

# MÉTODOS RÁPIDOS PARA LABORATORIOS DE MECÁNICA DE SUELOS

COLEGIO INGENIEROS DE CAMINOS  
BIBLIOTECA

## DETERMINACIÓN DE HUMEDAD MEDIANTE VACÍO Y VOLUMETRÍA DEL ANIÓN SULFATO, APLICADAS A SUELOS CON YESO EN LA CONSTRUCCIÓN DE LA AUTOPISTA DEL EBRO(\*)

Por MANUEL RUIZ DE VARGAS Y SANCHEZ

Licenciado en Ciencias Químicas.

Obras y Construcciones Industriales, S. A. (O.C.I.S.A.).

*La necesidad de una determinación rápida y exacta del contenido de humedad y de anión sulfato en suelos, se presenta con frecuencia en la ejecución de obras en diversas zonas de nuestro país. El artículo describe un método sencillo y eficaz para dicha determinación, que utiliza el secado a vacío, con un mínimo de manipulación y elevada garantía.*

### 1. Introducción.

La necesidad de disponer de métodos analíticos adecuados a las circunstancias, se hizo sentir en la construcción de la autopista del Ebro al atravesar la comarca de Los Monegros, dando lugar a investigaciones que tenían la finalidad de conseguir métodos rápidos que determinaran la humedad y el anión sulfato en suelos, que contenían yeso en cantidad variable y asequibles para un laboratorio de obra.

Los procesos que se describen se limitan al contexto y normativa de los ensayos de mecánica de suelos, en relación a las actividades de los laboratorios de obras.

### 2. Situación al comienzo de las obras.

El estudio de aquella situación presentaba varios niveles:

#### 2.1. Características de la obra y de los suelos.

a) Gran volumen de obra a controlar. La traza de la autopista discurre a través de Los Monegros en un recorrido de 80 Km, aproximadamente.

(\*) Se admiten comentarios sobre el presente artículo, que pueden remitirse a la Redacción de esta revista hasta el 28 de febrero de 1978.

b) Gran velocidad de ejecución en las obras en relación a los plazos de entrega.

c) Posibilidad frecuente de que las muestras contuvieran yeso y necesidad de determinarlo cualitativa y cuantitativamente.

#### 2.2. Reflejo en la actividad del laboratorio.

a) Número muy elevado de muestras.

b) Presencia perturbadora de yeso en las muestras y su determinación cualitativa y cuantitativa.

c) Prisa en conocer los resultados y escasez de tiempo.

d) Limitaciones inherentes a un laboratorio de obra.

e) Exigencias para su realización en un laboratorio de obra.

#### 2.3. Métodos ofrecidos en las Normas del Laboratorio del Transporte y Mecánica de Suelos.

a) La norma de ensayo NLT-102/72 para secar suelos contempla la presencia de yeso en la muestra, indicando en consecuencia un tratamiento térmico de 45-50° C, con lo que evita la labilidad de las moléculas de agua de cristalización del sulfato cálcico.

b) La norma de ensayo NLT-119/59 propicia la detección del anión sulfato, empleando cloruro bórico como agente precipitante.

c) La norma de ensayo NLT-120/72 determina gravimétricamente la cantidad de anión sulfato en suelos, empleando igualmente cloruro bórico como agente precipitante.

#### 2.4. Problemática e inconvenientes en esta situación.

a) Es obvio que la duración del secado a 45° C es sensiblemente mayor que a 105° C de temperatura.

Lograr que una muestra de suelo llegue a tener peso constante dura varios días tratada a 45° C. Hasta seis y siete.

En determinadas ocasiones, en la que encuadra esta situación, es cuestionable ponerla en práctica. Además de necesitar espacio y manipulaciones del personal en mayor grado que secando a 105° C.

b) La determinación cualitativa del anión sulfato descrita en la norma NLT-119/59, la consideramos en dos aspectos:

- Prácticamente es imposible aplicarla a pie de obra.
- Es lenta desde el punto de vista químico actual.

c) La determinación cuantitativa de sulfatos en suelos tal como se indica en la norma NLT-120/72, tiene una duración demasiado larga en nuestra situación. Prácticamente, se necesitan dos días para llevar a cabo el proceso gravimétrico.

