

SILICIO

Q. Farmacéutico ADOLFO LEPORE

DIOXIDO DE SILICIO

ESTADO NATURAL — La sílice o anhídrido silícico existe en la naturaleza en cantidades enormes y bajo distintas formas, de las cuales las más importantes son:

- a) Sílice amorfa
- b) cuarzo
- c) tridimita
- d) cristobalita.

Estas son las formas puras y de ellas derivan las formas impuras que reciben distintos nombres.

Si el cuarzo se halla cristalizado en prismas transparentes exagonales recibe el nombre de **cristal de roca**, que es incoloro.

Cuando el cuarzo está impurificado por pequeñas cantidades de otras sustancias que invariablemente se encuentran en el reino mineral, toma distintas denominaciones según el color que presenta, por ejemplo: la Calcedonia (amarilla); el Carneol (rojo); la Crisoprasa (verde); algunas variedades coloreadas de cuarzo y que poseen como éste gran dureza, son utilizadas como piedras semipreciosas, por ejemplo: el cuarzo rosado, llamado Rubí de Bohemia; el cuarzo hematideo llamado Jacinto de Compostela; el topacio, la amatista (violeta); la citrina (amarilla); el ágata, el ónix (veteado en blanco y negro) y el jaspe.

El **ópalo** es sílice amorfa, con algo de agua y tiene incluido cristales pequeñísimos de aragonito (prismas rómbicos de carbonato de calcio, CO_3Ca).

El **pedernal** es cuarzo amorfo (que puro es blanco como leche) y ópalo; el pedernal a causa de su gran dureza fué usado en la Edad de Piedra para preparar hachas, cuchillos, puntas de lanza y otras armas y utensilios usados en aquella época; también se usó el pedernal para hacer fuego, para lo cual se golpeaba con pirita (FeS_2). Las variedades del cuarzo son usadas para objetos de adorno, en sustitución de piedras preciosas en las joyas comunes (piedras semipreciosas) y a causa de su gran dureza como base para ejes de relojes o aparatos de precisión; por ejemplo, las cuchillas de balanzas de precisión son de ágata.

La arena es sílice más o menos pura y puede tener hasta el 99.5 % de SiO_2 puro.

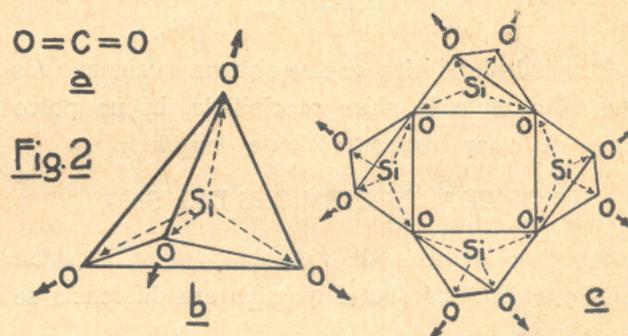
PROPIEDADES FISICAS DEL SiO_2

El bióxido de silicio es la sustancia más impor-

tante del reino mineral, no solo desde el punto de vista práctico, sino también teórico; y si grande es la importancia del dióxido de carbono o anhídrido carbónico en la química orgánica por el ciclo que desarrolla, también es muy grande la del SiO_2 por la misma razón, pero en la química mineral; es desde luego interesantísimo pensar que tanto el Carbono como el Silicio en sus correspondientes ramas, sean los más importantes, pertenezcan al mismo grupo del sistema periódico de los elementos, pero que el parecido de sus combinaciones químicas quede reducido a sus respectivas fórmulas pues por razones que vamos a ir estudiando gradualmente, las propiedades son esencialmente distintas.

El Carbono y el Silicio pertenecen ambos al grupo 4b del sistema periódico largo, son por lo tanto tetravalentes, ambos forman con el oxígeno, anhídridos, pero mientras el CO_2 es un gas, en las mismas condiciones el SiO_2 es un sólido sumamente fijo.

Si la constitución de la molécula del SiO_2 fuera semejante a la del CO_2 , el anhídrido silícico sería un líquido fácilmente volátil: en efecto, de la explicación que dió Eucken de las tres bandas de absorción que tiene el espectro del anhídrido carbónico en la región del ultrarrojo se sacó en consecuencia que los átomos de oxígeno y el de carbono están en la molécula de CO_2 en una línea, ocupando el de C el medio (figura 2 a)



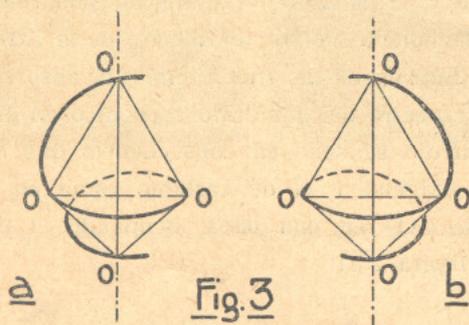
Por otra parte en el CO_2 , los átomos tienen enlace homopolar (no polar) y cuando se solidifica, forma **red molecular**, lo que quiere decir que son las fuerzas de Van der Waals las que ligan las moléculas en la red. En cambio en el SiO_2 , el hecho es completamente distinto: el análisis Röntgen ha demostrado que el Silicio ocupa el centro de un tetraedro en cuyos vértices están los átomos de oxígeno (figura 2 b) de manera que cada átomo de oxígeno

cambia solamente una valencia \nearrow con el átomo de silicio y la otra con el átomo de Si del tetraedro vecino (figura 2 c)

Por otra parte, el SiO_2 está polimerizado, es decir que $(\text{SiO}_2)_n$, donde n no se sabe a que número equivale, pero se sospecha que es muy elevado. Todo esto explica claramente las diferencias de las que hemos hablado antes entre el CO_2 y el SiO_2 ; diferencias físicas, que se agudizan en el comportamiento químico, como veremos después.

Cuando se calienta cuarzo, primeramente no funde, sino a una temperatura de 870° el **cuarzo** (SiO_2 hexagonal) se transforma en **tridimita** (SiO_2 rómbica) si se sigue calentando la tridimita es estable hasta 1470° en donde se transforma en **crystalita** (SiO_2 tetragonal) y ésta a 1700° se funde.

El cuarzo presenta el fenómeno de la polarización circular, es decir que hace girar el plano de la luz polarizada que lo atraviesa; hay cuarzo dextro y levógiro; este fenómeno es fácilmente explicado por la estructura cristalina del cuarzo, de la cual hemos hablado. Si se traza un eje vertical que pase en el tetraedro por el átomo de silicio y se unen los átomos de oxígeno por una línea de tornillo que circunda al eje (fig. 3), el giro del tornillo es en el cuarzo dextrógiro inverso que el del cuarzo levógiro (fig. 3 a y 3 b).

