

Método semimicro rápido para dosificar dureza en agua

Q.I. HÉCTOR A. CAMIOU

Trabajo realizado en la Cátedra de Química de la Facultad de Agronomía

S U M M A R Y

A rapid semimicro method for determining water hardness is given.

The method has an accuracy of 0.5 to 1 French hardness degrees and is quicker than the classical soap method. Only 1-2 minutes are required for carrying out the determination.

Schwarzenbach complexometric method is adapted by the autor so that the water hardness in French degrees is given by the number of drops of a standardized solution used for the determination.

The theoretical basis of the method, as well as full experimental details, are given.

Some figures of water hardness for Uruguay are also included references.

I. INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por finalidad difundir en nuestro medio un procedimiento semimicro rápido para determinar dureza en agua.

El método propuesto es más rápido que el del jabón y el gravimétrico y su exactitud lo hace adaptable como método de control, en muchos casos.

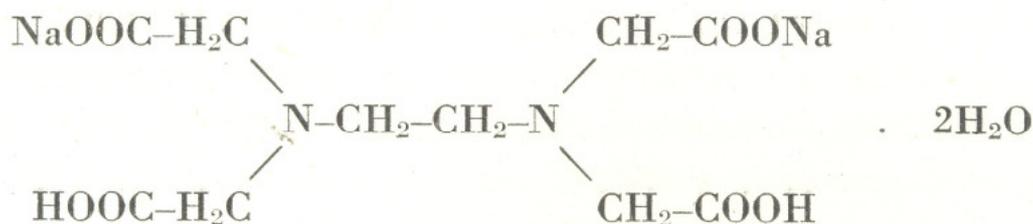
Constituye una revisión y adaptación al fin propuesto el procedimiento creado por G. Schwarzenbach, para que el número de gotas de cierto reactivo utilizado en la determinación equivalga a la dureza del agua analizada expresada en grados franceses.

El autor espera que el método sea particularmente útil en la Industria, como por ejemplo, en el control de aguas de alimentación de calderas y en el trabajo de equipos ablandadores de agua, entre otros, y en Agricultura, en el control de aguas de riego.

II. FUNDAMENTO DEL METODO

El procedimiento está basado en el método desarrollado por Gerold Schwarzenbach y colaboradores.⁽¹⁾ Es un método complexométrico fundamentado en la formación de quelatos solubles, originados por la unión de un catión polivalente con un ácido amino-poli-carboxílico o sus sales alcalinas.

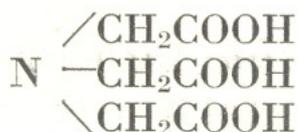
En el presente caso, los cationes polivalentes son los que se encuentran en el agua, los cuales son los causantes de la dureza de la misma (en las aguas del país casi exclusivamente calcio y magnesio), que se unen al etileno-diamino-tetraacetato disódico, cuya fórmula es:



Abreviadamente: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Q} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Será citado con el nombre dado originalmente por Schwarzenbach: Complexón III. Comercialmente se conoce con ese mismo nombre y además como: "Versene", "Calsol", "Trilón B", etc.

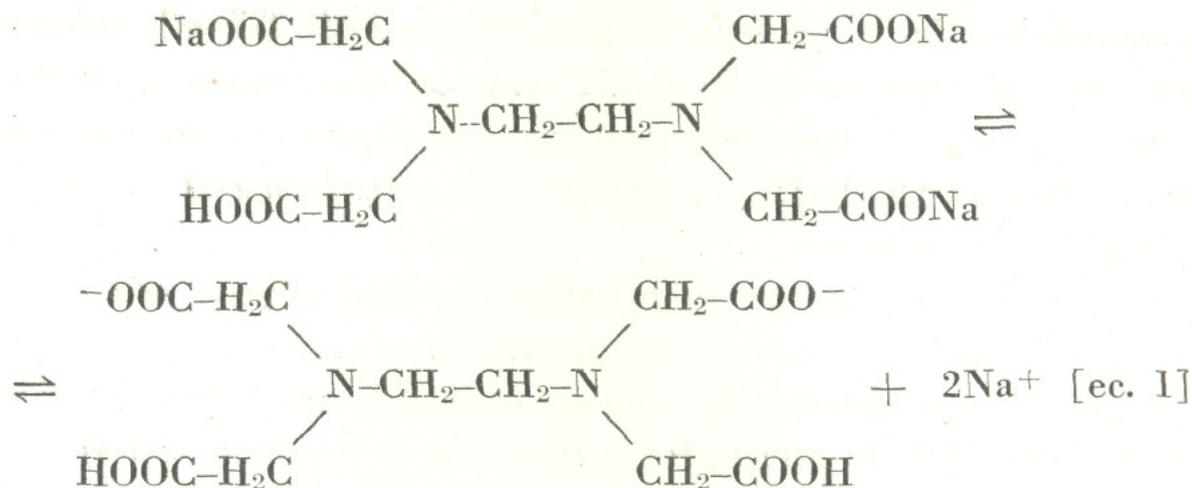
También se puede utilizar el ácido nitrilo-triacético, de fórmula:



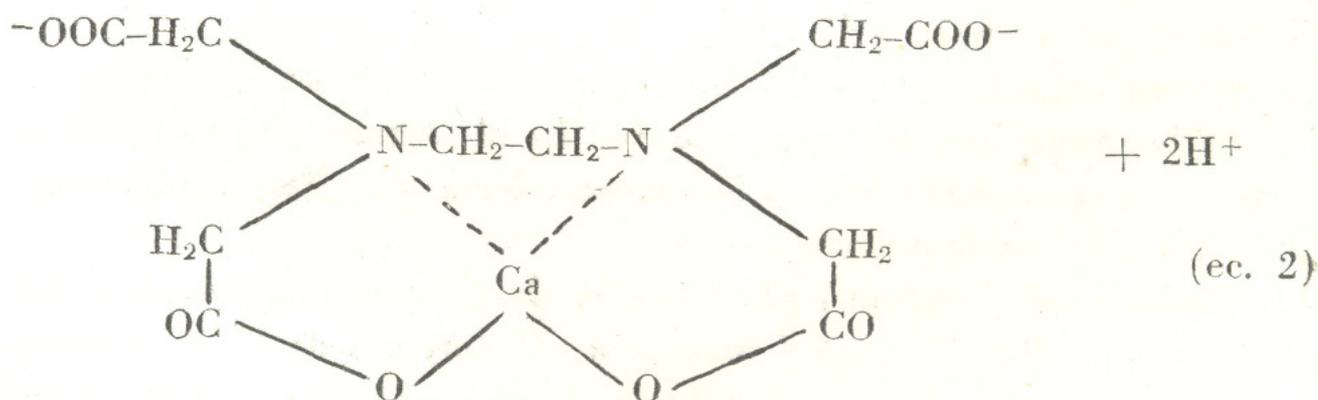
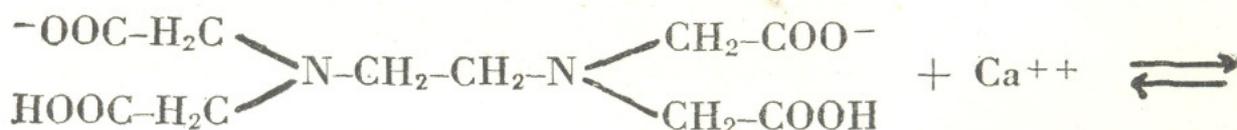
La relación de combinación entre el catión y el Complexón III es de 1:1, independientemente de la carga del primero.

El mecanismo de formación de los quelatos de calcio y magnesio es el siguiente:

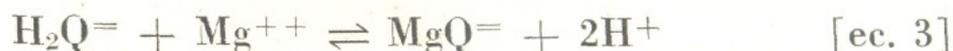
en la solución acuosa del Complejón III se establece el equilibrio



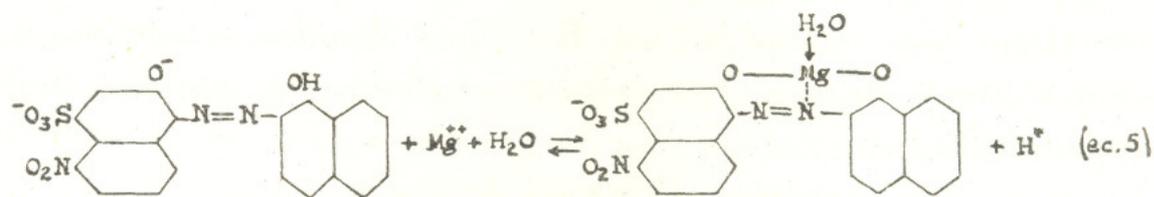
Abreviadamente: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Q} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q}^- + 2\text{Na}^+$;
 en presencia de Ca^{++} se forma un quelato soluble, según la siguiente ecuación:



Abreviadamente: $\text{H}_2\text{Q}^- + \text{Ca}^{++} \rightleftharpoons \text{CaQ}^- + 2\text{H}^+$;
 lo mismo sucede con el Mg^{++} , en forma abreviada:



El indicador forma a pH 8-10 con el Mg^{++} y otros cationes polivalentes, complejos coloreados muy poco disociados, aunque lo están en mayor extensión que los quelatos correspondientes. El complejo del Mg^{++} es de color rojo vino y en él el catión está unido al nitrógeno, oxígeno y agua, posiblemente según la siguiente ecuación:



Abreviadamente: $\text{HI}^- + \text{Mg}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgHI}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

Lo que antecede es una esquematización de un mecanismo en realidad más complejo.

Análogamente se obtiene con el Ca^{++} un complejo similar, poco estable, de color naranja; abreviadamente:



Se ha determinado experimentalmente que este complejo no es adecuado para la dosificación del Ca^{++} , obteniéndose resultados poco exactos. El inconveniente se ha subsanado adicionando Mg^{++} en la dosificación, como MgH_2Q o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en la solución reguladora, indicador, o Complejón III. Según las constantes de equilibrio de las ecuaciones 2 y 3, el Ca^{++} desplaza al Mg^{++} y éste forma el complejo con el indicador, pudiéndose realizar la determinación de aquel con exactitud.

Si a un agua que contenga Ca^{++} y Mg^{++} se le ajusta el pH a aproximadamente 10 y se le agrega indicador, la solución tomará color rojo vino. Si se va agregando solución de Complejón III, los equilibrios de las ecuaciones 2 y 3 se van desplazando hacia la derecha y los de las ecuaciones 5 y 6 hacia la izquierda, hasta que cuando se haya agregado la cantidad equivalente a Ca^{++} y Mg^{++} queda el colorante libre y el color de la solución vira al azul oscuro.

