubre con dos anillos y una tapa de amianto-cemento. A la tapa se le ha practicado un orificio por donde se introduce el termómetro de contacto.

Se conecta la manta calefactora y se sitúa el termómetro de contacto en 120°C , manteniendo esta temperatura durante 40 minutos. A esta temperatura todavía no se produce destilación, dando tiempo suficiente para que el FH disgregue completamente la muestra antes de que comience dicha destilación. A continuación se lleva el termómetro de contacto a 200°C y se mantiene esta temperatura durante otros 40 minutos, tiempo más que suficiente para que destile todo el silicio.

La destilación es prácticamente completa al cabo de 20 minutos desde que se ha alcanzado la temperatura de 200°C . La condensación se produce por completo entre los dos ángulos del tubo de destilación. Después de pasados estos 20 primeros minutos, se observa que la destilación se hace más lenta, pues lo que queda sin destilar es principalmente ácido sulfúrico y el resto de los componentes de la muestra.

El residuo contenido en el vaso de PTFE que ha quedado sin destilar, tiene un aspecto pastoso o viscoso, según el tipo de muestra utilizado. En dicho residuo se encuentran todos los elementos de la muestra, a excepción del silicio, los cuales se pueden analizar por cualquier procedimiento por ejemplo: por absorción atómica (13).

2.4. DETERMINACION

Todo el destilado se encuentra en el tubo de recogida.

Este destilado, junto con las aguas de lavado del tubo de destilación y las de lavado del propio tubo de recogida, se pasan a un vaso de PTFE donde se procede a su neutralización del modo siguiente: Primeramente añadimos al destilado unos 10 mls. de disolución saturada de sulfato potásico, con lo que aseguramos un exceso de iones potasio, y unas gotas de fenolftaleína. Mediante un agitador magnético se agita la solución al 10^o/o de hidróxido potásico justo hasta obtener un ligero tono rosado. Por último se agregan unas gotas de ácido sulfúrico N hasta que la solución quede de nuevo incolora.

Una vez obtenido el precipitado de la forma anteriormente expuesta, se filtra a vacío en un crisol de placa filtrante de porosidad 4. El precipitado es translúcido y presenta un aspecto gelatinoso. El lavado se realiza con solución saturada de hexafluorosilicato potásico. El vaso se lava también con esta solución recogiendo las aguas de lavado sobre el propio crisol. Se realizan sucesivos lavados del precipitado hasta la eliminación de fluoruros y sulfatos. A continuación lavamos el precipitado tres veces con una mezcla de agua etanol 2:1 (8) con el fin de eliminar el hexafluorosilicato potásico empleado como solución de lavado. Por último se lava el precipitado una vez con etanol absoluto. A partir de este momento, el precipitado, que presentaba aspecto gelatinoso, pasa a tomar una forma más pulverulenta. El crisol se seca a 110^o C hasta peso constante.

La pureza del hexafluorosilicato potásico se comprobó mediante un difractograma de rayos X, no detectándose otros picos más que los correspondientes a dicho compuesto.

Igualmente, la estabilidad térmica del precipitado es adecuada para su uso en análisis gravimétrico, manteniendo una constancia de peso hasta 230^o C.

3. RESULTADOS

Aplicando el método anteriormente descrito a las seis muestras de diferentes contenidos en sílice, se han obtenido los resultados siguientes:

SILICE PRECIPITADA (SiO₂ = 99,70^o/o)

Peso muestra	Peso F ₆ SiK ₂	% SiO ₂	Recubrimiento
0,8209	2,9956	99,52	0,9982
0,1841	0,6743	99,90	1,0020
0,3621	1,3199	99,42	0,9972
0,3620	1,3183	99,30	0,9960
0,3107	1,1320	99,38	0,9968
0,3563	1,3099	100,28	1,0058
0,4466	1,6355	99,88	1,0018
0,3385	1,2384	99,79	1,0007
0,4017	1,4654	00,50	0,9980
0,3113	1,1398	99,87	1,0017
0,2895	1,0595	99,82	1,0012
0,3231	1,1780	99,44	0,9974

El valor medio del contenido en SiO₂ es del 99,67^o/o
La desviación standard es del 0,25^o/o.

CUARZO (SiO₂ = 98,66^o/o)

Peso muestra	Peso F ₆ SiK ₂	% SiO ₂	Recubrimiento
0,3129	1,1272	98,26	0,9959
0,2941	1,0559	97,91	0,9925
0,4892	1,7731	98,85	1,0020
0,3309	1,1885	97,95	0,9929
0,2215	0,8050	99,13	1,0049
0,2304	0,8235	98,55	0,9989
0,3713	1,3434	98,68	1,0003
0,3601	1,3066	98,98	1,0033
0,2970	1,0736	98,59	0,9994
0,2859	1,0313	98,41	0,9976
0,2838	1,0359	98,85	1,0021
0,2619	0,9467	98,58	0,9993

El valor medio del contenido en SiO₂ es del 98,56^o/o
La desviación standard es del 0,29^o/o.

