CECILIA SANCHEZ MUÑOZ.

LA DETERMINACION VOLUMETRICA DEL MAGNESIO EN LOS CEMENTOS PORTLAND.

:- 1 9 3 7 -:

Universidad Nacional Autónoma
Facultad de Ciencias Químicas y Matemáticas
Escuéla Nacional de Ciencias Químicas.

La Determinación Volumétrica del Magnesio en los Cementos Portland.

TESIS

que presenta la alumna

Cecilia Sánchez Muñoz

en su exámen profesional de

QUIMICO

A mis padres

y

hermanos

cariñosamente.

A mis maestros,

compañeros y amigos

con gratitud.

607

CONTENIDO:

CONTENIDO:

I

El magnesio en los cementos e importancia de su determinación.

La manufactura satisfactoria y económica del Cemento Portland, a partir de materias primas con alto porcentaje de magnesio, constituye uno de los más importantes problemas de esta industria.

Cuando los cementos contienen grandes cantidades de óxido de magnesio, se dilatan y agrietan, notándose esto muchas veces sólo hasta que han transcurrido varios años, debido principalmente a que la magnesia, cuando ha sido calentada fuertemente, permanece inerte mucho tiempo antes de hidratarse.

Como ejemplos de expansión que se deban a esta causa, pueden citarse los que se observaron en el año de 1884, cuando en Francia se llamó la atención acerca de la destrucción de cierto número de puentes de Ferrocarril y Viaductos y casi simultáneamente en Alemania, se observaron agrietamientos en construcciones con cementos que contenían mucha magnesia. El cemento Francés que había sido utilizado tenía de 16 a 30% de MgO y el Alemán 27%, porque habían sido preparados con calizas dolomíticas.

Se ha encontrado que la expansión se verifica únicamente por exposición a la lluvia o en aquellas construcciones que se encuentran en contacto con agua.

Sobre los diversos estudios que han sido hechos sobre los cementos con alto porcentaje de magnesia, pueden citarse, los trabajos de Newberry (1) sobre mezclas sinté-

ticas.

En el curso de sus investigaciones, este autor mostró que las mezclas hechas de alúmina y sílice, con varias cantidades de magnesio, después de haber sido quemadas, daban en todos los casos productos no hidráulicos.

Campbell (2, 3) al estudiar la relación de hidratación del MgO obtenida al calcinar magnesita a varias temperaturas, encontró, que la descomposición del carbonato de magnesio es completa a 600° C. y que, la hidratación del MgO calentado a esta temperatura es completa en tres días. Los resultados de sus otros experimentos, se pueden resumir en los siguientes:

1.—Todas las muestras que han sido calentadas a temperaturas inferiores a 1100° C., se hidratan completamente al cabo de tres meses.

2.—Entre 1100° y 1200° C. se hidratan muy lentamente obteniéndose una hidratación completa hasta después de tres años.

3.—Las muestras calentadas arriba de 1200° C. se hidratan muy lentamente y sólo de una manera completa hasta después de seis años.

4.—La temperatura de calcinación y porcentaje de hidratación al final de seis años con las siguientes: 1300° C., 83.5%; 1400° C., 81%; 1450° C., 70.3%.

Estos resultados, pueden ofrecer una buena explicación para la expansión de los cementos con alto contenido de MgO, después de que han sido sumergidos en el agua durante varios años.

Bates (4) después de haber hecho un cuidadoso estudio, sobre las propiedades de cementos, conteniendo diversas cantidades de magnesio, dice que éstos pueden quemarse fácilmente en los hornos giratorios cuando el contenido de magnesio es hasta de 95%, pero que arriba de ese porcentaje, el clinker resultante es materialmente diferente, del que se obtiene con menor cantidad de magnesia. El clinker con un % arriba de 14 de MgO, además de ser muy vítreo, se pulveriza fácilmente, iniciándose esta pulverización den-

tro de un período de 24 horas.

Glasenapp (5) considera que la magnesia queda libre en los cementos quemados a temperaturas ordinarias debido a su alto punto de fusión, no habiendo hasta la fecha ninguna contradicción sobre este punto cuando el contenido es menor del 8%.

En el análisis petrográfico (6) se muestra que, hasta que se alcance un 9% de MgO, ningún nuevo constituyente se presenta, pero que arriba de este porcentaje, puede notarse la formación de pequeñas cantidades de monticellita $MgO.CaO.SiO_2$ y con porcientos mayores se puede notar la formación de Espinela, $MgO.Al_2O_3$. Estos dos constituyentes no son hidráulicos y, si el cemento es tratado con ácido clorhídrico diluído o concentrado son casi insolubles.

La lentitud con que se verifica la expansión en los cementos es la causa de que sea tan peligroso el uso de aquellos que contienen altos porcentajes de magnesio.

Con un contenido hasta de un 6% (7), no se afectan en ellos ni la fuerza primitiva ni las propiedades de fraguar, habiéndose notado sin embargo, que al final de varios años muestran una expansión apreciable.

Es de citarse también que, en años recientes, se ha dicho que los cementos con un alto contenido de magnesia favorecían un rápido endurecimiento y que la magnesia añadida a la materia prima produce una acción de flujo al quemarse y reduce así la temperatura de clinkerización.

Por otro lado, la presencia de pequeñas cantidades de MgO, no puede ser considerada como perjudicial, pero como en realidad no reporta ningún beneficio, puede estimarse como un adulterante en el peso del cemento.

Por estas razones, las especificaciones Standard de la A.S.T.M. (C9-30) han fijado para los Cementos Portland, entre los límites químicos la cantidad de MgO, que debe estar presente como máximo en ellos. Límites que no deben ser excedidos por aumentos mayores que las respectivas tolerancias, que se han indicado como permitibles en las determinaciones químicas.

Según estas especificaciones, los cementos para que sean considerados como Portland, deben llenar los siguientes requisitos respecto al análisis químico:

	límite	tolerancia
Pérdida por calcinación % ...	4.00	0.24
Resíduo insoluble %	0.85	0.15
Anhídrido sulfúrico %	2.00	0.10
Magnesia %	5.00	0.40

Como puede notarse en estas determinaciones, no se incluyen límites para la sílice, hierro, aluminio manganeso o calcio, siendo por esto la determinación del magnesio, una de las más importantes en los análisis de cementos, porque nos sirve sobre todo para juzgar su calidad, por las razones anteriormente citadas.

En las plantas industriales y principalmente en aquellas en que es necesario hacer gran número de determinaciones en serie, con la mayor rapidez posible, la determinación del magnesio es una de las que mayores dificultades presenta, no tanto por la técnica que requiere, sino por el tiempo necesario para verificarla, ya que por el procedimiento gravimétrico común, las determinaciones pueden demorarse hasta 24 hs., sobre todo, porque es necesaro dejar reposar mucho tiempo la solución para lograr obtener una precipitación completa, además de que muchas veces es necesario hacer varias precipitaciones, hasta obtener un precipitado perfectamente cristalino.

Teniendo en cuenta que el valor de los procedimientos analíticos empleados queda determinado principalmente por el factor tiempo, se procura usar en todos los laboratorios aquellos métodos que reunan la mayor sencillez en la técnica y el menor tiempo en su desarrollo, siempre que puedan obtenerse con ellos resultados aceptables.

Al hacer los análisis de cementos, en todos ellos, las determinaciones que consumen más tiempo son principalmente las de sílice y de magnesio. La primera requiere una doble evaporación o tratamiento con ácido fluorhídrico para obtener buenos resultados, haciéndose más rápidamente

por deshidratación con ácido perclórico y, la segunda, no puede hacerse sino hasta que la sílice, hierro, aluminio, manganeso y calcio se han separado, siendo necesario además dejar reposar la solución para obtener una precipitación completa.

Para el calcio muchos laboratorios emplean métodos volumétricos, pero para el magnesio, siendo una de las determinaciones más importantes en este caso, pocos son los procedimientos que hasta la fecha se han aconsejado.