Otros inconvenientes son: sus numerosas y lentas manipulaciones, sujetas a posibles incidencias, que llevan consigo la acumulación y multiplicación de errores, y también las limitaciones que en cuanto a representatividad del resultado, implica el juego de las cantidades de material a tomar para la ejecución del ensayo.

### 3. Conclusión y objeto de la investigación.

En esta situación se aprecia claramente un desequilibrio muy acusado del nivel de soluciones que aportan los métodos oficiales NLT frente a los niveles de condicionamientos de obra y laboratorio.

La conclusión a que se llega es fácil de suponer: la dirección de obras debería exponerse a alteraciones muy graves en el ordenamiento y ejecución de los trabajos en la traza, al no dis-

poner oportunamente de los resultados a suministrar por el laboratorio, motivado por una lentitud a veces prohibitiva, incluso en determinadas circunstancias; verse obligada a paralizar cierta labor en la traza.

En consecuencia, los métodos que se aplicarían habrían de cumplir estas exigencias:

- a) Ejecución rápida.
- b) Resultados reproducibles.
- c) Fundamento muy simple.
- d) Manipulaciones cómodas para un laboratorio de obra.

En este orden de ideas, y efectuados los trabajos de investigación necesarios, se concretó, finalmente:

- a) Aplicar vacío a las muestras, para secarlas a la temperatura de 45-50° C.
- b) Aplicar varillas indicadoras para el reconocimiento de sulfatos solubles.
- c) Aplicar métodos volumétricos en la determinación del anión sulfato.

### 4. Métodos.

#### 4.1. Secado a vacío.

Comprobamos experimentalmente, para mayor seguridad, la ausencia de labilidad en los cristales de yeso.

Sometimos una muestra de yeso pulverizado y exento de impurezas, durante cuarenta y ocho horas a vacío y a una temperatura de 45-50° C; los pesos permanecieron constantes, y examinadas las muestras con un microscopio estereoscópico, no se observaron opacificaciones.

Las exigencias que condicionaban la aceptación del secado a vacío se cumplieron satisfactoriamente:

a) Normalmente son suficientes dieciocho horas de secado aplicando vacío y a una temperatura de 45-50° C para llevar una muestra a peso constante, cualquiera que sea el tipo de suelo. La plasticidad del material a secar influye en el tiempo de secado; una mayor plasticidad alarga el tiempo de secado, así como una menor plasticidad lo acorta.

Existe una cierta analogía con las especificaciones de la norma NLT-102/72.

Desde el punto de vista de la organización

del trabajo y distribución del personal en el laboratorio, se puede concretar que normalmente una muestra llega a peso constante a una temperatura de 45-50° C y sometiéndola a vacío de 760 mm en menos de un día, independientemente de las características del suelo, y suponiendo que este material tardase en llegar a peso constante cinco, seis o siete días a la misma temperatura y a la presión normal.

b) En la norma NLT-102/72 se establece convencionalmente un nivel térmico de 105° C para llevar un material a peso constante, y otro de 45-50° C motivado por la presencia de yeso. En esta modalidad de secado se mantiene el mismo nivel térmico que en la norma, pero en vacío de 760 mm, y la pérdida de agua nos da un parámetro reproducible y convencional.

c) El fundamento del secado cae dentro del campo de la termodinámica en el aspecto teórico, y en el práctico, los valores de la humedad coinciden, siendo tolerables las dispersiones:

TABLA 1

| Punto | Agua añadida | $T_N$  | $T_V$   | $h_N$ | $h_V$ |
|-------|--------------|--------|---------|-------|-------|
| 1     | 0 %          | 4 días | 6 horas | 6,88  | 6,70  |
| 2     | 2 %          | 4 días | 6 horas | 8,69  | 8,86  |
| 3     | 4 %          | 4 días | 6 horas | 10,51 | 10,53 |
| 4     | 5 %          | 4 días | 5 horas | 13,50 | 13,81 |

TABLA 2

| Punto | Agua añadida | $T_N$  | $T_V$   | $h_N$ | $h_V$ |
|-------|--------------|--------|---------|-------|-------|
| 1     | 2 %          | 3 días | 5 horas | 7,38  | 7,40  |
| 2     | 4 %          | 3 días | 5 horas | 9,14  | 9,04  |
| 3     | 6 %          | 3 días | 5 horas | 10,92 | 11,30 |
| 4     | 8 %          | 3 días | 5 horas | 11,94 | 12,15 |

$T_N$  = Tiempo secado en estufa normal.

$T_V$  = Tiempo secado en estufa a vacío.

$h_N$  = Humedad secado normal.

$h_V$  = Humedad a vacío.

También hemos puesto en práctica el secado a vacío con una temperatura de 105° C, de suelos sin yeso ni materia orgánica en casos de urgencia, con buenos resultados.

#### 4.2. Determinación volumétrica del anión sulfato.

Al situarnos en este tema hemos de tener en cuenta la aseveración de Handdock (1): "No es posible describir un método para la determinación exacta del anión sulfato contenido en mezclas arbitrarias, de las que generalmente se ha de separar previamente para efectuar su determinación".

La volumetría cumple satisfactoriamente las condiciones exigidas en 3:

a) La duración del proceso analítico cuantitativo es de media a tres cuartos de hora como máximo. El laboratorio puede asegurar la entrega de un resultado cuantitativo en menos de una hora. La ejecución del ensayo consta solamente de tres operaciones:

- Una extracción acuosa con agitación.
- Una filtración con trompa.
- Una valoración directa con complexonas.

b) Determinado el grado de dureza, en este caso alemán, del extracto acuoso del yeso contenido en el suelo, en función del mismo obtenemos un parámetro reproducible, que nos da el contenido en anión sulfato:

$$1^\circ d = 17 \text{ mg/litro de SO}_4^{--}$$

$$1^\circ d = 0,017 \text{ gr/litro de SO}_4^{--}$$

c) El fundamento del método cae en el campo de la hidrotimetría, que además puede facilitar la determinación de otras impurezas que contaminen el suelo. Estas determinaciones suelen ser sencillas.

d) El método no implica perturbación alguna en la organización de los trabajos de laboratorio, y su ejecución es muy asequible para el personal.

##### 4.2.1. Teoría, discusión y literatura.

Establecemos previamente la hipótesis en que se apoya el método y que la formulamos así: Se supone que un suelo yesífero normal solamente contiene yeso como mineral soluble, pudiéndose separar por extracción acuosa y filtración de los componentes fundamentales del suelo que son insolubles en agua, tales como materiales silíceos, caliza, arcilla, etc. En la solución acuosa determinamos el incremento que ha tenido la dureza del agua al disolver el

yeso, y estequiométricamente deducimos el contenido en anión sulfato.

La valoración la situamos en el campo de la hidrotimetría, empleando complexonas como reactivo, por ser la más rápida y sencilla. Otras complexometrias son más sofisticadas, y por ello, más lentas. Las ecuaciones hidrotimétricas son las siguientes:

$DT = DC + DP$  (expresado en grados de dureza alemanes).

$DT$  = Dureza total (determinación complexométrica).

$DC$  = Dureza carbónica o temporal (determinación acidimétrica).

$DP$  = Dureza permanente (determinación complexométrica).

$1^\circ d$  = Un grado de dureza alemán = 10 mg de CaO por litro de agua.