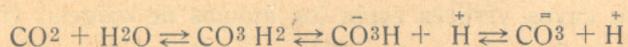


El anhídrido silícico que se obtiene calcinando los ácidos silícicos o la sílice precipitada, es un polvo amorfo, de color blanco y 2.2 de densidad.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SiO_2

Si desde el punto de vista físico se diferencian el CO_2 y el SiO_2 , desde el químico esa diferencia se acentúa más.

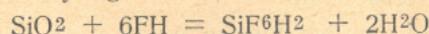
El CO_2 se disuelve en el agua en la proporción de 1 a 1 vol. a la temperatura de 15° y a 1 atmósfera de presión y a esta misma presión y a 0° alrededor de 1 vol. 75 por cada volumen de agua; en esta disolución acuosa, parte del CO_2 pasa a ácido carbónico que a su vez se disocia primero como monoácido y después como diácido:



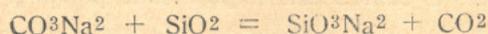
Hoy se sabe que de 0gr.35 de CO_2 disuelto en 1 lt. de H_2O a 4° solamente el 0.67 % está como CO^3H_2 y el resto o sea 99.33 % como CO_2 .

El SiO_2 es completamente insoluble en el agua y **no da ácido alguno por hidratación directa**, como lo hace el CO_2 : es decir que no se puede obtener **ácido metasilícico** SiO^3H_2 por la acción del agua sobre la sílice; además mientras que el CO_2 apenas si da ácido metacarbónico CO^3H_2 (se conocen únicamente los ésteres del ácido ortocarbónico $\text{C}(\text{OH})_4$), el SiO_2 da ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ y toda una serie de ácidos polisilícicos.

El anhídrido silícico es muy indiferente a los reactivos químicos únicamente lo ataca el ácido fluorhídrico a la temperatura ordinaria, formándose ácido hidrofusilícico y agua:

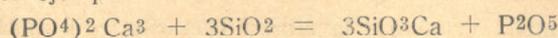


Los álcalis (sean hidróxidos o carbonatos) actúan débilmente sobre el SiO_2 si aquellos se hallan en solución, aunque se eleve la temperatura, pero en cambio el ataque es fácil **si se funde el álcali con la sílice**.



Cuando se usa sílice preparada en el laboratorio y que no ha sido fuertemente calcinada, entonces se pueden formar silicatos con las soluciones concentradas y calientes de los álcalis.

Ahora a pesar de que el SiO_2 es anhídrido de un ácido extremadamente débil puede desplazar a otros muchos más fuertes que él por ser un anhídrido fijo, por ejemplo:



ACIDOS SILICICOS

El estudio de las propiedades y los procedimientos de preparación de los múltiples ácidos silícicos, lo mismo que sus sales, es uno de los problemas más difíciles que presenta la Química Inorgánica: ¿cuál es la causa? La causa o mejor dicho las múltiples causas que dificultan su estudio son de distinta naturaleza

En **primer término** está que las combinaciones de esta naturaleza son numerosísimas; en **segundo lugar** que es difícil obtener los ácidos puros, no sirviendo para ello ninguno de los procedimientos corrientes que se usan en el Laboratorio; en **tercer lugar** que sus propiedades son muy semejantes y pasan casi insensiblemente de una combinación a otra y por lo tanto hay que aplicarles procedimientos **suaves**; en **cuarto término** que siempre se obtienen al estado coloidal; en **quinto término** que son muy sensibles a la hidrólisis y a la hidratación y su deshidratación es muy difícil de hacerla escalonadamente por procedimientos y por otra parte que no es hidratan y se

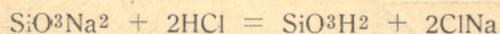
deshidratán de la misma manera: en **sexto lugar** que el anhídrido de todos estos ácidos, el SiO_2 , es completamente insoluble y no se pueden obtener los ácidos por hidratación directa del anhídrido: lo que quiere decir que para preparar los ácidos hay que preliminarmente preparar los silicatos y estos no pueden prepararse sino por fusión del anhídrido y la base y las condiciones en que se efectúa la fusión hacen variar el silicato obtenido y por lo tanto la constitución del ácido a obtener: en **séptimo lugar** que la importancia práctica enorme de los silicatos ha dejado de lado el resultado teórico de la cuestión, teniendo en cuenta casi únicamente el fin comercial y por último que el desconocimiento obligado de la constitución de los cuerpos hizo adoptar la forma dualística de formulación en la cual no interesan como están unidos los elementos sino que en determinado silicato hay tantas moléculas de SiO_2 , tantas moléculas de óxido básico y tantas moléculas de agua que en determinadas condiciones producen lo que la industria busca como finalidad; es precisamente toda esta cantidad de factores, que me ha decidido a efectuar este trabajo, para ofrecérselo a los que de él necesitan, para lo cual he tratado de ordenar todas las ideas hoy conocidas a este respecto.

ACIDOS META Y ORTOSILICICO

Ya hemos dicho que no es posible obtener ácidos silícicos, disolviendo anhídrido silícico en agua; para obtener una **solución** que contenga ácido metasilícico (SiO^3H^2) o ácido ortosilícico (SiO^4H^4) hay que seguir el camino inverso, es decir, descomponer los silicatos por los ácidos. Si se funde 1 mol. de carbonato sódico con 1 mol de anhídrido silícico, se forma metasilicato sódico:



Si se agrega rápidamente una solución de este metasilicato, que tenga menos del 10 % SOBRE ácido clorhídrico ($D = 1.2$), se forma el ácido silícico, que forma una solución coloidal:

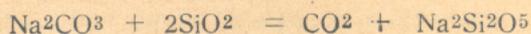


Dializando la solución se obtiene el hidrosol de SiO^3H^2 , puesto que la diálisis separa los electrolitos del coloide.

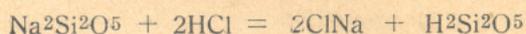
Si la concentración de la solución de silicato sódico es superior al 10 % entonces se convierte en una jalea.