El método volumétrico más conocido, es el de la precipitación del $Mg(OH)_2$, pero aplicar esta determinación a todos los casos, requiere siempre un estudio previo de la muestra a analizar, por la diferente composición que puede presentarse en aquellas en que es necesario determinarlo y porque la marcha seguida para eliminar los otros elementos presentes, puede ocasionar que al final no se llenen las condiciones esenciales para verificarla.

Han sido propuestos principalmente por algunos laboratorios extranjeros, métodos rápidos para hacer esta determinación, que datan de pocos años a esta parte, los cuales son poco conocidos, principalmente el que usa el 1.3.5 trinitrobenceno como indicador en estas determinaciones y la forma en que se lleva a cabo la separación y precipitación del $Mg(OH)_2$ en las muestras de cemento.

La 8-oxiquinolina, se ha propuesto también como reactivo precipitante para el magnesio, presentando la ventaja de dar un precipitado fácil de filtrar y que puede titularse volumétricamente.

Las ventajas y desventajas de estas formas de cuanteo del magnesio, los métodos empleados para estas determinaciones en los Cementos Portland y su posible aplicación, son el motivo de este trabajo, ya que el estudio de estos reactivos, por las numerosas aplicaciones que pueda tener, además de ser interesante puede prestar alguna utilidad.

II

Métodos volumétricos usados para la determinación del magnesio por alcalimetría.

Para la determinación del magnesio en presencia de calcio, ya que, en general, siempre se encuentran asociados tanto en productos naturales como manufacturados, se han estudiado métodos gravimétricos, colorimétricos (8), fotométricos (9), electrométricos (10), nefelométricos (11), y volumétricos (12).

Los procedimientos volumétricos más usados, se fundan en la precipitación del $Mg(OH)_2$ con un hidróxido alcalino a partir de una solución neutra de sus sales.

Este hidróxido de magnesio, es algo soluble en el agua (la solución acuosa da reacción alcalina a la fenolftaleína) siendo esta solubilidad de 2.5×10^{-4} molar, lo que corresponde a una concentración de iones OH cerca de 5×10^{-4} N o a un pH alrededor de 10.5 a 15 grados (13).

La solubilidad de este hidróxido se disminuye fuertemente con un exceso de reactivo, ya que la parte disuelta se encontrará disociada y todo aumento de OH^- significará un aumento de $Mg(OH)_2$ según la ley de la acción de masas.

Esta precipitación debe ser hecha siempre en ausencia de sales de amonio por la tendencia muy acentuada que poseen los iones NH_4 para combinarse con los oxhidrilos presentes, de manera que la presencia de aquellos, empobrece en iones OH el equilibrio de la disolución:

$$\frac{[Mg^{++}]\ [OH^-]^2}{[Mg(OH)]} = K$$

teniendo que formarse éstos a expensas de $Mg(OH)_2$.

Por esta razón, el hidróxido de magnesio no precipita con amoniaco cuando se ha agregado previamente a la solución una sal amónica.

Siempre es necesario por lo tanto, en esta determinación, titular el exceso de NaOH que permanece en la solución y de esta manera indirecta, determinar el $Mg(OH)_2$ precipitado.

Algunos autores separan el precipitado por filtración y retitulan en una parte alícuota del líquido claro filtrado. En este caso, hay que hacer notar la absorción del bióxido de carbono del aire, que puede influir en la determinación.

Kolthoff aconseja dejar reposar la solución algún tiempo y titular sobre una parte alícuota de la solución que se pipetea para evitar así la influencia del CO_2.

Moir (14) usó hace 10 años, Timolftaleína como indicador en la separación del magnesio del calcio por alcalimetría.

Posteriormente Willstatter y Waldsmidt-Leitz (15), usando el mismo indicador, determinaron el magnesio en presencia de sales de calcio, precipitando el hidróxido en una solución alcohólica de 70% aproximadamente.

Según estos autores, la solución neutra de sus sales se precipita con un hidróxido alcalino agregando la cantidad de alcohol necesaria para tener la concentración de 65 a 70% y, después de dejar reposar 10 a 15 minutos, retitulan el exceso usando timolftaleína como indicador.

El trinitrobenceno como indicador. — De los diferentes indicadores que han sido estudiados para la determinación del magnesio en presencia de calcio, el trinitrobenceno, presenta la ventaja de permanecer incoloro en soluciones saturadas de hidróxido de magnesio, dando una coloración anaranjada intensa en soluciones saturadas de hidróxido de calcio.

Se ha sugerido que el cambio de color de este compuesto se deba probablemente a la formación de sales resultan-

tes de sustituír el hidrógeno del benceno por metales (16)

Esta suposición no nos proporciona una clara explicación del fenómeno, de acuerdo con la teoría cromófera de los indicadores, ya que las sales formadas de esta manera, al no cambiar la estructura del compuesto, no producirán un cambio de color.

Esta teoría fué dada por Benrthsen y Friedlaender, los que demostraron casi simultáneamente, que la fenolftaleína que es incolora en solución ácida, en solución alcalina tiene una estructura lactónica y forma una sal roja, conteniendo un grupo cromofórico quinónico.

Según esta teoría, todo cambio de color, va acompañañado siempre de una alteración en la constitución, pero si ésta permanece inalterable, no habrá cambio de coloración, aceptando como definición para los indicadores la siguiente:

"Los indicadores usados en alcalimetría y acidimetría, son ácidos o bases débiles, que tienen la propiedad de sufrir una transposición intramolecular cuando se hallan en soluciones acuosas, al llegar a ciertas condiciones de concentración de iones H, acompañada tal transposición con la modificación de las propiedades de adsorción selectiva de los rayos luminosos, de suerte que, entre las formas desmótropas, exista una diferencia de color más o menos apreciable."

No se ha encontrado para todos los indicadores una explicación definitiva, ya que la comprobación de un cambio en la estructura, va acompañada, la mayor parte de las veces, de grandes dificultades.

Hantzsch y sus discípulos han estudiado la relación entre el color y la constitución, especialmente para las nitroparafinas y los nitrofenoles; substancias que son amarillas en solución alcalina, e incoloras en solución ácida.

De algunos derivados nitrados de benceno, se conoce también, desde hace tiempo, que al ser tratados por los álcalis, se disuelven formando sales. La adición de NaOH y NH_4OH a las soluciones alcohólicas o cetónicas de algunos

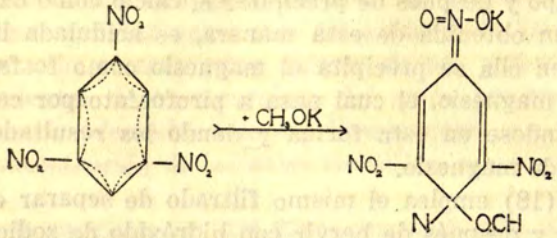
de estos derivados nitrados, producen los siguientes cambios de coloración (22):

sol.	alcohólica	cetónica	alcohólica	cetónica
Compuesto	$+NaOH$	$+NaOH$	$+NH_4OH$	$+NH_4OH$
o.dinitrobenceno	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro
m.dinitrobenceno	incoloro	rojo violeta intenso	incoloro	rosa o púrpura
p.dinitrobenceno	incoloro	amarillo intenso	color no característico	amarillo pálido
1. 3. 5. trinitrobenceno	naranja intenso	rojo sangre	amarillo rojizo	rojo sangre

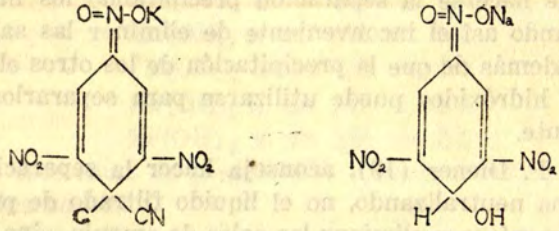
Estos compuestos, debido a su débil carácter ácido, al ser tratados con las bases, dan compuestos de carácter salino. Sobre la constitución de estas sales han sido expresadas diversas opiniones.

