

ANALISIS DE SILICATOS: DETERMINACION DE LA SILICE POR DESTILACION Y GRAVIMETRIA COMO F₆ Si Ba.

F. BOCH REIG (*), V. HERNANDIS (**) y J. PUGCERVER (**)

(*) Departamento de Química Analítica - Facultad de Ciencias Químicas de Valencia.

(**) Departamento de Química - Facultad de Ciencias de Alicante.

| | |
|-----------------|---|
| RESUMEN | Se presenta un nuevo método gravimétrico de determinación de sílice mediante precipitación con hexafluorosilicato de bario. |
| SUMMARY | A new gravimetric method is presented for the determination of silica by means of precipitation with Barium hexafluorsilicate. |
| RESUME | On présente une nouvelle méthode gravimétrique de détermination de sílice au moyen de la précipitation avec hexafluorosilicate de barium. |
| ZUSAMMENFASSUNG | Darstellung einer neuartigen gravimetrischen Methode zur Siliziumbestimmung durch Ausfällen von Bariumhexafluorsilikat. |

1.- INTRODUCCION

El desarrollo de un procedimiento para la determinación gravimétrica de la sílice en forma de F₆ Si Ba, se basa fundamentalmente en la pequeña solubilidad de dicho compuesto (0,021 g. de F₆ Si Ba en 100 ml.), tanto en medio ácido como neutro, y el elevado factor gravimétrico F₆ Si Ba/SiO₂ = 4,6507.

Para separar la sílice del resto de los componentes de la muestra se utiliza el procedimiento de destilación del ácido hexafluorosilícico desarrollado por F. Bosch A, F. Boch R. y V. Hernandis (1) con las modificaciones introducidas posteriormente (2).

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Muestras

Las experiencias se han realizado sobre las siguientes muestras:

Nº. 1.- Cuarzo granulado y lavado a los ácidos, de la casa Merck. Contenido en SiO₂ = 99,61%, determinado por ataque con FH y SO₄H₂ en crisol de Pt y posterior calcinación.

Nº. 2 Ladrillo síliceo, muestra analizada en la casa British Analyzed Samples, nº 267, de contenido en SiO₂ = 95,92%.

Nº. 3 Feldespato sódico, muestra analizada de la casa British Analyzed Samples, nº. 375, de contenido SiO₂ = 67,15%.

Nº. 4 Arcilla procedente de la cantera de Loma de las Beatas, de Agost (Alicante), de contenido SiO₂ = 46,35%, determinado gravimétricamente como SiO₂ por

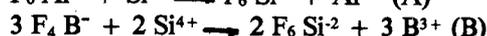
disgregación con CO₃Na₂ y doble deshidratación con CIH.

Todas las muestras han sufrido un secado a 110°C antes de su uso. Las muestras nº. 1 y 4 se molieron hasta hacerlas pasar por el tamiz de 0,044 mms. de luz (325 mesh ASTM), la nº. 1 con mortero de ágata y la nº. 4 con un molino de cilindros de acero.

2.2- Precipitación del F₆ Si Ba

La preprecipitación del destilado con exceso de Ba²⁺ no puede hacerse directamente, ya que precipita también en F₂Ba, dado el exceso de FH existente en el medio. Este exceso puede eliminarse mediante la formación de complejos con Al³⁺ o BO₃H₃. Sin embargo, el desarrollo de la precipitación es diferente en ambos casos. Mediante la adición de Al³⁺, la precipitación de F₆ Si Ba tarda algún tiempo en iniciarse y no es cuantitativa. Sin embargo, en presencia de BO₃H₃, aunque el inicio de la precipitación no es inmediata, es total a los diez minutos de agitación.