Si se disuelve ácido metasilícico coloidal en la cantidad exactamente calculada de carbonato sódico, a la temperatura ordinaria, cristaliza metasilicato sódico de esta fórmula $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

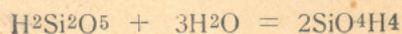
Si de la misma manera se funden 2 mol de anhídrido silícico con 1 mol de carbonato sódico, se forma metadisilicato sódico:



que por acción del clorhídrico forma ácido metadisilícico:



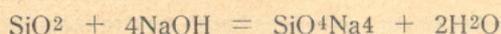
que por hidratación forma ácido ortosilícico coloidal:



También se forma ácido ortosilícico coloidal por acción del HCl sobre los ortosilicatos:



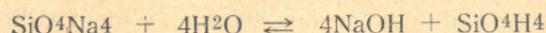
Los ortosilicatos pueden obtenerse por la acción del SiO_2 sobre el hidróxido alcalino en cantidad perfectamente calculada:



En todos los casos el ácido silícico se separa de los electrolitos mediante la diálisis; pero por el fenómeno de adsorción, las sales de ácido silícico contienen los electrolitos que existían en la solución (ClNa HCl) y es necesario un lavado enérgico para sacarlos, siendo el más difícil de eliminar el sodio.

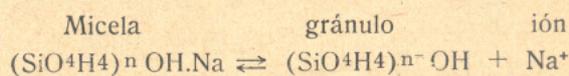
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL HIDROSOL Y DEL GEL DEL ACIDO SILICICO

Las sales alcalinas del ácido silícico están fuertemente hidrolizadas, es decir que la solución de silicato sódico contiene en realidad, hidróxido sódico y ácido silícico:

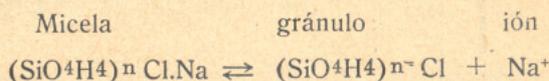


Separando por diálisis el hidróxido sódico, se obtiene una solución coloidal clara de SiO^4H^4 (hidrosol)

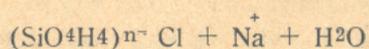
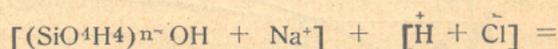
El ácido silícico es un coloide negativo; la carga es debida al fenómeno de la **adsorción**, es decir que condensa sobre la superficie de sus micelas los iones negativos del electrolito que hay en la solución: por ejemplo: en el último caso:



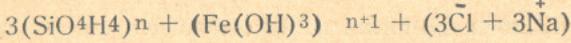
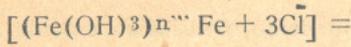
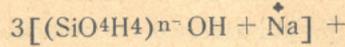
en el caso del cloruro de sodio



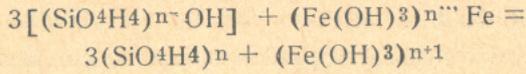
La micela o molécula del coloide, gigante, puesto que n tiene un valor elevadísimo (n vale aproximadamente 50.000), en el fenómeno de la cataforésis se disocia para su transporte eléctrico en un ión Na^+ y otro ión enormemente voluminoso que es el **gránulo**, que en el caso del ácido silícico tiene carga negativa; esto está corroborado hasta cierto punto, porque el sol de ácido silícico no se coagula por la acción de los ácidos, que al contrario lo estabilizan, lo que se puede explicar así:



En cambio es precipitado por los coloides de signo contrario: por ejemplo: el hidróxido férrico.



o más sencillo, la neutralización de gránulo a gránulo.



La transformación del sol de ácido silícico en gel se puede hacer entonces por neutralización de la carga, sea por bases o por sales, o también como antes lo vimos trabajando con soluciones de silicato de más del 10% y también por el calor, que es el procedimiento más cómodo.

El gel de ácido silícico, puede peptizarse es decir puede redisolverse si se ha obtenido con electrólitos, agregando una base y también puede redisolverse si se ha obtenido por el calor, pero si no se ha secado mucho; si se ha secado por completo, entonces es insoluble.

Vamos a estudiar ahora, la **deshidratación y rehidratación del gel del ácido silícico**, fenómeno que ha sido estudiado profundamente para aclarar la constitución de los ácidos silícicos y demostrar la existencia de ellos, por haber sido obtenidos por este camino al estado de pureza, ácidos cuya existencia se sospechaba por otros hechos, por ejemplo, la existencia de los **silicatos naturales** de fórmulas complicadas al extremo.

El estudio de la **deshidratación y la rehidratación**

del gel del ácido silícico ha demostrado que esos dos fenómenos inversos **no se efectúan por el mismo camino**, como lo vamos a ver ahora.

La tensión de vapor de los geles se determina colocándolos en recipientes que estén en comunicación con otro que contiene ácido sulfúrico de concentración perfectamente conocida y por lo tanto de tensión de vapor determinada, si el gel no pierde peso quiere decir que la tensión de vapor es igual a la que tiene el ácido sulfúrico o sea que:

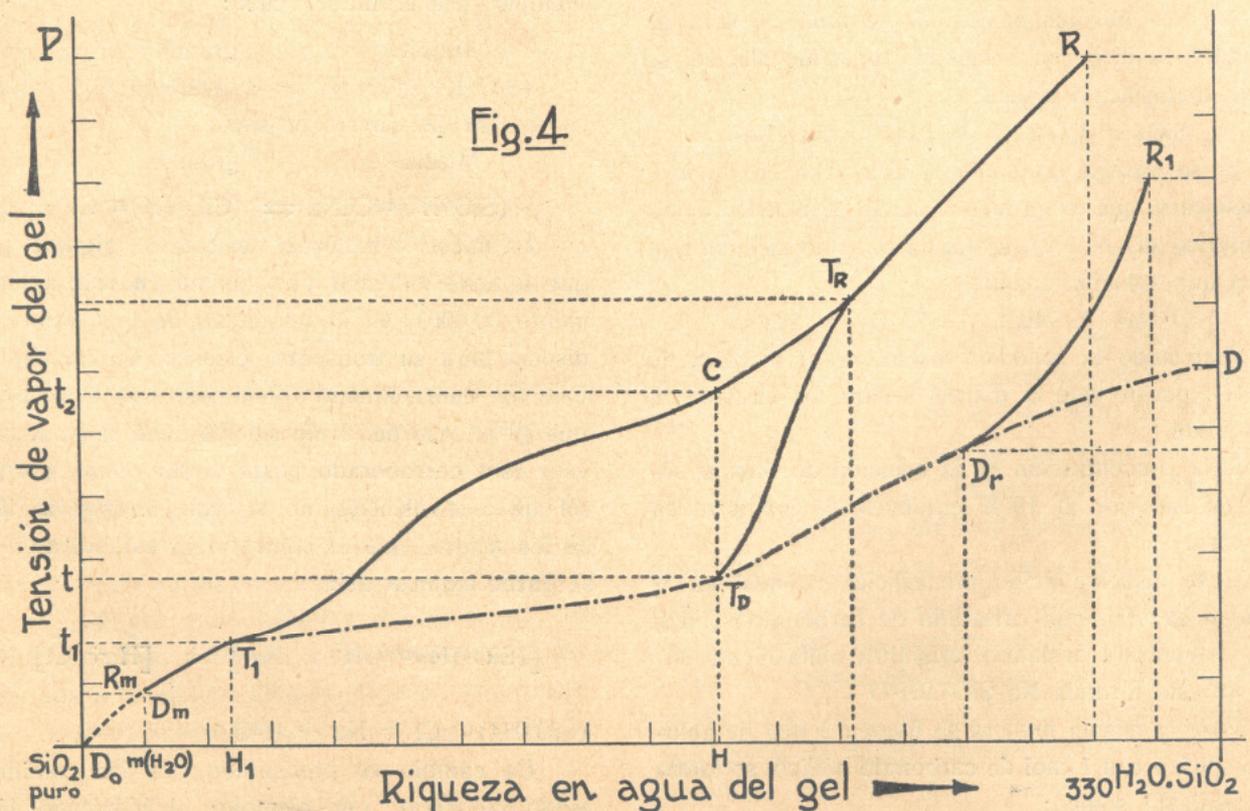
$$t(\text{gel}) = T(\text{SO}^4\text{H}^2)$$