Para el 1.3.5. trinitrobenceno, la que ha sido tomada como más aceptable y que puede proporcionarnos mejor explicación, fué dada por Meisenheimer (17), el cual, aceptando la fórmula de constitución del benceno propuesta por Johannes Thiele, ha logrado explicar muchas reacciones de estos compuestos nitroaromáticos, para los que antiguamente no se tenía ninguna explicación. Observó que al tratar el trinitrobenceno con solución de potasa en alcohol metílico, obtenía sales que, al ser aisladas, contenían invariablemente restos de alcohol metílico, y demostró que la posibilidad de estos cuerpos aromáticos nitrados para adicionar el alcoholato de potasio, se presenta cuando por alguna causa se disminuye la compensación de las valencias parciales en el núcleo bencénico, aumentando entonces la facilidad de reacción en el carbón en posición orto o para con respecto al grupo nitro, formándose un sistema de dobles ligaduras cruzadas.

Para la acción del metilato de sodio o de potasio sobre el trinitrobenceno da la siguiente explicación:



En esta misma forma, reacciona el cianuro de potasio y de una manera análoga se adiciona NaOH.



El cambio de coloración del trinitrobenceno por la sosa, se produce en solución fuertemente alcalina, a un pH cerca de 13, de incoloro a naranja intenso.

Determinación del magnesio en los cementos. — Siendo los cementos mezclas en las cuales se encuentran grandes cantidades de sales de calcio, (más del 50%), para poder llevar a cabo en ellos la determinación volumétrica del magnesio, precipitándolo como hidróxido, es necesario el uso de este indicador.

La precipitación deberá efectuarse sobre una solución neutra, exenta de sales de amonio y de los metales que pudieran precipitar junto con el magnesio, haciéndose por lo tanto necesaria la separación del fierro, aluminio y manganeso.

La determinación gravimétrica, se hace generalmente sobre las soluciones que provienen de precipitar con amoníaco en presencia de cloruro de amonio los elementos del

tercer grupo y después de precipitar el calcio como oxalato. La solución obtenida de esta manera, es acidulada ligeramente y en ella se precipita el magnesio como fosfato de amonio y magnesio, el cual pasa a pirofosfato por calcinación, pesándose en esta forma y dando los resultados como óxido de magnesio.

Pool (18) emplea el mismo filtrado de separar el tercer grupo y después de hervir con hidróxido de sodio para desalojar las sales de amonio, neutraliza la solución y precipita el magnesio como hidróxido con una solución de sosa.

Puede hacerse la separación precipitando los hidróxidos, evitando así el inconveniente de eliminar las sales de amonio, además de que la precipitación de los otros elementos como hidróxidos puede utilizarse para separarlos más rápidamente.

Fred P. Diener (19), aconseja hacer la separación en esta forma neutralizando, no el líquido filtrado de precipitar con amoníaco y eliminar las sales de amonio, sino directamente la solución ácida de la muestra.

Los estudios de Stanley Britton (20), sobre la precipitación con NaOH de algunos metales pueden darnos datos interesantes sobre esta separación.

El estudió dicha precipitación, agregando gradualmente un hidróxido alcalino diluído a una solución de las sales metálicas y midiendo la fuerza electromotriz, después de que se fueron precipitando con la ayuda del electrodo de hidrógeno.

Sobre la precipitación del magnesio, manganeso, fierro, cobalto y niquel, el orden en que obtuvo los precipitados es el siguiente:

$Mg(OH)_2$ a un pH = 10.4
$Mn(OH)_2$ a un pH = 8.4
$Co(OH)^2$ a un pH = 6.8
$Ni(OH)_2$ a un pH = 6.6
$Fe(OH)_2$ a un pH = 5.5

Se considera que en cada caso, los precipitados contienen una cantidad apreciable del anión de la sal original usada, siendo además estos valores de pH, prácticamente independientes de la naturaleza del anión presente y del precipitante, afectados aunque ligeramente, por cambios en la concentración de las sales metálicas en soluciones diluídas.

En la precipitación del Zinc, cromo, berilio, aluminio, estaño divalente y zirconio, obtuvo los siguientes datos:

$Al(OH)_3$ a un pH = 4.1
$Be(OH)_3$ a un pH = 5.7
$Zn(OH)_2$ a un pH = 5.2
$Cr(OH)_3$ a un pH = 5.3
$Sn(OH)_2$ a un pH = 1.9
$Zr(OH)_4$ a un pH = 2.8

En este caso, de preferencia a los hidróxidos, se forman sales básicas.

Los hidróxidos de los elementos trivalentes, Al, Cr y Fe, se pueden precipitar también, usando sales fuertemente hidrolizadas; los carbonatos de estos metales se hidrolizan fuertemente, dando en su totalidad los hidróxidos respectivos.

Para determinar entonces el magnesio en los cementos, se neutraliza la solución ácida de la muestra para precipitar los hidróxidos de fierro y aluminio, quedando el magnesio en la solución.

Esta neutralización puede verificarse con carbonato de calcio, según aconseja Fred P. Diener, que tiene en cuenta que al tratar las soluciones ligeramente ácidas de las muestras, con el carbonato de calcio necesario para neutralizarlas y con un exceso (después de hervir para desalojar el CO_2 formado) éstas adquieren un valor de pH cercano a 7.4 (21) y sobre la solución resultante determina el magnesio.

Como algunas muestras pueden tener manganeso y éste pasa en la solución, ya que sólo precipita en solución alcalina, es necesario eliminarlo y para ello propone emplear

una pequeña cantidad de solución diluída de permanganato de potasio sobre la solución caliente, con lo cual, el manganeso es oxidado y el permanganato a su vez reducido a MnO_2

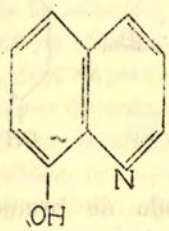
El exceso de permanganato, que pueda quedar presente en la solución, se reduce también por ebullición con una pequeña cantidad de alcohol etílico y, siguiendo esta separación, el magnesio puede precipitarse sobre la solución resultante con un exceso de álcali y, el exceso de éste, titularse en una parte alícuota por una solución ácida.

Como en este caso se encuentran grandes cantidades de sales de calcio presentes, se utiliza el trinitrobenceno como una guía para indicar el punto final, cuando la precipitación del magnesio ha sido completa y evitar alguna precipitación de calcio.

III

La 8-oxiquinolina en la determinación del magnesio.

El magnesio puede determinarse también, usando como reactivo precipitante a la 8-oxiquinolina (23, 24, 25, 26), la que forma una sal que puede titularse fácilmente por bromometría, siendo, por lo tanto, un método rápido para esta determinación.



La mayoría de las aplicaciones de esta substancia, están fundadas en la propiedad que tiene de formar complejos internos con los cationes metálicos, en los que el oxhidrilo fenólico obra como ácido y el nitrógeno del nucleo como resto neutro, siendo casi todos estos complejos insolubles en el agua y en acético diluído, verificándose algunas separaciones metálicas, según las condiciones del medio en que se encuentre.

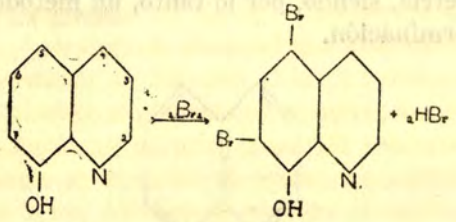
Ha sido estudiado por Fleck y Werck, el efecto del pH en la precipitación con oxina (nombre abreviado propuesto por Hahn para esta substancia), lográndose varias separaciones cuantitativas.