El pH óptimo de trabajo es cerca de 10 porque con ese valor se ha determinado experimentalmente que los virajes son netos. Por encima de 10 puede precipitar $\text{Mg}(\text{OH})_2$; por debajo de ese valor el viraje no es tan neto.

La temperatura del agua no influye en la determinación, si está comprendida entre 10 y 60°C.⁽⁴⁾

Interfieren, dificultando la dosificación, los iones Fe, Al, Co, Ni, Cu, Ag, y los metales del grupo del Pt. Esos cationes reaccionan lenta e irreversiblemente con el indicador, no haciéndolo después con el Complejón III y escapan a la valoración. También interfiere el PO_4^{\equiv} . Otros iones como Zn, Cd, Hg, Pb y Mn, son valorados, si están presentes, como dureza. Los metales alcalinos no interfieren ni aún en concentraciones grandes y se han citado análisis exactos efectuados en aguas con un contenido de 15 g/l de NaCl.

Las interferencias se pueden eliminar⁽⁴⁾ con reactivos que forman complejos con esos iones (por ejemplo, con ácido tartárico o KCN) o los precipitan (sulfuros).

III. ESQUEMA DE LA TECNICA PROPUESTA Y ESTUDIO DE LA MISMA

La técnica de Schwarzenbach y Biedermann es la siguiente: Acidificar 500 ml de agua a examinar con HCl diluído. Agregar 0.1 g de etileno-diamino-tetraacetato de magnesio, 25 ml de solución reguladora ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$) y unas gotas de indicador (Negro Eriocromo T) y valorar hasta viraje al azul puro con solución 0.1 Molar de Complejón III.

En esencia, el método consiste en lo siguiente:

1. Se hace una toma del agua cuya dureza se desea determinar.
2. Se regula su pH a aproximadamente 10 con una solución reguladora.
3. Se agrega el indicador.
4. Se agrega una solución estandarizada de Complejón III hasta viraje.

Estudio de cada punto

1. Se utiliza un tubo aforado en 10 y 5 ml. En general se toman 10 ml y en el caso de aguas muy duras (30 o más °F), 5 ml.
2. Se han propuesto diferentes sistemas reguladores: $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaOH}$; $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$; y otros. El primero es que

da resultados más exactos, porque no tiene los inconvenientes que presentan los otros dos que no dan puntos finales netos, deben utilizarse en cantidades críticas, y en particular el sulfuro se oxida y además puede precipitar a otros metales que estén presentes.

La solución reguladora debe tener un pH cercano a 10 y se deduce teóricamente que para eso la relación

que para eso la relación $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} / C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ debe ser de $1/5$.

Parte experimental

Se trató de obtener una solución lo más concentrada posible para utilizar un volumen mínimo que podría ser de una gota. Se dedujo teóricamente que con una solución 2 M en NH_4Cl y 10 M en NH_4OH podría alcanzarse ese resultado. Para confirmarlo se preparó dicha solución y se realizaron las experiencias siguientes:

	pH
a) se determinó el pH de 10 ml de agua destilada hervida .	6.90
se agregó una gota de solución reguladora y se determinó nuevamente el pH	10.05
ídem, con una gota de solución de indicador	10.10
b) se determinó el pH de 10 ml de agua de consumo de Montevideo	7.10
se agregó una gota de solución reguladora	10.10
se agregó una gota de solución de indicador	10.10
se agregó solución estandarizada de Complexón III hasta viraje (7 gotas)	10.10
c) 10 ml de agua destilada hervida, más una gota de solución reguladora, más una gota de solución de indicador	10.10
Se agregó H_2SO_4 0,103 N en volúmenes de 0,25 ml hasta llegar a un pH menor de 9.	

Volumen agregado (en ml)	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75
pH	9.90	9.78	9.65	9.58	9.50	9.45
Volumen agregado (en ml)	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00	
pH	9.32	9.22	9.18	9.05	8.92	

Los valores de pH fueron determinados con potenciómetro Beckman, modelo G, a 15°C.

Con el agregado de 3.00 ml de H_2SO_4 el pH baja a algo menos de 9, pero aún puede hacerse la determinación de dureza tal como fué confirmado mediante otra experiencia: se determinó la dureza del agua de consumo de Montevideo obteniéndose un valor de $10^\circ F$; se repitió la determinación agregando a la toma de agua 3.00 ml de H_2SO_4 0.103 N, obteniéndose un valor de $10^\circ F$ pero el viraje no fué tan neto como el primer caso, aunque apreciable.

Sin solución reguladora el pH habría sido aproximadamente 1.6, valor nunca observado en aguas del país. El agua de consumo de Montevideo dió como promedio de 37 determinaciones, desde el 3-VIII-54 al 7-VI-55, un pH de 7.0 con valores límites de 7.6 y 6.4. En el mismo período el máximo para las aguas del país fué de 9.3 y el mínimo de 4.2. Si bien se encuentran con frecuencia en las aguas los sistemas reguladores $HCO_3^- - H_2CO_3$ y $CO_3^{=} - HCO_3^-$, desde el punto de vista teórico, dada las concentraciones de esas sustancias, una gota de solución reguladora es igualmente suficiente para llevar y mantener el pH del agua analizada cerca del valor óptimo.

3. Pueden utilizarse el Negro Eriocromo T o sus similares. En el presente trabajo se empleó un Negro Solocromo WDFa industrial con excelente resultado.