Supongamos que en un desecador cerrado tenemos sobre ácido sulfúrico de 60%, un gel; pesado ese gel antes y después de su permanencia en el desecador, observamos que no ha disminuído ni aumentado de peso; eso quiere decir que el gel tiene la **misma tensión** que el ácido, pero como se sabe que el SO^4H^2 60% tiene una tensión de 3 mm., el gel tiene también una tensión de 3 mm.

Ahora, deshidratando geles sobre ácido sulfúrico concentrado e hidratándolo nuevamente sobre ácido sulfúrico diluído, se ha demostrado que la deshidratación y la rehidratación no son siempre fenómenos reversibles.

Del estudio meticoloso del fenómeno se han sacado las siguientes conclusiones: el ácido silícico gelatinoso o lo que es lo mismo la sílice hidratada gelatinosa puede contener como máximo 330 moléculas de H_2O por cada una de SiO_2 .

Si se deshidrata este gel se observa que cuando tiene 30 H_2O por cada una de SiO_2 , el gel puede cortarse fácilmente; cuando tiene 10 H_2O se vuelve quebradizo



y cuando contiene $6\text{H}_2\text{O}$ por una de SiO_2 , se puede pulverizar. Cuando el gel parcialmente deshidratado tiene un 40 % de H_2O , se enturbia, pero si se prosigue la desecación, el enturbiamiento desaparece.

Quiere decir que en el momento del enturbiamiento la composición del gel es aproximadamente

$\text{SiO}_4\text{H}_4.3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{SiO}_2.5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ó también $(\text{SiO}_2)^2 11\text{H}_2\text{O}$. Ahora, si se sigue el camino inverso, se encuentra que hidratando el gel desecado el enturbiamiento no aparece en el mismo momento que aparecía en la deshidratación, como tampoco es posible obtener un gel que contenga $330\text{H}_2\text{O}$ por 1 SiO_2 , sino mucho menos.

El estudio gráfico de este conjunto de fenómenos da una idea muy clara al respecto (fig. 4).

Si se toma en un diagrama, como abscisas la cantidad de agua contenida en el gel y como ordenadas las tensiones del vapor de agua, se obtienen las curvas correspondientes a la deshidratación (D.Do.) del gel y a su rehidratación (Rm.R) ———

Supongamos que en el punto D tenemos un gel de ácido silícico al máximo de hidratación ($330\text{H}_2\text{O}$),



si lo vamos deshidratando, va disminuyendo la tensión de vapor; al llegar la deshidratación al punto T_D , el gel que era transparente se empieza a enturbiar, si seguimos deshidratando, el enturbiamiento se acentúa, pero al llegar al punto T_1 , el enturbiamiento desaparece; los puntos T_D y T_1 se llaman **puntos de transición** y su existencia hizo creer al principio que correspondían a la existencia de hidratos del $\text{Si}(\text{OH})_4$ de fórmula definida, después veremos que no es así: prosiguiendo la deshidratación por debajo de T_1 , se llega al punto D_m , al que corresponde un gel muy pobre en agua, pero al que es posible rehidratar todavía; si la deshidratación se continúa por debajo de este punto D_m , de **deshidratación mínima**, se llega a D_o o sea SiO_2 100%.

Vamos a seguir ahora el camino inverso o sea la **rehidratación del gel**; desde luego que después de lo dicho se ve que en el trecho de una curva D_oD_m la rehidratación no es posible, ésta recién empieza en el punto R_m que coincide desde luego con D_m , si a partir desde este punto se aumenta la tensión del vapor la curva de rehidratación recorre el camino R_mT_1 que es idéntico a D_mT_1 , lo que quiere decir que la rehidratación es reversible de la deshidratación únicamente en ese trecho, en efecto, si aumenta la tensión de vapor, en T_1 , la curva de rehidratación se separa de la curva de deshidratación y se ve claramente en la curva T_1R que para la misma riqueza en agua, el gel rehidratado tiene una tensión de vapor mayor que el mismo gel deshidratado; ahora el enturbiamiento dura desde T_1 a Tr , en donde el gel se vuelve otra vez transparente.

Si a partir de Tr se sigue la rehidratación, ésta únicamente puede llegar al punto R , es decir más pobre en agua que el gel del punto D ($330\text{H}_2\text{O}$), punto que no es alcanzable por rehidratación; exactamente lo mismo, pasa cuando se suspende la deshidratación en un punto como D_r y se procede a la rehidratación del gel, en primer término la curva de rehidratación no sigue el camino de deshidratación DD_r sino D_rD_1 y en segundo término el gel no llega tampoco a tener la riqueza del punto D sino otra inferior R_1 .

Por último si se suspende la deshidratación en T_D y se rehidrata el gel tampoco sigue el camino T_DD_r sino el T_DTr .

Si se observa la gráfica se nota que en la curva de deshidratación, desde D a T_D el empobrecimiento en agua sigue regularmente con el descenso de la tensión, pero que a partir de T_D a un empobrecimiento grande corresponde una variación pequeña de la tensión de vapor, en efecto a una caída de la tensión de t a t_1 corresponde una deshidratación de H a H_1 ; en cambio en la curva de rehidratación T_1C , a esa misma variación en H_2O le corresponde una variación en tensión de vapor t_1 a t_2 .

Ahora, no todos los geles del ácido silícico presentan idénticas curvas de deshidratación y por lo tanto también cambian las posiciones de los puntos de transición; esto es debido a diversas circunstancias, entre ellas fundamentalmente, como ha sido obtenido ese gel; cuanto tiempo tiene de preparado; con que velocidad y a que temperatura se ha hecho la deshidratación.