Es también de interés mencionar, a propósito de ella, aunque no ha sido objeto de tantas aplicaciones, la cuali-

dad que tiene de producir precipitados de gran volumen (principalmente con varios reactivos de los alcaloides), los que son generalmente insolubles en los ácidos minerales diluídos y además son fáciles de filtrar.

La determinación de los metales, después de haber sido precipitados por esta substancia, puede hacerse por pesada directa, por calcinación o por su titulación después de haber sido disueltos en ácido, por bromometría.

Las combinaciones de la oxina con los metales se disuelven en los ácidos clorhídrico y sulfúrico y adicionan el bromo cuantitativamente, porque los hidrógenos de las posiciones 5 y 7 tienen gran labilidad y fácilmente se reemplazan en medio ácido por bromo:



La solución valorada de bromo puede ser obtenida, usando una mezcla de bromato de potasio y bromuro de potasio que en medio ácido pone en libertad cuantitativamente al bromo:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl \longrightarrow 6KCl + 3H_2O + 3Br_2$$

La precipitación del magnesio con esta substancia no se verifica en medio ácido sino únicamente en medio alcalino, en presencia de amoníaco mas sales amoniacales o en presencia de hidróxido de sodio y sal de Seignette. El precipitado que se obtiene es cristalino y de un color amarillo verdoso.

Al ser efectuado por Berg el análisis de este precipitado, encontró que después de ser secado a 100° C. está formado por:

Mg 6.98%
Oxina 82.68%
Agua 10.32%

correspondiéndole por lo tanto la siguiente fórmula:

$Mg(C_9H_6ON)_2.2H_2O$

Cuando es secado a 130° C., el precipitado está constituído por:

Mg 7.78%
Oxina 92.12%

correspondiéndole la fórmula $Mg(C_9H_6ON)_2$.

En medio amoniacal, la solubilidad es de 1 mg. por litro aproximadamente y en medio de hidróxido de sodio y sal de Seignette, 5 mg. por litro.

Por el método de Berg, el magnesio es precipitado en precencia de amoníaco y cloruro de amonio y el precipitado obtenido es titulado con bromato de potasio.

A 50 — 100 c.c. de la solución de magnesio se le añaden 1 — 2 cc. de solución de cloruro de amonio 2 N y 0.5 — 1 c.c. de amoníaco 6N, ésta solución se alienta a la ebullición y se agrega un exceso de solución de oxina gota a gota. Se deja después reposar la solución por 5 minutos y se filtra, lavando el precipitado con agua ligeramente amoniacal. Este precipitado se disuelve en ácido y se titula por bromometría.

Por el método de Hahn, en vez de titular el precipitado obtenido, se determina el exceso de oxina, que no ha sido combinado, y se hace la precipitación en presencia de acetona, en la cual, la solubilidad es menor; pero este método no es muy usado, debido a que la técnica requiere mayor número de operaciones que el método de Berg.

Se anota a continuación la técnica que ha sido aconsejada por Hahn:

Se agregan a 20 c.c. de la solución de magnesio (5 a 100 mg. de Mg) colocados en un matraz aforado de 250 c.c., 2 a 3 gr. de cloruro de amonio y 2 a 3 cc. de amoníaco concentrado, añadiendo además 20 c.c. de acetona. Se calienta suavemente en B. M. hasta cerca de la temperatura de ebullición y se añade la oxina lentamente con una bureta,

hasta que el líquido que sobrenade tome un tinte amarillo. Se agrega más acetona, si es necesario, para darle una concentración de 50% añadiendo después otros 10 c.c. (en caso de gastar mucho reactivo, se calienta la solución de tiempo, porque la precipitación debe hacerse a temperaturas superiores a 70°) se diluye con agua, dejando reposar hasta que se asiente completamente el precipitado. Se completa con agua hasta la marca, se mezcla y filtra y se desechan los primeros 50 c.c. del filtrado continuando el análisis con los 100 siguientes. Estos se colocan en una cápsula y se acidulan ligeramente con acético en presencia de fenolftaleína, añadiendo después 5 c.c. de solución de sulfato de Zn al 5% y se evaporan a sequedad en B. M. Se pasan a un Erlenmeyer arrastrando con HCl concentrado (30 c.c.) y se titulan por bromometría.

Esta titulación por bromo, se hace siguiendo el mismo método de Koppenschaar para la titulación del fenol.

En general las determinaciones más usadas, se verifican siempre sobre el precipitado obtenido, ya sea pesándolo directamente después de lavado y seco o titulándolo de la manera antes indicada.

Como ventajas que presenta este reactivo para las determinaciones del magnesio, podemos citar las siguientes: las valoraciones se hacen en presencia de sales de amonio y los metales alcalinos, y los alcalinoterreos Sr y Ba, como no precipitan con este reactivo no molestan en la determinación. Los aniones

$$Cl^- \; SO_4^= \; NO_3^- \; SiO_3^= \; BO_3^= \; C_2O_4^= \; y \; CH_3COO^-$$

tampoco estorban en la determinación.

Una de las desventajas que presenta es la de que el calcio sí precipita con este reactivo y hay necesidad de eliminarlo antes de precipitar al magnesio o hacer reprecipitaciones del oxinato obtenido para purificarlo.

También la presencia de fosfórico influye en esta determinación, porque es necesario añadir la oxina antes que el amoníaco, y sólo puede hacerse la precipitación en presencia de cantidades de fosfórico menores que las de mag-

nesio o equivalentes a él, pues si se encuentra en mayor proporción, no se obtiene una precipitación completa.

Determinación del magnesio en cementos con oxina.—El magnesio puede ser precipitado, según Berg, en presencia de calcio, con este reactivo, en una solución ligeramente amoniacal; pero indica que es necesario hacer precipitaciones del oxinato de magnesio para eliminarlo.

Las cantidades de calcio que contienen los cementos son muy grandes con relación al contenido de magnesio y por lo tanto es preferible eliminar al calcio por los métodos ordinarios, ya que verificando precipitaciones, no se logra eliminar a éste totalmente.

Redmond y Bright (27), en las muestras de cementos, proponen hacer la determinación, después de que el Fe, Al y Ca, se han separado por los métodos ordinarios y precipitando el magnesio en solución ligeramente amoniacal, haciéndola después más alcalina con amoníaco.

Estudiaron varias formas de precipitación: agregando el reactivo en exceso a la solución ácida y haciéndola alcalina después con amoníaco, agregando también un exceso de reactivo a la solución fuertemente amoniacal y añadiendo el reactivo a la solución (neutra o ligeramente amoniacal), haciéndola después más alcalina con amoníaco, obteniendo en este caso los mejores resultados.

Aconsejan, por lo tanto, hacer las precipitaciones en esta última forma y agitar la solución fuertemente, con lo cual se logra obtener un precipitado voluminoso, fácil de filtrar y lavar, (con agua ligeramente amoniacal), el cual después de disuelto en ácido, es titulado por bromatometría.

La filtración y el lavado son rápidos y, de ordinario, bastan 15 minutos para una determinación completa.

Para la titulación con bromato, Berg usa índigo carmín en solución acuosa al 1% como indicador y Kolthoff aconseja usar rojo de metilo.

La titulación directa del precipitado no puede hacerse, porque el cambio de color del azul-amarillo y rojo-amarillo para cada caso, no es muy preciso. Se añade siempre un

exceso de reactivo haciendo una retitulación con tiosulfato, después de haber agregado yoduro de potasio.

Sin embargo, es útil el uso de estos indicadores, porque permite agregar el bromato en pequeño exceso (2, 3 c.c. después del vire) cuando no se conoce aproximadamente, la cantidad de precipitado disuelto, evitándose así, que por la presencia de grandes cantidades de bromo, el exceso de éste no combinado presente en la solución pueda volatilizarse, provocando pérdidas que ocasionen errores por exceso en el contenido final de magnesio.