Se encuentran en la bibliografía⁽⁵⁾,⁽⁶⁾ diversos modos de utilizarlo: en solución, en mezclas sólidas y como papel indicador. Las soluciones pueden ser: acuosa, acuosas con sistemas reguladores de pH, alcohólica, alcohólicas con $NH_2OH \cdot HCl$, acuosa de Na_2CO_3 con alcohol isopropílico, etc. El indicador en solución se oxida y se torna inutilizable al cabo de un tiempo que depende del solvente: la solución acuosa es estable alrededor de un día, las otras mencionadas hasta 2 ó 3 semanas.

En este trabajo se ha seguido la técnica de Diskant,⁽⁷⁾ quien encontró que una solución del indicador en di o trietanolamina es estable por lo menos 7 meses si se la conserva bien tapada mientras no se usa. No encontró ninguna ventaja en protegerla de la luz o guardarla en frío. La solución es viscosa y ensayos realizados por el autor mencionado para disminuir la viscosidad mediante el agregado de solventes han demostrado que la estabilidad baja a 2 meses. En este trabajo se ha empleado una gota de indicador con buen resultado.

También se emplea el indicador en mezcla con sales inertes

(NaCl) o reguladoras, pero su uso es menos cómodo que la solución.

4. Para la preparación de la solución de Compleción III se adaptó la técnica de Goetz, Loomis y Diehl.⁽⁸⁾ Es de fundamental importancia conocer en qué medida influyen los distintos factores que determinan los volúmenes de las gotas agregadas con cuentagotas. Estos factores son:

- a) perímetro externo del extremo del cuentagotas.
- b) velocidad de formación de la gota.
- c) temperatura de la solución.
- d) limpieza interna y externa del cuentagotas.
- e) pulso del operador.
- f) extremo del cuentagotas mojado o seco.
- g) vecindad de sustancias volátiles.

Se estudió cada factor.

a) Varía según la posición del cuentagotas: vertical, inclinada u horizontal.

Parte experimental

Se hicieron experiencias para determinar la influencia de la posición, manteniéndose los demás factores constantes. Como líquido se utilizó el agua destilada; las velocidades de formación de las gotas son las indicadas más abajo; temperatura del agua 20°C; cuentagotas limpio; se mantuvo fijo; extremo mojado; sin sustancias volátiles cerca.

Valores obtenidos:

	Posición vertical			Posición inclinada 45°		
Velocidad de formación (en segundos) ...	0.5	5	10	0.5	5	10
Número de gotas por ml (promedio de 6 de- terminaciones) ...	18.0	19.6	19.6	13.7	15.5	15.2

Para la posición vertical el número de gotas por ml es igual para las velocidades de 5 y 10 segundos y es 1.6 gotas mayor que el obtenido con 0.5 segundos. Para la posición inclinada hay una pequeña diferencia para las velocidades de 5 y 10 segundos, tal vez debido a

que el ángulo fué estimado aproximadamente. Por su mayor reproductibilidad es conveniente utilizar el cuentagotas vertical.

b) Del cuadro anterior se deduce que la velocidad más conveniente es de 5 segundos.

c) Al variar la temperatura varía la tensión superficial y por lo tanto el volumen de la gota. Para el cuentagotas utilizado en este trabajo, suponiendo agua destilada y considerando los demás factores iguales, se deduce por cálculo teórico:

Temperatura en °C	10	20	30
Número de gotas por ml ..	19.1	19.6	20.1

La solución de Complexón III es diluída (cerca de 8 g por litro) y esos valores pueden asimilársele. Si se la estandariza a 20°C el error relativo máximo para este factor es de 2,5 % entre 10 y 30°C, aproximadamente los límites de temperatura de las aguas del país.

d) Debe utilizarse un cuentagotas limpio.

Parte experimental

Se determinó el número de gotas por ml con el cuentagotas limpio y ligeramente envaselinado, manteniendo iguales los demás factores.

	N.º de gotas por ml (promedio de 6 determinaciones)
Cuentagotas limpio	19.6
Cuentagotas ligeramente envaselinado	20.6

La diferencia es 5 %, error importante si no se le tiene en cuenta.

e) El cuentagotas debe permanecer lo más fijo posible durante el agregado de las gotas, porque las oscilaciones alteran los volúmenes de las mismas.

Parte experimental

	N.º de gotas por ml
Cuentagotas fijo (con pinza)	19.5
Cuentagotas sostenido con la mano lo más fijo posible	19.6
Cuentagotas oscilando (mano trémula)	19.8

f) El extremo del cuentagotas queda sumergido en la solución y, por consiguiente, al utilizarlo siempre está mojado.

g) Las sustancias volátiles bajan la tensión superficial de la solución y aumentan el número de gotas de un mismo volumen. En general no es causa de error porque rara vez las concentraciones de aquéllas alcanzan valores que influyan variando el número de gotas.

Conclusiones

Se debe estandarizar el agregado de las gotas de solución de Compleción III para evitar errores que pueden variar grandemente los resultados. Es fundamental que el agregado durante la determinación de dureza de un agua se haga en la misma forma que al efectuar la estandarización de la solución. Del estudio efectuado se desprende que se obtienen los mejores resultados cuando se procede de la siguiente manera: el cuentagotas debe estar limpio, mantenido lo más fijo posible en posición vertical, formándose las gotas en 5 segundos y siendo la temperatura de la solución 20°C.

IV. TECNICA PARA DETERMINAR DUREZA TOTAL

Hacer una toma de 10 ml del agua utilizando el tubo aforado.