A esta teoría se ha de objetar que posiblemente el yeso esté acompañado de otras sales solubles, es decir: el caso de que el suelo tenga un contenido salino significativo. Este caso es ajeno al que consideramos como suelos yesíferos normales, constituyendo un problema químico distinto al que nos ocupa y no se nos escapa que mediante extracción acuosa y complexometría puede ser resuelto casi en su totalidad. Esta posible incidencia suele venir avisada en el proyecto, y su aparición eventual es detectada generalmente en la obra. En nuestro caso, concretamente en la construcción de la autopista del Ebro no se nos ha presentado.

En el aspecto práctico de la ejecución del ensayo se han de controlar algunas sales que como impurezas pueden estar presentes, para deducirlas de la dureza total. Estas son:

a) La posible dureza residual que permanezca en el agua. El agua que circula en el mercado como destilada no es tal, sino agua permutada, que es la que se usa generalmente por ser barata. Si se tiene producción propia, mediante instalación permutadora, también se ha de controlar dicha dureza residual, aunque el resistivímetro la dé por apta. Esta determinación se debe hacer pasándola por el lecho filtrante de tierra de diatomeas que se ha de utilizar en la filtración, para tener en una sola valoración la dureza que nos dé el agua, y la del lecho filtrante, deduciéndola como factor de corrección. Esto se ha de hacer cuando se

reciban nuevas partidas de agua y tierra de diatomeas, y diariamente, en el agua, si se tiene en el laboratorio una instalación permutadora. Es un factor a vigilar y controlar por el operador para introducirlo en el cálculo.

b) La posible presencia de hidrocarburos. Estos se determinan por alcalimetría, y su contenido en la solución se deduce de la dureza total. Como factor de corrección se debe verificar en cada préstamo o desmante, manteniendo una cierta frecuencia.

c) La presencia de cloruros se determina cuantitativamente por mercurimetría, y su contenido se deduce también de la dureza total. Igual que en el control de los hidrocarbonatos, se establece una corrección a través de una frecuencia de ensayos para cada préstamo o desmante.

d) Otras posibles impurezas que puedan existir se detectarán y valorarán. En nuestro caso, no se han apreciado.

La suma de estos factores de corrección, llevados a grados de dureza, se deducirán de la dureza total, y el resto corresponderá al anión sulfato. Las relaciones hidrotimétricas son:

1 ml de HCl 0,1 N = 2,8 mg de CaO.

1 ml de HCl 0,1 N/100 ml = 28 mg CaO por litro =  $2,8^\circ d$  (DC).

$1^\circ d$  = 12,7 mg Cl/litro.

$1^\circ d$  = 20,9 mg ClNa/litro.

Si el contenido en yeso es de porcentajes altos y las correcciones son de poca entidad, constituyen un error tolerable, pero no es así cuando las determinaciones de yeso han de dictaminar el grado de agresividad de un suelo y a decidir el tipo de hormigón a utilizar. Esta decisión se ha de hacer sobre 2.000 a 5.000 p.p.m., y son importantes las variaciones que originan las correcciones.

Estas volumetrías, como cualquier otras que se hayan de realizar, suponen unos minutos de tiempo, y es aceptable el retraso que ocasionen si pensamos que la finalidad de este método es evitar los procesos gravimétricos debido a su lentitud.

La obtención del extracto acuoso del yeso nos plantea de inmediato el problema de la solubilidad limitada del yeso en agua, que vie-

ne determinada en la ecuación termodinámica de Van't Hoff:

$$\log c = 46,8675 - 16,25 \frac{134,7}{T} - \log T \text{ para } \text{SO}_4 \text{ Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\log c' = 45,2055 - 16,25 \frac{100,8}{T} - \log T \text{ para } \text{SO}_4 \text{ Ca}$$

$c = \text{g de } \text{SO}_4 \text{ Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} / 100 \text{ ml de agua}$

$c' = \text{g de } \text{SO}_4 \text{ Ca} / 100 \text{ ml de agua}$

$T = ^\circ\text{K}$

En un litro de agua solamente caben 2 gramos de yeso a 18° C de temperatura. Si el suelo es rico en yeso se ha de tomar poca cantidad de muestra, deteriorándose la representatividad del ensayo, lo que hace necesario buscar un compromiso entre la cantidad de muestra a tomar y la solubilidad del yeso en agua, salvándose una representatividad significativa para el resultado.