Se trata por tanto, de una competencia entre el Al³⁺ o el B³⁺ y el Si⁴⁺ por los iones F⁻. Esquemáticamente, podríamos representar lo:



En ambos casos, la concentración de iones F⁻ libres es muy baja, no precipitando por tanto el F₂Ba. Ahora bien, el equilibrio (A) está desplazado hacia la izquierda, dejando en libertad una cantidad muy pequeña de iones F₆Si⁻², dificultando la precipitación cuantitativa del F₆SiBa. El equilibrio (B) está desplazado hacia la

formación de F_6Si^2 , facilitando la precipitación del F_6SiBa y el equilibrio se desplaza paulatinamente a la derecha hasta la total precipitación de sal bórica.

2.3.- Método

En el vaso de teflón (PTFE) se pasan unos 0,2-0,3 g. de la muestra y se le agregan 2 ml de PO_4H_3 del 85%, 0,5 ml de NO_3H del 60% y 4 ml de FH del 40%, agitando suavemente hasta formar una suspensión. Se cierra el vaso mediante la abrazadera metálica, se le acopla el tubo de destilación y se introduce todo el conjunto en el interior de la manta calefactora, cerrando ésta con anillos y la tapa de amianto-cemento. Una vez colocado el termómetro de contacto se conecta la manta y se mantiene la temperatura de la misma a $120^\circ C$ durante 40 minutos. A continuación se mantiene la temperatura otros 40 minutos a $200^\circ C$, con lo que destila completamente el ácido hexafluorosilícico, el ácido fluorhídrico y el ácido nítrico, que se recogen sobre 25 ml de solución al 2,5% de BO_3H_3 en el tubo de recepción.

En el vaso de PTFE quedan los demás elementos de la muestra, en forma de fosfatos, principalmente, junto con el exceso de ácido fosfórico. Este residuo, muy viscoso, se disuelve fácilmente con agua y unas gotas de ClH conc., calentando suavemente y con agitación, en el propio vaso de PTFE. En esta solución se analizarían los demás componentes de la muestra.

La destilación puede efectuarse también con ácido sulfúrico en lugar de ácido fosfórico, pero en este caso el control de la temperatura debe ser muy riguroso, fijándose en $170^\circ C$ la temperatura de destilación y no permitiendo en ningún momento que sobrepase los $175^\circ C$, con el fin de que no destile nada de SO_4H_2 . La destilación de pequeñas cantidades de SO_4H_2 comienza a hacerse apreciable a los $180-185^\circ C$. Esto obliga a alargar menos a 60 minutos el tiempo de la destilación, con ob-

jeto de asegurar una evolución completa del F_6SiH_2 y del FH. No obstante, si los elementos del residuo van a determinarse por A.A. (3) es preferible utilizar este procedimiento, dados los problemas que plantea en A.A. la presencia de cantidades importantes de fosfatos (4).

El destilado, junto con las aguas de lavado del tubo de recogida y del tubo de destilación se llevan a un vaso que contiene previamente 50 ml de solución al 2,5% de BO_3H_3 . Seguidamente se le añaden 10 ml de solución 1,0 M de Cl_2Ba , y se agita con un agitador magnético pequeño durante 15 minutos.

Acto seguido se filtra a vacío en crisol de porcelana porosa n.º 3 previamente pesado, lavando el vaso y el precipitado con solución saturada de F_6SiBa hasta ausencia de Cl^- y de Ba^+ , lo que se comprueba con solución diluida de SO_4Ag_2 . Se repite el lavado un par de veces con solución saturada de F_6SiBa , y por último se lava con una pequeña cantidad de etanol. Se seca a $110^\circ C$ hasta peso constante y pesa.

Calentando el precipitado a $600^\circ C$ hasta peso constante se aprecia una pérdida de peso de 37,19%, que corresponde a la liberación completa de todo el F_6Si . El porcentaje teórico de pérdida de peso es:

$$F_6Si/F_6SiBa = 104,08/175,34 = 37,24\%$$

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

3.— CONCLUSIONES

Hemos desarrollado un procedimiento original de determinación de la sílice en los silicatos y aplicado al campo de la cerámica. Este método tiene las ventajas de ser directo, rápido y preciso. El tiempo empleado para una