Las reacciones que se verifican de esta titulación son las siguientes:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl \longrightarrow 6KCl + 3H_2O + 3Br_2$$

el bromo libre reacciona con la oxina presente en la solución:

$$C_9H_7ON + 2Br_2 \longrightarrow C_9H_5ONBr_2 + 2HBr$$

al agregar el yoduro de potasio, es desalojado el yodo por el bromo no combinado y éste es titulado con tiosulfato utilizando almidón como indicador:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Las técnicas seguidas para llevar a cabo la determinación del magnesio con ese reactivo y con el 1.3.5. trinitrobenceno se anotan en el capítulo siguiente.

IV

Descripción de los métodos usados empleando los reactivos anteriores.

La determinación del magnesio en los Cementos Portland, usando los métodos y reactivos anteriores, se expone a continuación, junto con la determinación gravimétrica ordinaria que sirve de comparación.

Determinación gravimétrica. — Esta determinación tiene como fundamento la precipitación de las sales de magnesio por un ortofosfato alcalino, en presensia de sales de amonio y amoníaco, siendo necesarios estos últimos por las razones siguientes:

Si a la solución neutra de la sal se le agrega el fosfato disódico, se produce un preciptado en copos de $MgHPO_4$ en presencia de amoníaco y cloruro de amonio, al agregar el fosfato disódico, se precipita el fosfato amónico magnésico:

$$HPO_4^{=} + NH_4^{+} + Mg^{++} \rightleftharpoons NH_4MgPO_4 + H^{+}$$

la solución se hace alcalina con amoníaco, para hacer completa la precipitación, pues de otra manera, el H producido en la reacción, tendrá un efecto disolvente sobre el precipitado, como se ve en la ecuación anterior. Por la adición de amoníaco se forma entonces:

$$HPO_4^{=}\ OH^{-} \longrightarrow H_2O + PO_4^{=}$$

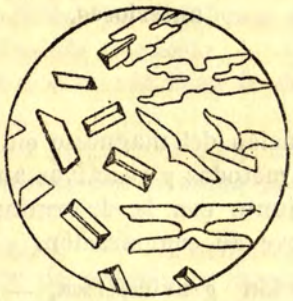
$$PO_4^{=} + NH_4^{+} + Mg^{++} \longrightarrow NH_4MgPO_4$$

además el amoníaco disminuye la tendencia de la sal a hidrolizarse y por lo tanto su solubilidad:

$$NH_4MgPO_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + Mg^{++} + HPO_4^{=}$$

El cloruro de amonio es necesario para evitar la precipitación de hidróxido de magnesio cuando la solución se hace alcalina con amoníaco.

El precipitado obtenido debe ser muy fino, estando los cristales cuando son observados al microscopio, agrupados en forma de tijeras.



El fosfato de amonio y magnesio, por calcinación pierde agua y amoníaco, transformándose en pirofosfato, forma en la cual se pesa:

$$2MgNH_4PO_4 \longrightarrow 2NH_3 + H_2O + Mg_2P_2O_7$$

En esta precipitación, se hace notar que existe el peligro de obtener un precipitado impurificado, según las condiciones experimentales en que se opere.

Treadwell anota que, si la solución es pobre en sales de amonio y fuertemente amoniacal, se puede formar el fosfato magnésico tribásico y que, si es neutra o débilmente amoniacal, conteniendo muchas sales de amonio, se favorece la formación del fosfato monomagnésico, principalmente si se agrega el fosfato disódico lentamente. (28)

El fosfato magnésico tribásico, al ser calcinado, no sufre transformación, el último pasa a metafosfato. Como los cálculos se hacen únicamente para el pirofosfato, se obtendrá un error por exceso o por defecto según los casos.

Tratando de evitar estos inconvenientes, se han aconsejado varias formas de precipitación en frío o en caliente; el método de Schmitz (que es uno de los más aconsejados), precipita en caliente con amoníaco, después de haber reunido todos los reactivos en medio ácido, con lo cual la solución tiene a la vez, todos los elementos necesarios para formar el $MgNH_4PO_4$ que es el compuesto más estable, dándose además tiempo para su formación.

Si las soluciones son diluídas, el precipitado se forma lentamente debido a su tendencia a formar soluciones sobresaturadas, pero se acelera la precipitación por enfriamiento y agitando la mezcla, principalmente rayando con un agitador las paredes del vaso, para favorecer la cristalización.

Teniendo en cuenta lo anterior, la precipitación en los cementos se hizo en caliente, por el método de Schmitz, sobre el filtrado y aguas de lavado de la separación del calcio, según la marcha analítica seguida en los análisis de cementos.

Después de ser reducidas estas soluciones, por evaporación, a pequeño volumen y agregando unas gotas de fenolftaleína y ácido clorhídrico para acidular, el fosfato disódico se añade en exceso y se calienta la solución a ebullición, agregando amoníaco gota a gota, agitando la solución, hasta que se obtenga un color rojo permanente, añadiendo después 1/5 de su volumen de amoníaco al 10%

Se deja enfriar y reposar todo el tiempo necesario para que se asiente completamente el precipitado y se filtra sobre papel fino y doble. El precipitado, después de lavado con agua ligeramente amoniacal y secado a la estufa, se pasa a un crisol y si es posible, se incinera el filtro aparte del precipitado para evitar que el fosfato se reduzca. Se calcina al principio suavemente, aumentando el calor hasta que el precipitado quede completamente blanco; si no es así, se añade una gota de ácido nítrico y se vuelve a calcinar. El peso del pirofosfato obtenido multiplicado por 0.3621 nos da la cantidad de MgO.

Determinación volumétrica como hidróxido.—(28).—Soluciones y reactivos necesarios:

1.—Solución de 1.3.5. trinitrobenceno usada como indicador. Se obtiene disolviendo 1 gramo de la sal Q.P. en 100 c.c. de alcohol etílico de 96.

2.—Indicador de fenolftaleína.—Disolver 0.4 gramos de fenolftaleína en 100 c.c. de alcohol etílico.

3.—Solución valorada de hidróxido de sodio 1/3 N (excenta de carbonato).

4.—Solución valorada de ácido clorhídrico 1/3 N.

5.—Papel de almidón-yoduro de potasio. Se prepara mezclando volúmenes iguales de una solución de yoduro de potasio al 5% y una solución de almidón soluble al 1%; se humedecen tiritas de papel filtro en esta solución.

Método.—La muestra pesada de cemento (5 gramos), se trata con unos 50 c.c. de agua y 50 c.c. de ácido clorhídrico 1:1, con objeto de disolverla y se hierve, agitando la solución hasta que el cemento esté casi completamente en solución, a excepción de algo de sílice que puede separarse.

Se añaden entonces unas 15 gotas de ácido nítrico concentrado, para oxidar y se hierve algunos minutos (si se usa agua saturada de bromo, se hierve hasta expulsar completamente el exceso de bromo, lo que se indica por la ausencia de una coloración azul en el papel de almidón y yoduro de potasio).

La solución obtenida se diluye a cerca de 250 c.c. con agua caliente y se agrega solución de NaOH al 20% con objeto de neutralizar el ácido presente, la sosa se va añadiendo con una pipeta sobre la solución a ebullición, hasta que se forme un precipitado permanente, agitando constantemente para impedir la formación de grumos. Se sigue hirviendo y con una pipeta, se añade únicamente la cantidad de ácido clorhídrico 1:1 que sea necesaria para redisolver el precipitado formado y para que la solución tome un color amarillo debido al cloruro férrico, evitando usar un exceso de ácido. Las paredes del vaso, se lavan con agua caliente y se continúa hirviendo por un minuto

o más.

La solución ligeramente ácida obtenida de esta manera, se trata con unos 4 gramos de carbonato de calcio, previamente suspendido en agua, cantidad que es suficiente para neutralizar completamente el ácido, con algún exceso; se diluye entonces la solución a 400 c.c. con agua caliente y se hierve durante 10 minutos.