Los geles calcinados o que han envejecido no pueden rehidratarse, es decir que para ellos no existe la curva **Rm R** de la gráfica

Vamos a ver ahora cuales son las causas de este comportamiento desigual de los geles del ácido silícico.

Si se prepara un gel claro de ácido silícico y se satura de benceno, al observarlo al ultramicroscopio se ve que tiene estructura de panal; cuando se deshidrata el gel, las celdillas del panal se achican debido a la contracción que sufre el gel y además se van secando; cuando se procede a la rehidratación, en primer lugar el menisco del agua que se forma en los capilares de las celdillas es inverso al menisco de los mismos capilares cuando se deshidrataba porque en este caso estaban mojados por el mismo líquido y al hidratarse están secos; en segundo lugar, al haberse achicado las celdillas del panal es necesaria una presión superior para volverlos a su tamaño primitivo (es por esto que la curva de rehidratación R_mR se encuentra por encima de la curva de deshidratación R_mD); por último al cambiar la tensión de vapor el fenómeno químico se hace distinto lo mismo que el

fenómeno de la adsorción del agua por el gel.

Para terminar con ésto, diremos que como el número, forma y tamaño de las celdillas depende de las condiciones en que haya sido obtenido el gel, de su edad, de la velocidad y temperatura de obtención, al variar aquellos, varían también las curvas de deshidratación del gel.

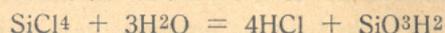
PREPARACION DE LOS ACIDOS SILICICOS PUROS

Respecto a este punto debemos decir en primer lugar que los pocos ácidos silícicos que han sido obtenidos puros, no lo han sido por procedimientos comunes de preparación que se utilizan generalmente en Química Inorgánica para otros cuerpos, sino que se ha utilizado algunos fenómenos hidrolíticos y algunas deshidrataciones, y ambos fenómenos usados con toda la **suavidad** posible, lo que no es de extrañar después de haber estudiado las propiedades de los geles silícicos.

Haciendo pasar **cloro** perfectamente lavado, sobre **silicio** elemental puro y finamente pulverizado, contenido en un tubo infusible, en ausencia completa (propiedad fundamental) de aire y calentando el tubo, se obtiene a la salida del tubo, por ejemplo en un matraz enfriado con una mezcla de hielo y sal común, un líquido cargado de cloro, que es una mezcla de cloruros de silicio, pero donde predomina el tetracloruro: destilando este líquido, se elimina la mayor parte del cloro, las últimas porciones de este elemento se eliminan dejando en contacto el líquido con mercurio metálico, durante 24 horas y agitando fuertemente de vez en cuando: de esta manera se obtiene un líquido perfectamente decolorado, que se destila, recogiendo lo que pasa entre 58° y 60°; este destilado es tetracloruro de silicio Cl_4Si y lo que destila por encima de 60° es una mezcla de hexacloruro y octocloruro de silicio de fórmulas Si^2Cl_6 y Si^3Cl_8 respectivamente.

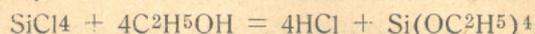
Hidrolisando suavemente el tetracloruro de silicio obtenido de esta manera, se forma ácido metasilícico y ácido clorhídrico que se elimina lavando con alcohol (que ha sido previamente deshidratado

haciéndolo hervir con cal durante varias horas y luego destilado).



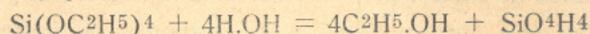
El **ácido ortosilícico** ha sido obtenido por otro camino.

Si se mezclan tetracloruro de silicio y alcohol etílico, deshidratado con toda escrupulosidad, echando gota a gota, éste sobre aquel; se desprende gran cantidad de gas clorhídrico y se forma un líquido que está formado en su mayor parte por **silicato de tetraetilo** o sea el éster etílico del ácido ortosilícico y una pequeña parte de los ésteres derivados del Si^2Cl_6 y Si^3Cl_8 .

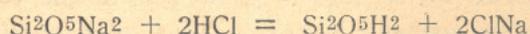


Se destila el líquido y se recoge todo el destilado que pasa entre 160° y 175° y únicamente las primeras porciones de lo que pasa entre 175° y 185°; el líquido obtenido se redestila despreciando las primeras partes y recogiendo lo que destila entre 167° y 180°; el líquido se somete a una nueva destilación y se recoge lo que pasa entre 167° y 170°; por último se vuelve a destilar y se recoge lo que pasa únicamente entre 168° y 169°.

El líquido obtenido, que es silicato de tetraetilo puro, si se ha recogido en un recipiente bien limpio y seco, es completamente incoloro, de olor típico y no es miscible con el agua; pero se puede hidrolisar suavemente con alcohol acuoso; como producto de la hidrólisis se obtiene ácido ortosilícico puro y alcohol etílico, que se elimina lavando con éter:



Si se prepara metadisilicato sódico ($\text{Si}^2\text{O}_5\text{Na}^2$) puro, como ya hemos visto antes, se descompone por ácido clorhídrico:



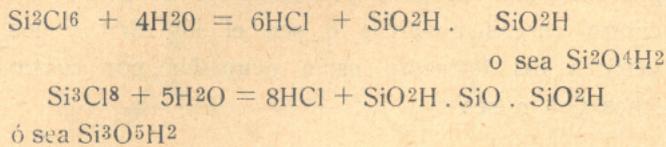
se dializa para separar el ClNa y se lava con acetona, se obtiene ácido metadisilícico puro.

Este último procedimiento ha permitido, no preparar, pero si estudiar la deshidratación suave de ácidos silícicos obtenidos con silicatos de fórmula definida y hoy se admiten como existentes, los ácidos silícicos que a continuación se citan:

TABLA 7

Fórmulas	Nombres	Fórmulas dualísticas	Origen
H_4SiO_4	Ortosilícico	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
H_2SiO_3	Metasilícico	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$
$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Metadisilícico	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (I)	Pirosilícico	$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$
$\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ (II)	Metatrisilícico	$3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$
$\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$	Trisilícico	$3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$
$\text{H}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}$	Metatetrasilícico	$4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}$
$\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$	Tetrasilícico	$4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$
$\text{H}^{12}\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Exasilícico	$6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$6\text{H}_4\text{SiO}_4 - 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}^{12}\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Además se conocen, el ácido silico-oxálico y silico-mexoxálico (por su parecido con los compuestos del carbono), que se obtienen por hidrólisis del hexacloruro disilícico y octocloruro trisilícico respectivamente:



El ácido piro-silícico (I) $\text{H}^6\text{Si}^2\text{O}^7$ se llama también **disilícico** y el ácido metatrisilícico (II), ácido silícico de los granates.