TABLA 1
Análisis de Cuarzo
($SiO_2 = 99,61\%$)

| Muestra (mg) | Peso F_6SiBa (mg) | % SiO_2 |
|--------------|---------------------|-----------|
| 0,3045 | 1,4065 | 99,32 |
| 0,2591 | 1,2012 | 99,69 |
| 0,2674 | 1,2376 | 99,52 |
| 0,3497 | 1,6242 | 99,86 |
| 0,2516 | 1,1641 | 99,49 |
| 0,4307 | 1,9958 | 99,64 |
| 0,3791 | 1,7595 | 99,80 |
| 0,3267 | 1,5119 | 99,51 |
| 0,3435 | 1,5890 | 99,47 |
| 0,3938 | 1,8183 | 99,28 |
| 0,2807 | 1,3032 | 99,83 |
| 0,2315 | 1,0707 | 99,45 |
| 0,2864 | 1,3327 | 100,11 |
| 0,2929 | 1,3567 | 99,60 |
| 0,2800 | 1,2939 | 99,36 |
| 0,2699 | 1,2535 | 99,87 |
| 0,2833 | 1,3167 | 99,94 |
| 0,3288 | 1,5306 | 100,09 |
| 0,2781 | 1,2893 | 99,69 |
| 0,3990 | 1,8444 | 99,40 |
| 0,3419 | 1,5812 | 99,45 |
| 0,1746 | 0,8113 | 99,91 |
| 0,1965 | 0,9161 | 100,24 |
| 0,2604 | 1,2050 | 99,50 |
| 0,2565 | 1,1949 | 100,17 |

x = 99,69%
s = 0,27

TABLA 2
Análisis de Ladrillo Silíceo
($SiO_2 = 95,92\%$)

| Muestra (mg) | Peso F_6SiBa (mg) | % SiO_2 |
|--------------|---------------------|-----------|
| 0,2613 | 1,1689 | 96,19 |
| 0,3061 | 1,3665 | 95,99 |
| 0,2603 | 1,545 | 95,37 |
| 0,2562 | 1,1369 | 95,43 |
| 0,2539 | 1,1401 | 96,53 |
| 0,2890 | 1,2933 | 96,23 |
| 0,2551 | 1,1322 | 95,43 |
| 0,2338 | 1,0440 | 96,02 |
| 0,3328 | 1,4906 | 96,30 |
| 0,2534 | 1,1364 | 96,43 |
| 0,2520 | 1,1265 | 96,12 |
| 0,2499 | 1,1203 | 96,39 |
| 0,2277 | 1,0114 | 95,51 |
| 0,3732 | 1,6704 | 96,24 |
| 0,4168 | 1,8505 | 95,46 |
| 0,2330 | 1,0428 | 96,23 |
| 0,2728 | 1,2191 | 96,09 |
| 0,3191 | 1,4216 | 95,79 |
| 0,3318 | 1,4769 | 95,71 |
| 0,3252 | 1,4486 | 95,78 |
| 0,2577 | 1,1528 | 96,19 |
| 0,2149 | 0,9612 | 96,17 |
| 0,2017 | 0,8968 | 95,60 |
| 0,2812 | 1,2561 | 96,05 |
| 0,3244 | 1,4513 | 96,21 |

x = 95,98%
s = 0,35

TABLA 3
Análisis de Feldespato Sódico
(SiO₂ = 67,15%)

| Muestra (mg) | Peso F ₆ SiBa (mg) | %SiO ₂ |
|--------------|-------------------------------|-------------------|
| 0,3765 | 1,1650 | 66,53 |
| 0,2464 | 0,7687 | 67,08 |
| 0,3392 | 1,0633 | 67,40 |
| 0,3799 | 1,1794 | 66,77 |
| 0,2350 | 0,7369 | 67,42 |
| 0,2348 | 0,7288 | 66,74 |
| 0,2258 | 0,7084 | 67,46 |
| 0,2345 | 0,7248 | 66,46 |
| 0,3142 | 0,9763 | 66,81 |
| 0,1731 | 0,5353 | 66,49 |
| 0,2897 | 0,9107 | 67,59 |
| 0,2190 | 0,6832 | 67,08 |
| 0,2066 | 0,6462 | 67,25 |
| 0,2295 | 0,7199 | 67,45 |
| 0,2401 | 0,7492 | 67,09 |
| 0,2777 | 0,8636 | 66,87 |
| 0,2676 | 0,8401 | 67,50 |
| 0,2990 | 0,9404 | 67,63 |
| 0,3157 | 0,9854 | 67,11 |
| 0,1887 | 0,5875 | 66,94 |
| 0,2679 | 0,8365 | 66,69 |
| 0,2152 | 0,6664 | 66,58 |
| 0,2376 | 0,7370 | 66,70 |
| 0,2230 | 0,6924 | 66,76 |