Después de haber hecho esta precipitación, se retira el vaso del calor y por medio de una bureta, se añade a la solución caliente permanganato de potasio al 1/2% para precipitar el manganeso, agitando constantemente la solución y añadiéndolo hasta que el líquido que sobrenade tome una ligera coloración rosada. Se hierve la solución por unos minutos y el ligero exceso de permanganato, que pueda quedar presente, se reduce agregando unas gotas de alcohol etílico e hirviendo hasta que desaparezca la coloración.

El contenido del vaso se pasa a un matraz de 500 y después de enfriarse a la temperatura ambiente, se diluye y afora hasta la marca, mezclando después la solución y filtrando por papel seco.

La titulación se verifica sobre el líquido filtrado, después de separar los primeros 10 a 20 c.c. del filtrado y tomando 200 c.c. en un matraz Erlenmeyer, los que se calientan a ebullición y se titulan con sosa, agregando unos 3 c.c. de indicador de trinitrobenceno y la sosa de centímetro en centímetro con ebullición intermitente por unos segundos, hasta que se obtenga una coloración rosada que no desaparezca por ebullición.

Esta solución se pasa a un matraz de 250 y después de enfriada, se diluye hasta la marca mezclando bien. Se filtra sobre papel seco y se retitula sobre 125 c.c. del filtrado con ácido y fenolftaleína hasta decoloración después de haber desechado los primeros 10 a 20 c.c. del filtrado. Se obtiene así el exceso de sosa.

Cuando se utilizan exactamente 5 gramos para esta determinación y las diluciones y partes alícuotas se toman

de la manera anterior, la cantidad de solución alcalina empleada, menos 2 veces la cantidad de ácido en c.c., es equivalente a la cantidad de MgO contenida en una muestra de 2 gramos.

$$\% \ MgO = \frac{100 \ (a - 2b)}{2} \times \text{equivalente de MgO por cada c.c. de sosa.}$$

a=cantidad de sosa empleada.

b=cantidad de ácido empleados.

Determinación volumétrica del Oxiquinolato.—(26, 29).—Soluciones y reactivos necesarios:

1.—Solución de 8-oxiquinolina al 1.25%.—Para cada litro de solución se pesan 12.5 gramos de la sal Q.P. y se disuelven en 30 c.c. de ácido acético glacial; cuando toda la sal se ha disuelto se completa con agua a 1 litro (cada c.c. de esta solución corresponde aproximadamente a 0.0016 gr. de óxido de magnesio).

2.—Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. Se disuelven 25 gramos de la sal en 200 c.c. de agua y se diluye a 1 litro. Se titula por los procedimientos ordinarios.

3.—Solución de bromuro, bromato de potasio 0.1 N. Se prepara disolviendo 2.7837 gramos de bromato de potasio puro, desecado a 110 grados y unos 10 g. de bromuro de potasio para cada litro de solución.

El equivalente de esta solución con la de tiosulfato, se determina sobre 25 c.c. de la solución de bromuro-bromato en 200 c.c. de agua, en un Erlenmeyer, a los que se añaden 20 c.c. de ácido clorhídrico (D=1.19), agitando y agregando después 10 c.c. de solución de yoduro de potasio. El yodo puesto en libertad se titula con tiosulfato sólo hasta que la solución esté casi incolora agregando entonces 2 c.c. de solución de almidón y titulando hasta desaparición del color azul.

4.—Indicador de rojo de metilo. Solución alcohólica 0.02%.

5.—Solución de yoduro de potasio al 25%.

6.—Solución de almidón como indicador.

Metodo.—Se toman 0.5 gramos de la muestra de cemento, a los cuales se añaden 10 c.c. de agua y 10 c.c. de HCl (D=1.19), en un vaso de 400 y se agitan calentando suavemente hasta que la descomposición sea completa. Se diluye después con agua caliente hasta 100 c.c. y sobre esta solución se precipita con amoníaco, D 0.90 agregando 3 gotas de rojo de metilo y el amoníaco gota a gota hasta obtener una coloración amarilla. Se hierve por uno o dos minutos esta solución y se deja reposar hasta que el precipitado se asiente. Se filtra el precipitado, se lava dos ó tres veces con solución caliente de cloruro de amonio al 2%.

Al filtrado se añade 1 c.c. de amoníaco y en él se precipita el calcio, calentando a ebullición y añadiendo 25 c.c. de solución de oxalato de amonio al 4%, hirviendo también, y se continúa la ebullición por algunos minutos. Se somete a baño de maría durante unos 10 a 15 minutos y se filtra el oxalato de calcio formado, lavándolo varias veces con agua caliente. El volumen del filtrado se lleva a cerca de 350 c.c. con agua.

Sobre esta solución se precipita el magnesio con la solución reactivo de 8-oxiquinolina, calentando a 70 grados y agregando la cantidad aproximada de reactivo (de 10 a 25 c.c.) necesaria para precipitar el magnesio y se agregan 4 c.c. de amoníaco por cada 100 c.c. de solución resultante, agitando durante algunos minutos y se deja reposar hasta que el precipitado formado se asiente.

La solución se filtra y el precipitado se lava con solución caliente diluída de amoníaco 1:40. Se disuelve este precipitado en 50 a 75 c.c. de solución diluída y caliente de ácido clorhídrico 1:9 y se diluye la solución resultante hasta 200 c.c.

Para hacer la titulación con bromato, se añaden 15 c.c. de ácido clorhídrico y una vez enfriada la solución a la temperatura ambiente, se añaden 10 a 35 c.c. de solución de bromato de potasio con una pipeta, dejándola reposar alrededor de 30 segundos para asegurar una bromación com-

pleta.

Se añaden 10 c.c. de solución de yoduro de potasio, agitando la solución resultante y se retitula con tiosulfato hasta que el color del yodo quede débilmente amarillo, agregando entonces 2 c.c. de almidón y titulando hasta desaparición del color azul.

% MgO=(B—C) A 200.

A=peso de MgO en gramos por cada c.c. de tiosulfato.

B=c.c. de tiosulfato equivalente a los c.c. de bromato.

C.=c.c. de solución de tiosulfato necesarios en la titulación.

PARTE EXPERIMENTAL

Comparación de los resultados obtenidos, ventajas y desventajas que presentan y posibilidades de aplicación.

Los experimentos llevados a cabo en el Laboratorio para el empleo de estos métodos de determinación volumétrica del MgO, fueron hechos sobre varias clases de cementos, utilizando, además de los Cementos Portland, varias muestras de otros cementos comerciales y los resultados obtenidos fueron comparados con los que da el método gravimétrico usual.

Para lograr una mayor uniformidad en los análisis en serie y con objeto también de obtener resultados comparables, se procedió de la siguiente manera: las muestras, previamente secadas a la estufa a 110° C., se sometieron a una digestión con ácido clorhídrico 1:1, hasta que casi en su totalidad se encontraron disueltas. El producto de esta digestión, fué filtrado y aforado, tomándose partes alícuotas de estas soluciones para llevar a cabo las determinaciones del magnesio contenido en ellas por los tres métodos indicados.

En las determinaciones gravimétricas se usó la cantidad de c.c. que correspondía a 0.5 gr. de la muestra aproximadamente y se siguió la marcha común.

Debido a que casi las dos terceras partes del cemento, están constituídas por CaO, el precipitado de calcio es muy abundante y se pueden obtener valores bajos en magnesio por el arrastre del oxalato de magnesio formado por el oxalato de calcio, pudiéndose evitar esto, usando siempre un

exceso de reactivo que forma con el oxalato de magnesio un complejo más soluble y haciendo la precipitación en presencia de sales de amonio.

La solución con el oxalato de calcio precipitado, se pone a baño de maría durante algún tiempo y se filtra, lavándose con agua caliente que contenga oxalato de amonio. Algunos autores han aconsejado lavar este precipitado con 100 c.c. de agua fría, agregando aproximadamente 10 c.c. al filtro en cada lavado y recogiendo sobre una probeta hasta completar 100, para evitar que por esta causa, puedan obtenerse valores bajos en magnesio.