La solución que adoptamos ante este problema es la de aumentar sensiblemente el volumen de agua, que se puede elevar 2,5 ó 7 litros, estableciéndose un equilibrio entre la cantidad de muestra a tomar y el volumen de agua en que se ha de disolver en relación a la posible cantidad de yeso que el operador aprecie en la muestra, según su experiencia. Debiéndose prever un exceso de agua del 25 por 100, aproximadamente.

Este juego de probabilidades lleva implícito que la validez del ensayo no se decida sin antes haber observado estas precauciones:

a) Se deben desechar los ensayos en los que resulte un contenido en yeso de 2 gr/litro de agua aproximadamente, ya que puede existir el peligro de que haya quedado yeso sin disolver, al estar saturada la solución.

b) Para obviar este inconveniente se adoptará como norma de seguridad desechar aquellos ensayos en los que resulta un contenido en yeso superior a 1,5 gr/litro de extracto acuoso; es decir, que el yeso esté contenido con cierta holgura.

c) La pérdida de tiempo que significa la posible repetición de un ensayo, es tolerable dada la rapidez del método. Las correcciones por hidocarbonatos y cloruros del ensayo abandonado serán válidas para la repetición.

El estudio de la extracción lo completaremos con el tema de la agitación. Esta se efectúa para volúmenes grandes de agua con agitadores o turboagitadores de cierta potencia, 200 a 300 vatios, estableciéndose su rendimiento mediante valoraciones sucesivas, con intervalos de agitación hasta que sea constante el consumo de complexona.

Las valoraciones las hacemos con la sal disódica del ácido etilendiamino-tetraacético, Titríplex III, solución B, 1 ml = 1° d alemanes y tabletas *puffer* indicadoras con negro de Eriocromo T de la casa Merck. Esta solución de complexona es susceptible de ser llevada a diluciones convenientes para aumentar el recorrido en la bureta y aumentar la exactitud de la lectura.

Las correcciones que se han de introducir para deducir del gasto de complexona son las siguientes:

- Dureza residual o de viraje del agua permutada y la posible que pueda adicionarse al paso por el lecho filtrante de tierra de diatomeas. Se debe hacer con Titríplex III, solución B diluido a 1/10. Esta solución se preparará con agua destilada en el laboratorio.
- Dureza carbónica (hidocarbonatos) se determinará con ácido clorhídrico 0,1 N o 0,05 N. Indicador naranja de metilo.
- Dureza debido a cloruros, con nitrato mercúrico 0,1 N, ácido nítrico 0,2 N, pH 2,5 y difenil carbazona como indicador.

Los otros métodos volumétricos que hemos considerado y ensayado son los siguientes:

- Valoración con calcon y ácido calconcarboxílico, tiene algo de manipulación, y sólo nos dan el sulfato correspondiente al ión calcio, siendo necesario otra valoración para hallar el ión magnesio.
- La murexida implica una neutralización y adición de sosa.
- La calceína tiene fuertes limitaciones en cuanto al contenido en calcio de la solución a valorar.
- El empleo de instrumentación analítica costosa no lo hemos considerado propio para laboratorios de obra, aunque por

conductimetría se puede determinar directamente el anión sulfato con cloruro bórico.