Agregar una gota de solución reguladora y otra de indicador y agitar.

Agregar solución estandarizada de Compleción III gota a gota y agitando hasta viraje del color rojo vino al azul neto, con las recomendaciones señaladas al final de la sección III.

La dureza del agua analizada, expresada en grados franceses, es igual al número de gotas de Compleción III necesario para el viraje.

Notas

a) El viraje no es instantáneo, comienza a los 5-10 segundos de agregada la última gota y termina a los 15-20 segundos.

b) Las gotas pueden fraccionarse y hacerse agregados de 0.5 gota.

c) Debe utilizarse en la determinación el mismo cuentagotas empleado en la estandarización u otro que dé igual número de gotas para igual volumen de solución.

d) Para aguas muy duras (30° F o más) hacer tomas de 5 ml

y la dureza se obtiene multiplicando por 2 el número de gotas de Compleción III.

e) La determinación puede efectuarse en 1-2 minutos y su costo es insignificante.

f) *Determinación de dureza permanente y transitoria.*

Hervir durante 15 minutos 50 ml de agua, enfriar, enrasar a 50 ml con agua destilada, filtrar y en el filtrado determinar dureza permanente según la técnica indicada. La dureza transitoria se calcula por diferencia entre la total y la permanente.

SOLUCIONES NECESARIAS

a) *Solución reguladora.*

disolver 10.7 g de NH_4Cl

en 68 ml de NH_4OH de densidad 0.900 ($c = 28 \%$)

y enrasar a 100 ml con agua destilada.

Guardar en frasco con cuentagotas.

b) *Indicador.*

disolver 1.00 g de Negro Eriocromo T* (o Negro Solocromo W DFA)

en 100 ml de trietanolamina.

Guardar en frasco con cuentagotas.

c) *Solución de Compleción III.**

disolver 0.85 g de Compleción III

en 50 ml de agua destilada

agregar 0.020 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (o 0.022 ml de solución saturada a 20°C)

y enrasar a 100 ml con agua destilada.**

Guardar en frasco con cuentagotas.

* El Negro Eriocromo T y el Compleción III calidad analítica pueden obtenerse en: José Silberberg, Cangallo 2523, Buenos Aires. Un Negro Eriocromo T calidad industrial puede obtenerse en: A. Bachman, Plaza Zabala 381, Montevideo. Un Negro Solocromo W DFA calidad industrial puede conseguirse en: Duperial, Avda. General Rondeau 2050, Montevideo.

** Las experiencias que figuran en este trabajo fueron realizadas con una solución de Compleción III que, además de lo indicado, contenía 0.10 g de NaOH. Posteriormente se encontró en la bibliografía (8) que esa solución era poco estable y en cambio la recomendada es la de mayor estabilidad.

Estandarización de la solución

La solución se valora según la técnica para dureza, utilizando 10 ml de solución de CaCl_2 cuya dureza equivale a 30°F , y se ajusta de modo que una gota equivalga a 1°F .

La solución de CaCl_2 se prepara así:

poner 0.3000 g de CaCO_3 en un matraz aforado de 1 litro, agregar 50 ml de agua destilada, y HCl concentrado, gota a gota, hasta disolución total; alcalinizar ligeramente al tornasol con NH_4OH y enrasar a 1 litro con agua destilada.

Los frascos y el tubo aforado pueden disponerse en equipo, ocupando éste un pequeño volumen y siendo fácilmente transportable.

V. ERRORES DEL METODO

- 1) Medición de volúmenes:
 - a) toma de agua; b) solución reguladora;
 - c) solución de indicador; d) solución de Complexón III.
- 2) Estabilidad de las soluciones.
- 3) Temperatura del agua.
- 4) Sensibilidad.
5. Interferencias.

1) a) Se utilizó un tubo cilíndrico con el enrase de 10 ml a 40 mm de la base. El aforado se hizo sin secar las paredes, tal como se hace la toma de agua. Un error de enrase, de 1 mm, que es bien apreciable, corresponde a un error relativo de 2,5 %, que es bastante bajo para este tipo de determinación.

b) y c) Las pequeñas variaciones de volumen de estas soluciones no afectan el resultado.

d) Caben aquí las consideraciones efectuadas en la sección III, punto 4. Si se siguen las recomendaciones dadas allí, este error debe ser pequeño.

2) La solución reguladora tiene una estabilidad casi ilimitada; la del indicador es de 7 meses; la concentración de la solución de Complexón III disminuye menos de 1 % en 4 meses. Si las soluciones se emplean dentro de los tiempos señalados no se origina error por esta causa.

3) La temperatura de las aguas del país está comprendida entre los límites dentro de los cuales no se produce error.

4) *Parte experimental.* — Para determinarla se preparó con agua de consumo de Montevideo una solución de 0.1 °F y otra de 1 °F. A 10 ml de cada una se le agregó una gota de solución reguladora y otra de indicador. El color de la primera solución era azul neto, no poniéndose en evidencia la dureza, y el de la segunda era rojo, apreciándose aquélla. Se preparó una escala con términos intermedios: 0.2, 0.3, 0.4, 0.5°F, y a cada uno se le agregó una gota de solución reguladora y otra de indicador. En la solución de 0.2°F se notaba, por observación detenida, un color azul con tinte rojizo que viró al azul neto al agregar una gota de solución de Compleción III. Las otras soluciones de la escala eran de color predominantemente rojo. Se deduce que la sensibilidad alcanzada en las condiciones de la técnica es de 0.2°F.