S I L I C A T O S

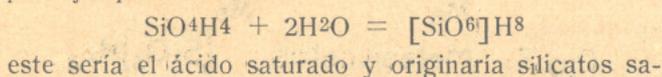
Las sales de los ácidos silícicos o silicatos forman un conjunto de compuestos muy abundantes en la naturaleza y de constitución bastante complicada, hasta tal punto que a veces es imposible representarlos por fórmulas químicas de constitución y entonces hay que recurrir a la notación dualística, porque a veces no se sabe si el elemento que acompaña al silicio en el silicato, forma parte del anión o del catión; después veremos en el momento oportuno, ejemplos de silicatos de esta naturaleza: además sucede en ciertas oportunidades que el silicato natural, está impurificado por una **cantidad mínima** de otra sustancia que hace cambiar las características del cuerpo y que **se desconoce en que forma** se encuentra en el silicato natural, si combinada, incluida, al estado coloidal, etc.

Muchos silicatos contienen **agua**, la cual no desempeña únicamente el papel de agua de cristalización o de adsorción, puesto que no se le puede eliminar sino calentando a una temperatura muy elevada: otros silicatos pierden el agua a baja temperatura y la vuelven a absorber si se les coloca en una atmósfera húmeda. No es agua de cristalización porque no tiene una tensión de disociación definida.

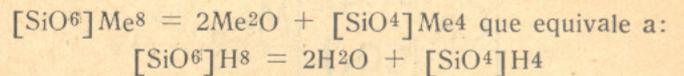
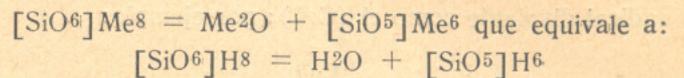
Otros silicatos tienen el oxígeno unido al silicio, sustituido por átomos de otros elementos, por ejemplo, halógenos, lo que complica aún más la cuestión.

En el año 1920, **Jakob** propuso una **clasificación de los silicatos**, basada en la **Teoría de la coordinación de Werner**, cuya comprobación no pudo hacerse, pero en la cual la génesis de los silicatos naturales aparecía bastante clara: consiste en síntesis en lo siguiente:

Los silicatos son considerados como **combinaciones complejas** derivadas del ácido silícico que se origina cuando el silicio funciona con su índice de coordinación, que es igual a 6; es decir del ácido silícico que se combina con tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno le faltan para completar el índice 6 por ejemplo:

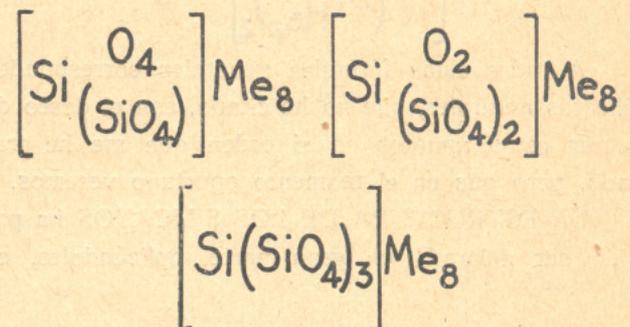


turados, por ejemplo: $[\text{SiO}^6]\text{Me}^8$, donde Me es un metal monovalente. Cuando los silicatos saturados, van perdiendo moléculas de óxido básico; por cada átomo de oxígeno que pierde el núcleo, pierde el silicato una cantidad equivalente de metal: por ejemplo

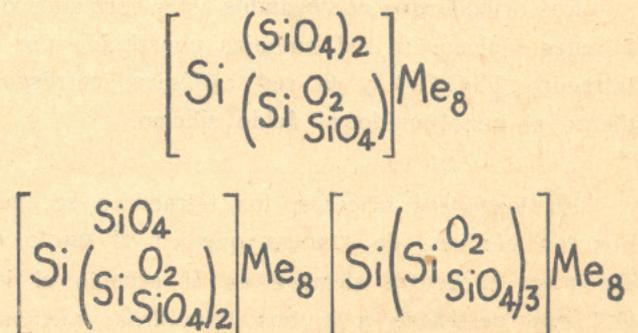


Estas últimas serían las formas no saturadas de los silicatos naturales

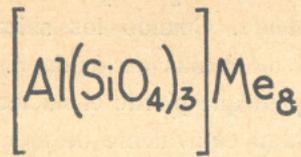
En los silicatos citados el oxígeno ocupa las posiciones de coordinación, pero hay silicatos en los cuales el oxígeno coordinado puede ser sustituido por radicales bivalentes (desde el punto de vista de la teoría de Werner) como ser (SiO^4) , se obtendrá de esta manera, otra serie de compuestos de fórmulas



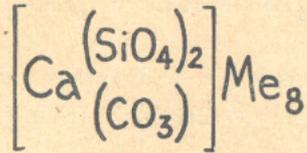
todos ellos derivados del $[\text{SiO}^6]\text{Me}^8$ por sustitución respectivamente de 2, 4 ó 6 átomos de oxígeno por 1 radical (SiO^4) por cada 2 átomos. Pero todavía estas fórmulas pueden sufrir otra variación, que consiste en que a su vez los grupos (SiO^4) pueden sustituir a cada 2 átomos de oxígeno por otro radical (SiO^4) , dando lugar a la siguiente serie de combinaciones:



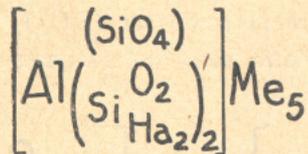
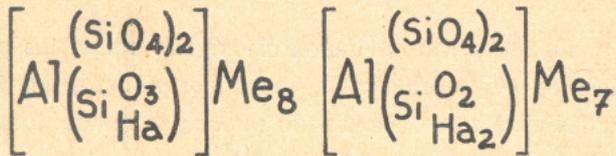
Además existiría el grupo de los llamados **Silicat-sales** donde el átomo de silicio central del compuesto $[\text{Si}(\text{SiO}^4)_3]\text{Me}^8$ es sustituido por otro elemento, por ejemplo:



y también puede cambiar el radical (SiO⁴) por otro radical divalente como el (Co³); por ejemplo:



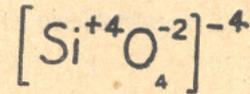
Por último, el oxígeno del radical (SiO⁴) puede ser sustituido por átomos de halógeno (Ha) por ej.:



A todas estas fórmulas generales corresponden silicatos naturales, que no he citado, con el deseo de seguir estos apuntes en el orden que me he trazado, pero que en el momento oportuno veremos.