CEMENTO NBS - 1013 (SiO₂ = 24,17^o/o)

Peso muestra	Peso F ₆ SiK ₂	% SiO ₂	Recubrimiento
0,4166	0,3668	24,01	0,9934
0,4358	0,3869	24,21	1,0017
0,4000	0,3505	23,90	0,9875
0,4022	0,3579	24,26	1,0037
0,3856	0,3445	24,36	1,0079
0,3934	0,3484	24,16	0,9996
0,4074	0,3598	24,09	0,9967
0,6600	0,5834	24,10	0,9971

El valor medio del contenido en SiO₂ es del 24,14^o/o
La desviación standard es del 0,12^o/o.

CEMENTO P-450 (SiO₂ = 19,17^o/o)

Peso muestra	Peso F ₆ SiK ₂	% SiO ₂	Recubrimiento
0,4967	0,3514	19,29	1,0057
0,5034	0,3494	18,93	0,9867
0,5482	0,3865	19,23	1,0023
0,5116	0,3588	19,13	0,9974
0,5266	0,3730	19,32	1,0073
0,5209	0,3678	19,26	1,0042
0,4765	0,3292	18,84	0,9823
0,4982	0,3531	19,33	1,0078
0,4131	0,2880	19,01	0,9911
0,5961	0,4132	18,91	0,9859
0,4410	0,3044	18,83	0,9818
0,5056	0,3502	18,89	0,9849

El valor medio del contenido en SiO₂ es del 19,08^o/o
La desviación standard es del 0,18^o/o.

MUESTRA ARTIFICIAL

Peso muestra	°/o SiO ₂ verd.	°/o SiO ₂	Recubrimiento
0,4228	6,46	6,29	0,9737
0,4264	5,71	5,32	0,9317
0,4333	5,33	5,27	0,9887
0,6251	4,76	5,06	1,0630
0,5019	4,76	5,05	1,0609
0,4660	4,76	4,58	0,9622
0,4989	4,76	4,96	1,0420
0,4915	4,76	4,75	0,9979
0,6118	4,76	4,86	1,0210
0,4554	3,34	3,09	0,9251
0,4608	3,14	3,41	1,0860
0,4962	2,98	2,82	0,9463

El valor medio del contenido en SiO₂ para las seis muestras de 4,76°/o es de 4,88°/o. La desviación standard, calculada a partir de las diferencias entre el valor verdadero y el valor encontrado, es del 0,20°/o.

4. CONCLUSIONES

Hemos desarrollado un nuevo procedimiento de determinación de sílice en silicatos, mediante la gravimetría del hexafluorosilicato potásico obtenido al precipitar el ácido hexafluorosilícico destilado con iones potasio en medio neutro.

Hemos comprobado que este procedimiento es adecuado también para el análisis de cuarzo una de las estructuras más difícilmente atacable de la sílice, es de esperar que el procedimiento sea aplicable a una gran variedad de silicatos.

El hecho de que en las condiciones de trabajo solo destile el silicio de entre los elementos normales en los silicatos nos permite realizar su análisis gravimétrico sin peligro de posibles interferencias, coprecipitaciones, enmascaramientos, etc.

Comparando los resultados obtenidos mediante el procedimiento descrito por nosotros con los métodos clásicos, podemos afirmar que los valores medios son perfectamente concordantes.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. BOSCH ARIÑO, F. BOSCH REIG y V. HERNANDIS MARTINEZ. Química Analítica - 30 (1976) 2, 82-87
- (2) SAJO, I. Acta. Chim. Acad. Sc. Hungar. - 6 (1955), 233
- (3) LOUVIER J. y VOINOVITCH I.A. Ind. Ceram. - 1 (1959), 510.
- (4) MORRIS, A.G.C. Analyst - 90 (1965), 325.
- (5) DIMITROVA M., PANTALEEVA M., y KALAI DZHIEVA E. Metalurgiya (Sofia) - 10 (1972), 26-7.
- (6) VAIDYANATHAN K.R. Res. Ind. - 17 (1972), 2, 104.
- (7) SUDAKOVA T.N. Dokl. TSKHA - 183 (1972), 243-244.
- (8) GABROVSKI, I., CHEKHLAROVA I., DELISKA A. Talanta - 20 (1973), 10, 1040-1043.
- (9) DOERING K. Silikattechnik - 22 (1971), 12, 417.
- (10) DANCSI, ZSUZSANNA. Silikattechnik - 23 (1972), 12, 411.
- (11) TRISCHLER F. Hung. Sci. Instrum. - 28 (1974), 57-60.
- (12) DELSEHLAEGER A., HEEMAN I. Silikattechnik - 25 (1974), 4, 123-125.
- (13) F. BOSCH ARIÑO, F. BOSCH REIG y V. HERNANDIS MARTINEZ. Química Analítica - 30 (1976), 6, 399-404.