- La valoración con ditizona, nitrato de plomo y Tritriplex necesita de la medición exacta del volumen de nitrato de plomo. La consideramos muy adecuada y lo comentaremos después.
- La valoración con ácido rodizónico, tetrahidroxiquinona y eosina son lentas, con dificultades en el viraje y mucha manipulación.
- Los métodos con cromato necesitan de manipulación y el empleo de indicador externo, yodometría, etc. El método de coprecipitación, que es el más antiguo de los volumétricos, es impracticable.
- El empleo de torina, ácido cloranílico, sulfonato III y CAA sune instrumentación unos y otros de intercambio iónico que es un proceso incómodo.
- La valoración con cloruro bórico, un exceso medido de complexona y la determinación de éste con cloruro magnésico, tienen que medirse dos volúmenes exactamente.

La valoración con ditizona, nitrato de plomo y complexona, hemos dicho que es la más adecuada de las expuestas y la oponente más sería a la hidrotimetría. La elección a favor de esta última la hicimos por ser de poca importancia la determinación de las correcciones antes señaladas, y, sobre todo, la severa advertencia que en la norma DIN 4.030 se hace contra los métodos rápidos de sulfato en aguas a causa de su gran dispersión en los resultados. Sin embargo, esta misma norma, que es la que dictamina el grado de agresividad de aguas, suelos y gases para el hormigón, utiliza la complexometría para hallar la dureza del agua, que es a lo que reducimos la determinación de los sulfatos contenidos en un suelo.

Junto a este cuadro ofrecido para volumetrías hemos de considerar la normativa americana y alemana. La norma ANSTM: C-471-61 presenta dos métodos para la determinación de sulfatos, uno por gravimetría del sulfato de bario, que nos ha sido imposible aplicar en nuestro caso, y otro por extracción del yeso con acetato amónico y por diferencia de peso del residuo con la muestra hallar el contenido en yeso. Es lento de manipulación enojosa, mucha

atención para mantener el nivel alcalino con amoníaco, dificultades en la filtración, etc., que hacen sus resultados inseguros.

La norma DIN 4.030 preconiza la determinación de sulfatos en suelos con cloruro bórico y gravimetría del sulfato de bario precipitado. Realiza, como el de la norma ASTM, la extracción del yeso con solución de ácido clorhídrico, pero evaporando a sequedad varias veces para peptizar la sílice. Lo hace el más lento de las normas ASTM y NLT.

Los errores en la determinación de sulfatos mediante complexometría están situados en la dureza permanente del extracto acuoso. Aquí solamente hemos determinado los sulfatos y cloruros, siendo posible la presencia de nitratos, nitritos y fosfatos, que no debemos ignorar. Para tenerlos en cuenta, a través de los ensayos de comprobación realizados, información recogida y comparaciones estadísticas, establecemos un contenido máximo para todos ellos de 50 p.p.m., que en la práctica no han sido superados.

Hemos basado teóricamente y ejecutado prácticamente la determinación de sulfatos en suelos en el concepto de dureza de un agua, pero también se pueden hallar los sulfatos empleando soluciones de complexonas 0,1 M, en las que:

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M EDTA} = 9,6 \text{ mg SO}_4^{=}$$

En nuestro caso, se emplearon las correspondientes soluciones de Titrisol Merck y las mismas tabletas *puffer* indicadoras con negro de Eriocromo T. En la determinación de cloruros utilizamos la solución 0,1 N de nitrato mercuríco y difenilcarbazona como indicador de la misma procedencia.

En la práctica se dan dos clases de determinaciones de sulfatos en suelos. Una referida al dictamen sobre el grado de agresividad de un suelo para el hormigón, y la otra, que indique el contenido en sulfato en lo que concierne a la identificación de un suelo, anotándose su presencia en la descripción que se haga del material y el porcentaje en  $\text{SO}_4^{=}$ , en la clasificación del mismo.

#### 4.2.2. Proceso analítico.

La ejecución de los ensayos está implícita en la exposición anterior. Por su simplicidad no es necesario extenderse en detallar las especificaciones referentes al método.