Después de haber hecho esta separación, la solución resultante y las aguas de lavado, se concentran hasta pequeño volumen y en ellas se determina el magnesio como se anotó anteriormente; acidulando previamente con unas gotas de clorhídrico. El precipitado se deja reposar de un día para otro.

Para las determinaciones con álcali y 1.3.5 trinitrobenceno se tomaron, como aconseja el método, 5 gramos de la muestra, aproximadamente y se siguió el procedimiento descrito.

Después de neutralizar con el carbonato de calcio la solución ligeramente ácida de la muestra, hervir y aforar de la manera antes indicada, se determinó el pH a las soluciones resultantes y sobre las cuales se precipita el hidróxido de magnesio, resultando en todas ellas, valores muy cercanos a 7. En estas soluciones filtradas, se precipitó el hidróxido de magnesio en caliente, agregando 3 c.c. de solución de indicador y luego NaOH hasta que la coloración ligeramente rosada que se obtuvo, persistió por ebullición, añadiendo después en exceso unos 3 ó 4 c.c. más de álcali.

La retitulación se hizo sobre una parte alícuota con clorhídrico y fenolftaleína, usando en estas determinaciones, soluciones 0.1N (cada cc. de sosa 0.1N corresponde a 0.002016 de MgO).

Para las determinaciones con 8-oxiquinolina, se tomaron aproximadamente 0.5 gr. de la muestra y se diluyó

hasta completar 100 c.c.; se agregaron unas gotas de rojo de metilo y se siguió el procedimiento y método anotado.

En esta precipitación con 8-oxiquinolina, Redmond y Bright, hacen notar que debe usarse un exceso de reactivo, pero no muy grande; de otra manera, pueden obtenerse resultados bajos en magnesio y en cambio si éste es muy grande, los resultados pueden ser altos debido a la probable adsorción de oxina por el complejo metálico.

Para evitar estos inconvenientes, se puede usar la siguiente Tabla como una guía de la cantidad de reactivo que se debe añadir para hacer las determinaciones por el método anterior, anotándose en ella, para el contenido aproximado de magnesio en MgO%, la cantidad aproximada de reactivo de 8-oxiquinolina al 1.255%, que debe añadirse:

de 0 a 1.5%	10 c.c.
de 1.5 a 3 %	15 c.c.
de 3.0 a 4.5%	20 c.c.
de 4.5 a 6 %	25 c.c.

Después de haber agregado el reactivo anterior, se añaden 4 c.c. de amoníaco por cada 100 c.c. de solución resultante.

La precipitación se acelera agitando fuertemente la solución a medida que se enfría, lográndose también que el precipitado sea más voluminoso y por lo tanto más fácil de filtrar.

Este precipitado no se debe dejar reposar mucho tiempo, porque un reposo prolongado puede ocasionar el mismo efecto que el exceso de reactivo. Se filtra y lava con agua ligeramente amoniacal.

Se disuelve en solución caliente de ácido clorhídrico diluído, diluyendo la solución resultante a 200 c.c. y agregando después 15 c.c. de ácido concentrado para hacer la titulación con bromato.

Redmond y Bright dan también la siguiente guía para la cantidad de solución de bromato que debe añadirse para este precipitado, teniendo en cuenta que, aproximada-

mente, se conoce el contenido de magnesio en MgO.

de 0 a 1 %	10 c.c.
de 1 a 2 %	15 c.c.
de 2 a 3 %	20 c.c.
de 3 a 4 %	25 c.c.
de 4 a 5 %	30 c.c.
de 5 a 6 %	35 c.c.

Para soluciones 0.2N de bromato, utilizando soluciones 0.1N se usa el doble. Se Agrega después el yoduro de potasio y se agita y retitula con tiosulfato hasta coloración amarilla, usando entonces el engrudo de almidón y titulando hasta desaparición del color azul.

(Las soluciones usadas fueron 0.1N correspondiendo para cada c.c. de tiosulfato 0.000504 de MgO.)

Los resultados que se anotan a continuación son los considerados como aceptables, escogidos de muchas determinaciones.

Las determinaciones volumétricas se hicieron precipitando el magnesio como hidróxido según el método que se expuso en el capítulo anterior a partir de 5 gr. de la muestra. El pH se determinó en las condiciones indicadas, usando el potenciómetro de electrodos de quinhidrona.

CEMENTO	*muestra*	*pH*	*% MgO* vol	*% MgO* grav	*dif*
Portland Tolteca	1	7.11	0.78	0.82	0.04
Portland Tolteca	2	7.40	1.12	1.06	0.06
Portland Tolteca	3	7.03	0.95	1.00	0.05
Portland Cruz Azul	4	6.98	1.38	1.38	0.00
Portland Cruz Azul	5	7.21	1.21	1.18	0.03
Portland Cruz Azul	6	7.04	1.07	1.12	0.05
Port. La Campana (Son)	7	7.35	2.38	2.33	0.05
Portland Monterrey	8	7.15	1.58	1.60	0.02
Oro	9	7.30	0.78	0.81	0.03
Estrella	10	7.48	1.31	1.27	0.04
Atoyac	11	6.97	2.66	2.71	0.05
Plasto Cement	12	7.05	2.24	2.20	0.04
Aluminoso (Am.)	13	7.30	1.70	1.68	0.02
Americano, Portland	14	7.40	4.78	4.78	0.00

Las diferencias que se obtienen por este método con relación a la determinación gravimétrica, pueden ser positivas o negativas, pudiendo atribuírse estos errores a muchas causas, tanto a los que se obtienen con el procedimiento gravimétrico común, como los errores que puede dar el método volumétrico usado.

Los resultados que se obtienen precipitando el magnesio con oxina siguiendo la técnica anotada por el método de Redmond y Bright dan, en general valores más altos que el método gravimétrico usual, lo que puede atribuírse principalmente, a la absorción de la oxina por el complejo metálico; sin embargo, teniendo en cuenta las indicaciones anteriores, acerca de las cantidades de reactivo que es necesario añadir, las determinaciones son bastante exactas.

Muestra	*%MgO grav*	*%MgO vol*	*dif*
1	0.82	0.86	0.04
2	1.06	1.15	0.09
3	1.00	1.08	0.08
4	1.38	1.45	0.07
5	1.18	1.25	0.07
6	1.12	1.21	0.09
7	2.33	2.40	0.07
8	1.60	1.68	0.08
9	0.81	0.85	0.04
10	1.27	1.32	0.05
11	2.71	2.71	0.00
12	2.20	2.28	0.08
13	1.68	1.75	0.07
14	4.78	4.83	0.05

También puede atribuirse, como se anotó en el capítulo anterior que la volatilidad del bromo en las titulaciones con bromato puede influír para obtener resultados altos.

Tratando de ensayar alguna otra aplicación de estas formas de determinación del magnesio, se hicieron también algunas pruebas en muestras de tierras calcáreas, en las cuales el magnesio se encuentra siempre acompañando al calcio (formando parte principalmente de silicatos com-

plejos y carbonatos) y que pueden considerarse formadas por cuatro componentes mecánicos, que son: arena, limo, arcilla y la materia orgánica.

En el análisis de las tierras, se determinan los componentes mecánicos y los químicos necesarios para la nutrición. Estas últimas determinaciones pueden hacerse totales, o únicamente en la parte que es soluble en los ácidos, siendo esta última, la más común y la que generalmente se verifica en ellas.