5) De los iones que interfieren, en las aguas del país, sólo el Fe y el Al alcanzan concentraciones de algunas partes por millón y no llegan al límite de interferencia, que es de 20 partes por millón. Los iones citados escapan a la determinación y el resultado obtenido es, por consiguiente, ligeramente inferior al valor real de dureza.

Conclusiones: Considerando lo antedicho, el error absoluto de la determinación puede oscilar cerca de 0.5 a 1°F según la dureza del agua.

Determinación experimental de la exactitud del método

a) Se preparó una escala con soluciones de CaCl_2 de dureza conocida y se determinó ésta por el método propuesto. Los resultados obtenidos fueron:

Valor experimental, en °F	Valor real, en °F
49	50
10	10
5	5
1	1

b) Se determinó la dureza del agua de consumo de Montevideo y de un agua de pozo por este método y por otro más exacto: el Ca^{++} precipitándolo como oxalato y valorando el precipitado por

permanganimetría y el Mg^{++} precipitándolo como $MgNH_4PO_4$ y pesándolo como $Mg_2P_2O_7$. Los resultados obtenidos fueron:

	Agua de consumo de Montevideo	Agua de pozo
Dureza por el método rápido ($^{\circ}F$) ...	7.5	33
Dureza por el método más exacto ($^{\circ}F$)	7.28	33.3

Los errores absolutos fueron 0.2 y $0.3^{\circ}F$, lo que confirma lo establecido anteriormente con respecto a sus valores.

VI. ALGUNOS VALORES DE DUREZA TOTAL DE AGUAS DEL PAIS

Se refieren a aguas de consumo público.⁽⁹⁾

La dureza varía según se trate de aguas de superficie o de profundidad. En las primeras los valores oscilan desde algunos $^{\circ}F$ hasta cerca de 15. Entre ellas está la de Montevideo, cuyo promedio de 147 determinaciones desde el 20-V-53 al 6-VII-55 es de $10.3^{\circ}F$, con límites de 18 y 4. Es un agua de moderadamente blanda a dura. También pertenece a las aguas superficiales la de la ciudad de Paysandú, con un promedio de 4.1 para 42 determinaciones efectuadas desde el 4-VI-53 al 18-VI-55 y con límites de 6 y 3. Es un agua blanda.

En las aguas de profundidad la dureza oscila entre 20 y $30^{\circ}F$, llegando con menor frecuencia a $40^{\circ}F$ y con excepciones límites como la de Guichón con $0.5^{\circ}F$ y la de un pozo de Atlántida con $160^{\circ}F$.

Agradecimiento. — El autor desea dejar constancia de su agradecimiento a la Q.I. Elena Lena por el material bibliográfico que puso a su disposición; a la Q.I. Albina S. de Carbonell por sus determinaciones de pH; al personal técnico del Laboratorio Central de O.S.E. por el suministro de los datos de dureza y pH de las aguas de consumo público del país.

RESUMEN

Se da un método semimicro rápido para determinar dureza en aguas.

El método tiene una exactitud de 0.5 a $1^{\circ}F$ y es más rápido que el método clásico del jabón. Solamente son suficientes 1-2 minutos para efectuar la determinación, cuyo costo es insignificante.

El método complexométrico de Schwarzenbach es adaptado por el autor de este trabajo, de manera que la dureza del agua expresada en grados franceses esté dada por el número de gotas de una solución standard utilizada en la determinación.

Se dan los fundamentos teóricos del método, así como detalles experimentales completos.

También se dan algunos valores de dureza de aguas del país.

Ochenta referencias.

BIBLIOGRAFIA

- (1) "The complexometric titration of alkaline earths and some other metals with Eriochromschwarz T". W. Biedermann and G. Schwarzenbach. *Chimia* 2, 56-9 (1948).
- (2) "Complexons. X. Alkaline earth complexes of o-o'-dihydroxy azo dyes". W. Biedermann and G. Schwarzenbach. *Helv. Chim. Acta* 31, 678-87 (1948).
- (3) "Colour Index", publicación de la "Society of Dyers and Colorists", de EE. UU.
- (4) "The Versenate titration for total hardness". H. Diehl, Ch. A. Goetz and Ch. C. Hach. *J. Am. Water W. Assoc.* 42, 40-8 (1950).
- (5) "Complexon", folleto editado por la fábrica Siegfried, de Zofingue, Suiza.
- (6) "A stable form of Eriochrome Black T indicator". J. D. Porter. *Chemist Analyst* 41, 33-5 (1952).
- (7) "Stable indicator solutions for the complexometric determination of total hardness in water". Eugene M. Diskant. *Anal. Chem.* 24, 1856-57 (1952).
- (8) "Total hardness in water". Ch. A. Goetz, T. C. Loomis and H. Diehl. *Anal. Chem.* 22, 798-9 (1950).
- (9) Datos suministrados por el Laboratorio Central de O.S.E.

OTROS ARTICULOS SOBRE EL TEMA

Extraídos del "Chemical Abstracts", abarcando desde 1946 inclusive hasta el número 11 del volumen 49 (10 de junio de 1955).

"Complexons. VI. New, simple titration methods for determining the hardness of water". G. Schwarzenbach, W. Biedermann, and F. Bangerter. *Helv. Chim. Acta* 29, 811-18 (1946).

"New methods for determining certain cations". G. Schwarzenbach. *Helv. Chim. Acta* 29, 1338 (1946).