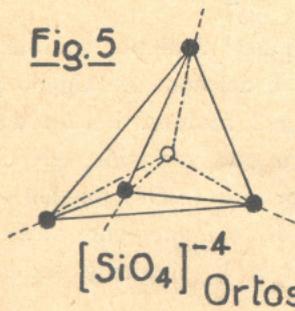
LA ESTRUCTURA DE LOS SILICATOS ha podido ser aclarada en gran parte, aplicándoles, en

los que ha sido posible, el análisis Röntgen, éste ha demostrado terminantemente, que todos los silicatos cristalizados tienen como unidad de construcción o partícula elemental un tetraedro, cuyo centro de gravedad está ocupado por el átomo de silicio con cuatro cargas positivas o sea el ión Si⁺⁴ y los vértices del tetraedro están ocupados por cuatro iones O⁼² o sea



La unión de estas unidades para formar los silicatos, se hace siempre por intermedio de los átomos de oxígeno que están en los vértices del tetraedro, lo que quiere decir, que **no hay ningún átomo de oxígeno que esté unido únicamente a 1, solo tomo de silicio.**

Todo cuanto acabamos de decir, se ve muy claro en las figuras 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12, donde se han esquematizado las distintas uniones entre los tetraedros, según a que grupo de silicatos pertenecen.

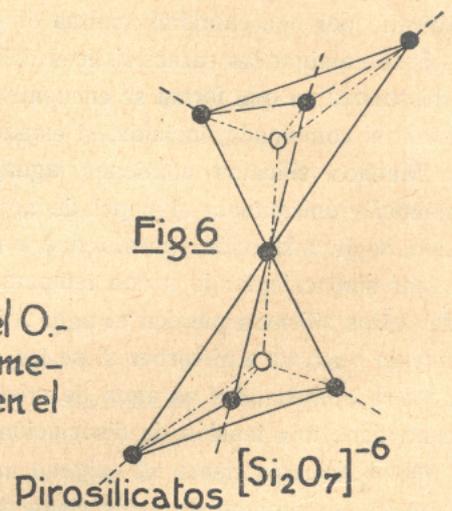


- oxígeno iónico: O⁻²
- ión silícico: Si⁺⁴
- valencias entre el Si y el O.
- valencias entre el O y el metal del catión del silicato; en el caso de los ácidos, el H.-

[SiO₄]⁻⁴ Ortosilicatos

Los ortosilicatos cristalizados están formados por 2 redes iónicas: la red aniónica constituida por el tetraedro [SiO₄]⁻⁴ y la red catiónica, correspondiente al metal unido al ácido silícico.

En los otros silicatos, los tetraedros se unen por los vértices, de manera que en el punto de unión se encuentra siempre en el espacio el ión O⁻² que pertenece a ambos tetraedros; mediante la unión de 2 de estos se forma el **doble tetraedro** (fig. 6), que constituyen la red aniónica de los **pirosilicatos** [Si₂O₇]⁻⁶



Pirosilicatos [Si₂O₇]⁻⁶

(fig. 7) constituyendo los **metasilicatos** [SiO₃]⁻². En éstos, como cada átomo de silicio, comparte 2 oxígenos, con 2 átomos vecinos de silicio, o sea el que está a su derecha y a su izquierda, no le

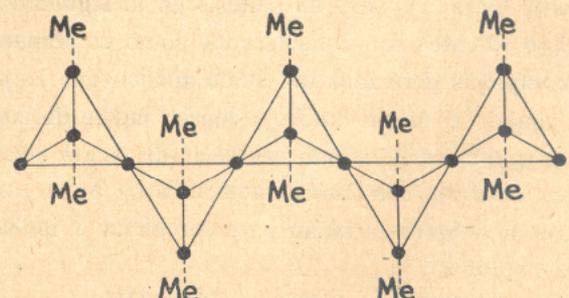


Fig. 7 Metasilicatos [SiO₃]⁻²

Los tetraedros pueden también unirse en cadenas

quedan a cada molécula, nada más que 2 valencias libres (... Me), como se puede apreciar en la fig. 7.

La **unión en cadena**, puede hacerse **doble**, originando entonces, los **metatetrasilicatos** $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{-6}$ como demuestra la figura 8; en ella se han mar-

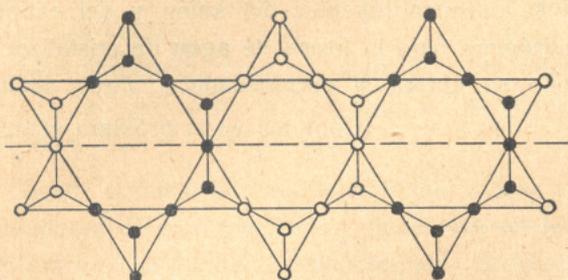


Fig. 8 Metatetrasilicatos $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{-6}$

cado los átomos de oxígeno que corresponden a cada molécula de distinta manera, para hacer más fácil la visión. La línea horizontal punteada, hace ver la doble cadena.

Cuando se unen **tres, cuatro o seis** tetraedros en **anillo**, dan origen a los tri, tetra o exasilicatos, de ESTRUCTURA ANULAR y respectivamente de fórmulas $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{-6}$ $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{-8}$ y $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-12}$ como lo demuestran gráficamente las figuras 9, 10 y 11.

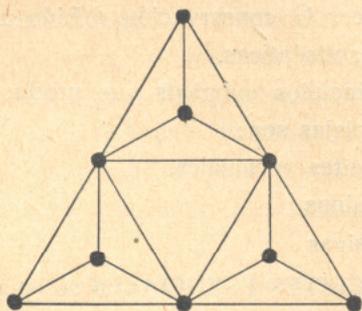


Fig. 9 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{-6}$
Trisilicatos

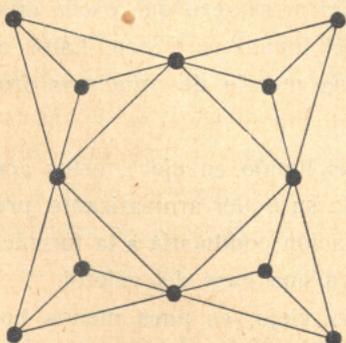


Fig. 10 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{-8}$
Tetrasilicatos

respectivamente.

Por último, los tetraedros pueden originar en su ordenación reticular una **estructura de red**, como

la de los metadisilicatos $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$ (fig. 12).

Hasta ahora, el máximo de iones de O^{-2} que se compartían, es decir que pertenecen a la vez a 2 tetraedros, es 3 iones O^{-2} , de los cuatro; pero en el anhídrido silícico, se comparten los 4 iones O^{-2} (fig. 2 C), con cuatro tetraedros vecinos.