x = 67,02%

s = 0,34

determinación es de unas dos horas.

Los valores medios y las desviaciones standard pueden considerarse a nivel similar al del método gravimétrico clásico de determinación de sílice.

TABLA 4
Análisis de Arcilla
(SiO₂ = 46,35%)

| Muestra (mg) | Peso F ₆ SiBa (mg) | %SiO ₂ |
|--------------|-------------------------------|-------------------|
| 0,3702 | 0,8046 | 46,73 |
| 0,3391 | 0,7369 | 46,73 |
| 0,3501 | 0,7587 | 46,60 |
| 0,3623 | 0,7838 | 46,52 |
| 0,4019 | 0,8683 | 46,45 |
| 0,3732 | 0,8039 | 46,32 |
| 0,3264 | 0,7018 | 46,23 |
| 0,2803 | 0,6024 | 46,21 |
| 0,4578 | 0,9828 | 46,16 |
| 0,4108 | 0,8809 | 46,11 |
| 0,2652 | 0,5672 | 45,99 |
| 0,2063 | 0,4408 | 45,94 |
| 0,2901 | 0,6198 | 45,94 |
| 0,2505 | 0,5340 | 45,84 |
| 0,3133 | 0,6674 | 45,80 |
| 0,2672 | 0,5680 | 45,74 |
| 0,2433 | 0,5175 | 45,71 |
| 0,3074 | 0,6527 | 45,66 |

x = 46,15 %

s = 0,30

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. Bosch A., F. Bosch R. y V. Herandis. Química Analítica, 30, 82, 1976
- (2) F. Bosch R., V. Herandis y M.L. Martín, Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio 18, (1979), 2, 93-96.
- (3) F. Bosch A., F. Bosch R. y V. Herandis. Química Analítica, 30, 399, 1976.
- (4) R.E. Dickson y C. M. Johnson. Appl. Spectry., 20, 214, 1966.
- (5) H. Bennett. The Analyst, 102, 1212, 153, 1977.

LO QUE UN EXPERTO CERAMISTA DEBE SABER ACERCA DE PASTAS CERAMICAS

No se trata de un libro de divulgación. Tampoco pretende ser un libro didáctico. "Pastas Cerámicas" se ha escrito pensando en aquéllos que se dedican a la cerámica y que poseen una experiencia y una formación técnica suficientes.

El planteamiento es el de una discusión. Su autor, Enrique Gippini, Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Madrid, expone su opinión acerca de una serie de cuestiones referentes a las pastas cerámicas, intentando provocar la confrontación y discusión con las experiencias individuales de cada lector.

Sin duda alguna, se trata de lo más científico y completo que sobre el tema se ha editado en nuestro país.

Los procesos de moldeo y cocción son sometidos a un riguroso análisis, así como las características físico-químicas más importantes que deben presentar las pastas para que los resultados de estos dos procesos resulten plenamente satisfactorios.

En fin, "Pastas Cerámicas" es un libro indispensable que no debe faltar nunca en la biblioteca de un auténtico experto en cerámica.

Consiga su ejemplar en la
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Carretera de Valencia, Km. 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid) - Telf.: 871 18 00

PRECIO DE LA OBRA

MIEMBROS S. E. C. V.
1.500 PTAS.

NO MIEMBROS
2.000 PTAS.



pastas cerámicas

por Enrique Gippini