Por lo tanto las muestras para las determinaciones del magnesio, se prepararon siguiendo la última indicación de la manera siguiente:

La muestra pesada de tierra, se sometió a una digestión con ácido clorhídrico D 1.12 durante 4 horas a reflujo, agregando aproximadamente 40 c.c. de HCl por cada 5 gramos de la muestra, con lo que logran extraerse las materias minerales que son aprovechadas por las plantas en un período de varios años (de 10 a 20)

En este producto de digestión con clorhídrico, se encuentran disueltos, además de algunos componentes minerales, parte de la materia orgánica, y por lo tanto, antes de hacer las determinaciones, se evaporaron a sequedad las soluciones resultantes, se calcinó para destruírla y se eliminó la sílice.

Las muestras disueltas en clorhídrico se aforaron a un volumen determinado tomándose partes alícuotas de estas soluciones para hacer las determinaciones.

Los resultados obtenidos, muestran que pueden aplicarse también los métodos anteriores para determinar el magnesio en las tierras siendo una determinación rápida y aproximada.

Se hicieron las valoraciones en la misma forma que en los cementos, las gravimétricas (no 1) a partir de 0.5 gr. de la muestra aproximadamente, igual que las determinaciones con oxina (No. 3) con trinitrobenceno, se hizo la determinación tomando aproximadamente 5 gramos de muestra (No. 2).

Muestra No.	1	2	3
1	0.86	0.93	0.89
2	0.75	0.82	0.87
3	1.38	1.41	1.43
4	1.27	1.30	1.31
5	1.32	1.29	1.38
6	0.96	1.02	0.98
7	0.57	0.64	0.60
8	0.89	0.78	0.93
9	1.16	1.25	1.18
10	0.69	0.68	0.72

Estas formas de determinación del magnesio pueden aplicarse en otros casos, principalmente con el 1.3.5 trinitrobenceno en aquellas muestras que contienen grandes cantidades de calcio y donde es necesario conocer únicamente el contenido de magnesio, evitándose en este caso separarlo.

Las ventajas que presenta la 8-oxiquinolina para la determinación del magnesio, ya fueron anotadas.

En el caso de muestras que contengan pequeñas cantidades de fosfórico, como sucede en las tierras, es aplicable esta determinación, porque al precipitarse el fierro como hidróxido, el fosfórico es arrastrado como fosfato de fierro, debido a que se encuentra en mucha menor proporción que éste.

Cuando se encuentren en algunas muestras, grandes cantidades de fosfórico presente, entonces es preferible precipitar el magnesio como fosfato de amonio y magnesio.

El método más práctico para hacer las determinaciones en los cementos, es el del trinitrobenceno, porque presenta la ventaja de no tener qu eliminar al calcio y si tenemos en cuenta que al separarse éste con oxálico, hay el peligro de que arrastre al magnesio, que crece con la realción Ca/Mg; en los cementos que contienen grandes cantidades de calcio y pequeñas de magnesio, es útil hacer la

determinación sin tener que separarlo, además de que la forma de separación empleada es rápida y puede llevarse a cabo todo el procedimiento aproximadamente en 1/2 hora, siendo únicamente necesario tener cierta práctica para agregar el carbonato de calcio que es suficiente para neutralizar completamente el ácido con un ligero exceso y utilizar soluciones de sosa excentas de carbonato.

Con la 8-oxiquinolina, las determinaciones también se llevan a cabo más rápidamente que por el método gravimétrico usual empleándose aproximadamente unas 2 horas, por la separación con amoníaco y oxalato de amonio que es necesaria.

Los métodos anteriores para determinar el magnesio pueden ser aplicados en otros muchos casos y la forma de llevar a cabo la determinación, dependerá únicamente de la composición de la muestra, lo mismo que la elección del método para su aplicación.

CONCLUSIONES.

Los procedimientos volumétricos para la determinación del magnesio en los cementos Portland, sí pueden usarse con ventaja sobre el método gravimétrico usual, para el control de las muestras, porque reúnen las condiciones de exactitud y rapidez necesarias en los métodos de Laboratorio Industrial.

De los procedimientos volumétricos propuestos, el más práctico para determinar el magnesio en los cementos Portland, es el que usa el trinitrobenceno como indicador, por ser el que puede llevarse a cabo en menor tiempo.

En cuanto a la 8-oxiquinolina, el campo de aplicación que presenta para la determinación del magnesio es muy grande.

El empleo conveniente de estos métodos en otras clases de muestras, dependerá únicamente de su composición debiendo hacerse un estudio previo sistemático de ellas para poder juzgar, las posibilidades de su aplicación y la forma en que pueden llevarse a cabo.

CONCLUSIONES.

Los procedimientos volumétricos para la determinación del magnesio en los cementos Portland, si pueden usarse con ventaja sobre el método gravimétrico usual, para el control de las muestras, porque reúnen las condiciones de exactitud y rapidez necesarias en los métodos de laboratorio industrial.

De los procedimientos volumétricos propuestos, el más práctico para determinar el magnesio en los cementos Portland, es el que usa el trihidrobenceno como indicador, por ser el que puede llevarse a cabo en menor tiempo.

En cuanto a la 8-oxiquinolina, el campo de aplicación que presenta para la determinación del magnesio es muy grande.

El empleo conveniente de estos métodos en otras clases de muestras, dependerá únicamente de su composición debiendo hacerse un estudio previo sistemático de ellas para poder juzgar, las posibilidades de su aplicación y la forma en que pueden llevarse a cabo.

BIBLIOGRAFIA:

1.—Newberry J. Soc. Chem. Ind. 16 (1897) 887.

2.—Campbell J. Ind. Eng. Chem. (1919).

3.—Campbell J. Ind. Eng. Chem (1918) 10,595.

4.—Bates U. S. Bur. Stds. Tech Chem. Paper No. 102 (1918) Concrete Cement. Ag. 4, Cement, Mill Section 29,38.

5.—Clasenapp, Mitt. Cent. For. Deut. Port. Zement Ind.

6.—Portland Cement. Richard K. Meade. M. S. p. 45

7.—Dyckerhoff, Concrete Engineering (1908)

8.—Gregoire Carpiaux, Larose and Sola, Bull. Soc. Chim. Belg. 32,123 (1923).

9.—Haskeel, Concrete 27, 101 (1925)

10.—Wright and Morús Proc. Iowa Acad, Sci. 31, 290 (1924) Pinkhof, Pharm. Weekblad. 56, 794 (1919). Britton, J. Chem. Soc. (London), 127, 2110 (1925)

11.—Kriss. Biochem. Z 158, 203 (1925)

12.—Bucherer, Z, anal. Chem., 59. 297 (1920) ; Aveutt. J. Ind. Eng. Chem. 14, 1139 (1922)

13.—Kolthoff Furman. Volumetric Análysis. Vol II. p. 170.

14.—J. Chem Met. Mining Soc. S. Africa 17, 129 (1117).

15.—Ber., 56, 448 (1923)

16.—Richter Anschutz Smith p. 67.

17.—Ferdinaud Henrich. Theorien der Organischem Chemic. p. 59 y sig.

18.—Arthur J. Pool.—Rock Products, Vol. 33, No, 17. Aug. 16, 1930.

19.—Concrete Cement Mill. Edition. December 1931. 47.

20.—H. T. S. Britton.—J. Chem. Soc., 1272, 2157 (1925)

21.—E. Wichers.—Jr. Am. Chem. Soc., 46, 1826 (1924)

22.—Chemical Abstracts. 15: 37984

23.—Kolthoff Furman. Volumetric Analysis II. John Wiley & Sons. ed. 1929. p. 480.

24.—Anales de la Sociedad Española de Física y Química. Febr 1934.

25.—Journal of the American Chemical Society. Nov. 1933, 4362.

26.—J. C. Redmond and H. A. Bright. B. of S. Jr. of Research. Vol. 6. Jan. 1931 (Concrete Cement Mill Edition. July. 1931 p. 65).

27.—Treadwell. p. 58.

28.—Concrete, Cement, December 1931. pag. 47.

29.—Determination of Sulfate, calcium and magnesium in salts samples of high Purity. Ind. and Engineering Chem. Febr. 15. 1937.