#### 4.3. Reconocimientos del anión sulfato.

Ya hemos señalado anteriormente que la norma NLT-119/59 es lenta e impracticable a pie de obra. Nos podemos valer de unos frascos de plástico de 2 litros de capacidad, de boca ancha, que se llevarán a la obra conteniendo un litro de agua destilada. Una vez allí se introducirá una muestra de suelo, y después de agitar vigorosamente se detecta la presencia de sulfatos con varillas indicadoras (indicador de Torina) Sulfat-Test Merckoquant Merck. En el caso de la determinación de sulfatos en aguas esta determinación puede ser semicuantitativa.

#### 4.4. Resumen.

Se describe la introducción del secado a vacío en la determinación de humedad y la complexometría del anión sulfato de suelos con yeso en un laboratorio de obras.

Al dictaminarse la agresividad de un suelo para el hormigón se introducen unas correcciones debidas a la presencia de cloruros e hidrocarbonatos. Se establece un error máximo posible por exceso de 50 p.p.m. por la presencia de nitratos, nitritos y fosfatos, que afecta a la dureza permanente del extracto acuoso. En la identificación y clasificación de un suelo no es necesaria una gran exactitud. En el reconocimiento de yeso en un material se preconiza el empleo de varillas indicadoras. Se desestiman los métodos que implican el empleo de indicador externo, instrumentación analítica, intercambio iónico y manipulación excesiva o lenta, quedando ésta reducida al mínimo de una agitación de la muestra de suelo en el seno de una masa de agua, una filtración sobre lecho filtrante de tierra de diatomeas con ayuda de succión a vacío y una valoración directa.

Se obvia el inconveniente de la solubilidad limitada del yeso, realizando la extracción del mismo mediante volúmenes relativamente grandes de agua, lo que nos facilita el empleo de muestras de suelo de gran peso, proporcionándonos al mismo tiempo una gran exactitud y representatividad de los resultados.

Se presenta esta metodología con un criterio estrictamente práctico, sencillo y de rapidez, avalado en una experiencia de gran magnitud con resultados y rendimientos satisfactorios.

#### BIBLIOGRAFIA

- BLACHER: *Che. Ztg.*, 37, 56, 1913.  
BLACHER: *Ztschr. f.a. Chem.*, 22, 967, 1909.  
GUYON: *Bull. Soc. Chim.*, 4, 99-101, 1927.  
GMELIN: *Ca. Band*.  
HOLL: *Wasser-Untersuchung-Aufbe:ei:ung-Baurte lung-W de G. Vlg. Berlin*.  
BERL-LUNGE-D'ANS: Tomo II, pág. 114.  
STREBINGER u. ZOMBORY: *Z. Anal. Chem.*, 79, 1-8, 1930.  
STREBINGER u. ZOMBORY: *Ibid.*, 105, 346, 1936.  
ERDEY: *Ztschr. Anal. Chem.*, 16-28. Band 161.  
MERCK: *Wasser Untersuchung*.  
SHEEN: *Ind. a. Eng. Chem. Anal. Etd.*, 8, 130-132, 1936.  
RICCI: *Ibid.*, 8, 127-130, 1936.  
CHALMERS: *Ibid.*, 4, 162-164, 1932.  
LÄNDOLT: *Börstein-Roth, Springer: Verlag. Berlin, Tabellenbuch v. Chem.*  
CATALAN LAFUENTE: "La Química del Agua". Editorial Blume, Barcelona.  
DEUTSCHE EINHEITSVERFAHEREN ZUR WASSER UNTERSUCHUNG: *Vlg. Chemie*.  
MUTSCHIN u. POLLAK: *Z. Anal. Chem.*, 106-335, 1933.  
FEIGL: *Mikrochemie*, 2, 188, 1924.  
HERNANDEZ: C. de prácticas, Cátedra de Ingeniería Sanitaria, ETSICCP.  
HADDOK: *Comprehensive Analytical Chemistry*, tomo IV, página 282.  
MERCK: *Determinaciones complexométricas con Titriplex*.  
MERCK: *Organische Reagencien*.  
SCHNIDT: *Z. Anal. Chem.*, 82, 23, 1931.