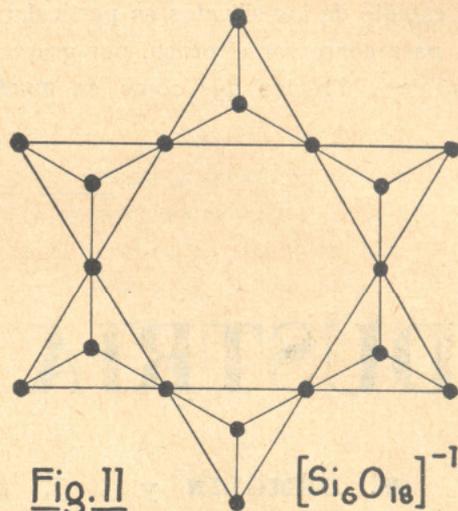


Fig. 11 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-12}$
Exasilicatos

Todavía la estructura de los silicatos puede sufrir otra variación y es que al Si, lo puede sustituir otro elemento en parte, originando otros tetraedros, como por ejemplo en el caso del aluminio, da $[\text{AlO}_4]^{-v}$ En síntesis tenemos:

- Estructura en grupos sencillos — Ortosilicatos (fig. 5) y Piroxilicatos (fig. 6)
- ” Anular — Tri (fig. 9), Tetra (fig. 10) y Exasilicatos (fig. 11)
- ” en Cadena — Meta (fig. 7) y Metatetrasilicatos (fig. 8)
- ” en Red — Metadisilicatos (fig. 12)

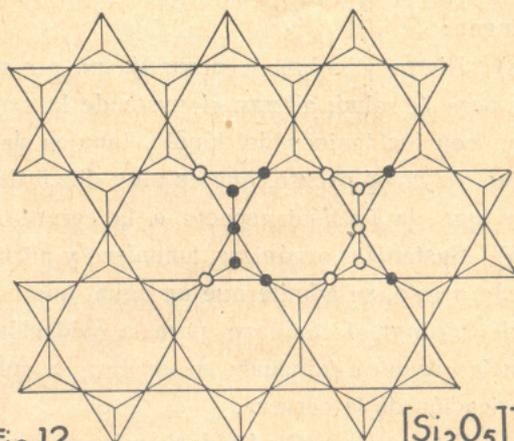


Fig. 12 Metadisilicatos $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$

No quiero abandonar este punto, sin antes dar una idea, en lo que me sea posible, de **algo** que está latente en todo lo que dijimos de la estructura de los silicatos; ese **algo** es que del estudio de tal estructura en los silicatos en **cadena** y en **red** (comprendiendo por lo tanto también al SiO_2) se deduce que el concepto de molécula sencilla se desvanece

y que cada cristal de silicato, no es más que una molécula gigante, que puede tener un tamaño cualquiera; o sea, aplicándolo a un caso concreto, un **metasilicato** tiene por fórmula $([\text{SiO}_3]_n\text{Me}^2)_n$, donde n puede tener un valor cualquiera, que depende del tamaño que tenga el cristal de metasilicato. Antes de entrar al estudio de los silicatos en particular, el cual haremos, para conservar el orden, por grupo del sistema periódico, diremos que como en muchos sili-

catos, no se sabe si el silicio está en forma meta, orto o polisilicato, y que a veces se desconoce si los otros elementos, están en el anión o en el catión, para formularlos se utiliza la antigua **notación dualística**, en la cual se escriben juntos, en forma de **óxidos**, los constituyentes del anión y del catión y el hidrógeno bajo la forma de **agua** de cristalización, cuando se ignora si corresponde a algún ácido.

(Continúa en el próximo número)

INDUSTRIA DE LA CERVEZA

R. DEMOLIN y J. J. ANICHINI Estudiantes de Q. Industrial

(Continuación..)

EL AGUA

Antiguamente se le atribuía al agua una importancia que más tarde fué decayendo. En general hoy se admite que toda agua potable, es apta para ser empleada en la industria cervecera, aunque modernamente Kisskalt, ha demostrado en sus trabajos, con aguas de diversos grados de dureza, que las mejores cervezas se obtuvieron con aguas completamente ablandadas y de las aguas blandas, aquéllas que fueron tratadas con una cantidad equivalente de yeso.

No convienen para la industria las aguas que contengan:

a) Hierro y cobre; a pesar de no ser perjudiciales para la salud, alteran el gusto de la cerveza y forman con los taninos del lúpulo, tanatos de hierro y cobre, de color oscuro, que es muy difícil de eliminar, y que da un mal aspecto a la cerveza.

b) Sustancias orgánicas, amoníaco y nitrito. Con respecto a esto, se admite que un agua, que no exige más de 0,5 mgr. de oxígeno, para la oxidación de la sustancia orgánica contenida en un litro, es apta para la fabricación de la cerveza.

c) Exceso de NaCl: La dosis máxima que se tolera es de 40 a 45 mgrs./litr. Una dosis mayor hace que la fermentación se torne perezosa; sin embargo, suélese agregar pequeñas porciones de NaCl, para favorecer la clarificación y darle a la cerveza un gusto dulzón agradable.

EL LUPULO

Se emplean solamente las flores hembras, que

deben tener un aspecto amarillo oro.

Los fines con que se emplea son los siguientes:

- a) Darle a la cerveza un gusto amargo agradable.
- b) Ayudar a la clarificación
- c) Favorecer la conservación debido a sus propiedades antisépticas.

Los principios químicos que producen estas acciones complejas son:

- a) Los aceites esenciales.
- b) Los taninos
- c) Las resinas

LOS ACEITES ESENCIALES se encuentran en la base de los folíolos, contenidos en un polvo amarillo denominado lupulina, que examinada al microscopio, presenta el aspecto de glóbulos lisos y regulares, de color amarillo oro cuando el lúpulo es fresco. Este polvo amarillo, lupulina, es particularmente rico en aceites esenciales; riqueza que oscila entre 2 y 8 por mil, cuando el lúpulo es fresco. Estos aceites esenciales, son una mezcla de principios aromáticos volátiles.

Cuando el lúpulo envejece, estos aceites se oxidan, perdiendo su poder aromatizante, pretendiéndose que esta oxidación conduciría a la formación de ácido valerianico o a una base del valerol.

Un lúpulo viejo, es pues menos bueno que un lúpulo nuevo y no actuará ya como aromatizante.

Cuando el lúpulo envejece, los glóbulos se oscurecen y su superficie se arruga. Este último dato permite determinar los fraudes, puesto que muchas veces la lupulina se tiñe de amarillo pálido, para disimular su envejecimiento, pero aun en este caso, es fácil determinar el fraude por medio del examen