"Complex ions. XII. Homologs of ethylenediaminetetraacetic acid and their alkaline earth complexes". G. Schwarzenbach and H. Ackermann. *Helv. Chim. Acta* 31, 1029-48 (1948).

"Metal-ion indicators. I. Murexide as an indicator for calcium and other metal ions. Complex formation and light absorption". G. Schwarzenbach and H. Gysling. *Helv. Chim. Acta* 32, 1314-25 (1949).

"Complex ions. XV, XVI, XVII. New derivatives of iminodiacetic acid and their alkaline earth complexes. Connection between acidity and complex formation". G. Schwarzenbach, H. Ackermann, and P. Ruckstuhl. *Helv. Chim. Acta* 32, 1175-86 (1949).

"New Versenate test for total water hardness eliminates false end points". F. R. McCrumb. *Power Generation* 53, N.º 12, 79, 102 (1949).

"New water-hardness test is faster and gives more accurate results". V. M.

Marcy. Power 94, N.º 1, 105, 108 (1950).

"New rapid method for determining total hardness of water". B. F. Willey and D. R. Senger. Southern Power and Ind. 48, N.º 4, 84-5 (1950).

"Rapid test for calcium hardness". V. M. Marcy. Power 94, N.º 6, 92, 93 (1950).

"Total-Hardness determination by direct colorimetric titration". J. D. Betz and C. A. Noll. J. Am. Water Works Assoc. 49-56 (1950).

"Rapid methods for total hardness in water" J. R. Rossum and Primo Villaruz. Water & Sewage Works 96, 391-2 (1949).

"How new water test determines calcium and magnesium separately". A. O. Walker and R. S. Robertson. Power Generation 54, N.º 1, 81-2 (1950).

"Analytical applications of complexones secuestrants. I. Titration of calcium and magnesium; determination of hardness in water". F. L. Hahn. Anal. Chim. Acta 4, 583-94 (1950).

"Further studies with the direct colorimetric hardness titration". J. D. Betz and C. A. Noll. J. Am. Water Works Assoc. 42, 749-54 (1950).

"New procedures for the calcium, magnesium, and total hardness of water". I. A. Heald, K. B. Coates, and J. E. Edwards. Ind. Chemist 26, 428-34 (1950).

"Determination of the calcium and magnesium hardness in water by direct colorimetric titration". J. Geoffrey Walker and V. Murtagh. Water and Water Eng. 55, 8-10 (1950).

"Determination of hardness in water by Schwarzenbach's method". Oskar Landgren. Svensk Farm. Tid 55, 497-509 (1951).

"Determination of hardness in water". Bo Ljunggren. Svenska Mejeritidn 43, 403-06 (1951).

"Determination of low (water) hardness". D. A. Savonovskii, T. B. Styunkel, and E. M. Vakimets. Izvest. Vsesoyuz, Teplotekh. Inst. im. Feliksa Dzherzhinskogo 21, N.º 2, 26 (1952).

"Titration method for metals with the aid of complexons". G. C. Krijn. Chem. Weekblad 48, 165-70 (1952).

"Determination of water hardness". H. Flaschka and H. Lackner. Fette u. Seifen 54, 26-8 (1952).

"The titrimetric determination of total hardness and lime hardness of water with ethylenediaminetetraacetate". R. Sijderius. Chem. Weekblad 48, 378-82 (1952).

"Some studies of the Schwarzenbach reagents as applied to alkaline earth and heavy metals". L. J. Azar and Joe Leon Browning. Proc. W. Va. Acad. Sci. 23, 61-3 (1951).

"Determination of hardness. A contribution on the titration of calcium and magnesium with complexing reagent, in sugar-house juices". F. Schneider and A. Emmerich. Zucker-Beihefte N.º 4, 53-6 (1951).

"Total hardness of water by the versenate method. Direct titration with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)". J. E. Houlihan. Analyst 77, 158-9 (1952).

"The determination of hardness in water, and the titration of lime in tower and cooking acids with Complexon". Fritz Neumann. Das Papier 6, 519-22 (1952).

"Behavior of some cations in determination of water hardness by method of complex formation". T. B. Styunkel, E. M. Vakimets, and D. A. Savinovskii. Zhur. Anal. Khim. 8, 163-7 (1953).

"Determination of water hardness by «organic complexes»". P. Lapucci. Riv. ital. igiene 12, 352-66 (1952).

"Determination of hardness of thin juice with complexon. II. Comparison with the gravimetric procedure, and investigation of interferences". Albert Emmerich. Zucker-Beih. N.º 1, 19-22 (1953).

"Determination of hardness of waters containing polyphosphates". Maxey Brooke and Marvin Holbrook. Chemist Analyst 41, 80-1 (1952).

"Significance of the formation of chelate complexes in analytical chemistry. I. Complexometric titrations". Endre Koros. Magyar Kém Lapja 8, 193-8 (1953).

"Volumetric determination of calcium and magnesium". R. L. Stephens. J. Pharm. and Pharmacol. 5, 709-14 (1953).

"Complexometric determination of calcium and magnesium in media which are very rich in chlorides (natural sea salt and brines)". Arthur de Sousa. *Anal. Chim. Acta* 9, 305-8 (1953).

"The estimation of calcium in water". A. G. Knight. *Chemistry & Industry* 1951, 1141.

"Determination of water hardness with versene". Giulio Buogo and Vito Scavo. *Boll. lab. chim. provinciali (Bologna)* 4, 50-4 (1953).

"The microdetermination of water hardness". H. Flaschka. *Melliand Textilber* 34, 1059-60 (1953).

"Determination of hardness in service water with a modern method". H. Serger. *Ind. Obst-u. Gemüse-Verwert.* 38, 202 (1953).

"The determination of the total hardness and calcium hardness of water by the Complexon method". H. Borsten and L. C. E. Kniphorst. *De Tex* 12, 479-81 (1953).

"The complexometric determination of the hardness formers of water". A. Smola and G. Hofbauer. *Mitt. chem. Forsch.-Inst. Wirtsch. Osterr.* 8, 12-17 (1954).

"Water analysis by complex-ion methods". G. Gad and Edelgard Fürstenau. *Gesundh. Ing.* 74, 199-201 (1953).

"The determination of total hardness in drinking water according to the Versenate method". Marie W. E. Evers and J. S. N. Cramer. *Chem. Weekblad* 50, 218-19 (1954).

"Purification and properties of disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid as a primary standard". W. J. Blaedel and H. T. Knight. *Anal. Chem.* 26, 741-3 (1954).

"Stoichiometry of titrations of metal ions with the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid using high frequency technique". W. J. Blaedel and H. T. Knight. *Anal. Chem.* 26, 743-6 (1954).

"A complexometric method for the determination of the hardness of water (for distilleries)". M. I. Shoinet and V. M. Kats. *Spirtovaya Prom.* 20, N.º 2, 18-19 (1954).

"Complexometric determination of calcium in the presence of strontium". Arturo Rio and Maria Todaro. *Ann. chim. (Rome)* 44, 139-46 (1954).

"Complexometry (Schwarzenbach method)". Güchi Muto and Yoshihiro Wada. *Japan Analyst* 3, 173-6 (1954). (*Nota: es una revisión del método, con 100 referencias.*)

"Determination of the hardness of water by the method of Schwarzenbach". Keihei Ueno. *Kagaku no Ryoiki (J. Japan Chem.)* 5, 481-5 (1951).

"Determination of total hardness by titration with complexon and Eriochrome Black indicator". A. Meyer. *Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer.* 1950, 167; *Chem. Zentr.* 1951, II, 286.

"Water-hardness testing by the Schwarzenbach complexing method". Berther Nietsch. *Gas, Wasser, Wärme* 8, 73-8 (1954).

"Determination of calcium and magnesium in mineral waters". M. Kobrová. *Chem. Listy* 48, 1255-7 (1954).

"A titrimetric hardness test with the di-sodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid". Wolfgang Christ and Joachim Kaeding. *Wasserwirtschaft Tech.* 4, 171-3 (1954).

"Complexons and their application in analysis". G. Alessandro, E. Mecarelli, and L. Novacic. *Boll. chim. farm.* 93, 319-32 (1954).

"The use of complexons in analytical chemistry". G. Bergshoeff. *Chem. Weekblad* 50, 581-9, 593-600 (1954).

"Volumetric determination of metals with the aid of complexing agents". Anders Ringbom. *Svensk Keim.-Tidskr.* 66, 159-72 (1954).

"Use of chelating agents as reagents in titrimetric analysis". A. E. Martell and Stanley Chabereck. *Anal. Chem.* 26, 1692-6 (1954).

"Elimination of large quantities of iron in complexometric titration". H. Flaschka and R. Püschel. *Z. Anal. Chem.* 143, 330-4 (1954).

"Complexometric titration in pharmaceutical analysis. V. Determination of magnesium". R. Pribil, et al. Ceskoslov farm. 2, 184-5 (1953).

"Determination of water hardness by a complexometric method". F. Huber and O. Schmied. Mitt. Versuchssta. Gärungsgewerbe 8, 128-9 (1954).

"Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as an analytical reagent to evaluate agricultural liming materials". Alfred T. Perkins, J. F. Merrill, and Joshua B. Ydleburg. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 37, 971-5 (1954).

"Some observations on the versenate method for calcium and magnesium in agricultural liming materials". W. M. Hoffmann and H. Shapiro. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 37, 966-71 (1954).

"A rapid method of determining calcium in magnesite". H. Flaschka and H. Jakobljevich. Radex Rundschau 1954, 83-6.

"Analytical applications of complexes". Francisco Bermejo Martínez. Inform. quím. anal. (Madrid) 8, 119-32 (1954).

"Direct ethylenediaminetetraacetic titration methods for magnesium and calcium". Charles W. Gehrke, Harold E. Affsprung, and Vung C. Lee. Anal. Chem. 26, 1944-8 (1954).

"Determination of hardness of water by the Schwarzenbach method". Ychiro Kato and Tsuneo Iwamura. J. Soc. Brewing (Japan) 48, 237-8 (1953).

"Rapid determination of calcium and magnesium in sea water". Arthur de Sousa. Anal. Chim. Acta 11, 221-4 (1954).

"Complexometric determination of calcium". Walter Nielsch. Glas-Email-Keramo-Tech. 6, N.º 3, 73-8 (1955).

"Determination of water hardness by means of Trilon B". O. V. Mityagina and V. D. Terent'eva. Gigiena i Sanit. 1955, N.º 1, 42-44.

"The Versenes", boletín técnico N.º 2 de la fábrica Bersworth Chemical Co., de Framingham, Massachusetts, EE. UU.

"Los métodos de titulación por los complejones", folleto editado por la fábrica Siegfried, de Zofingen, Suiza.