

343.3(04)

Universidad Nacional Autónoma de México

Escuela Nacional de Ciencias Químicas

Nuevo Método Titulométrico para la Determinación de la Dureza de las Aguas

Tesis

Que presenta

Enrique Limón Herrera

para su examen profesional

de

Químico



QUIMICA

México, D. F.

1940



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres
Sra. Juana H. de Limón,
St. Eduardo Limón,
con todo mi cariño y gratitud.

A mi Abuelita,
de su nieto que la adora.

A mis hermanos:
Margarita y Eduardo,
con gran cariño.

**Mi agradecimiento al
Dr. F. L. HAIN
quien sugirió el tema
y vigiló todo su desarrollo.
Un gran maestro y buen amigo.**

**A mis tíos:
Miguel y Anita.**

A mis primos.

**A mis compañeras.
A mis amigos y condiscípulos.**

A mis maestros.

A la memoria del Prof. Ing. Eduardo Paz.

mi reconocimiento.

*Al Ing. Eco. Díaz Lombardo
por sus sabias enseñanzas.*

Prólogo

En presente *Tratado*, tiene por objeto el ofrecer un nuevo método para la determinación de la dureza de las aguas. Este método ha sido inspirado en la idea de enriquecer los métodos analíticos con un procedimiento titulométrico que reúna las dos características de exactitud y rapidez.

Enrique Limón Herrera

INDICE

CAPITULOS:

- I.—DUREZA.
- II.—METODOS CONOCIDOS PARA DETERMINARLA.
- III.—EXPLICACION Y ESTUDIO DEL NUEVO METODO.
- IV.—METODO EXPERIMENTAL Y PREPARACION DE LOS REACTIVOS.
- V.—CONCLUSIONES.
- VI.—BIBLIOGRAFIA.

DUREZA.

- a).—Definición y explicación del término
- b).—Inconvenientes del uso de aguas duras en algunos casos.
- c).—Importancia de su determinación
- d).—Forma de expresarla
- e).—Dureza total.
- f).—Dureza temporal.
- g).—Dureza permanente.

a).—DEFINICION Y EXPLICACION DEL TERMINO.

Se llaman "aguas duras" aquellas que contienen disueltas cantidades apreciables de sales de Calcio y Magnesio. Estas están presentes como bicarbonatos, cloruros o sulfatos principalmente.

Se les llama "aguas duras" porque al ser tratadas con jabón, la sensación que dan al tacto es muy diferente del que dan las aguas suaves de calcio y magnesio, las que se sienten blandas. Esto se debe a que en las aguas duras el calcio y el magnesio reaccionan con los jabones ordinarios, solubles y alcalinos, para formar jabones insolubles que tienen como característica ser pegajosos, no dar espuma y formar nata en la superficie, por lo que los jabones solubles no forman espuma hasta que no se haya añadido una cantidad suficiente para precipitar todos los iones metálicos que producen la dureza.

Todas las anteriores explicaciones son necesarias ya que es muy común aplicar el termino "dureza" en el sentido popular para denominar cualquier tipo de agua que tenga sales disueltas.

b).—INCONVENIENTE DEL USO DE AGUAS DURAS

De lo expuesto se deduce lógicamente que las aguas duras producen inconvenientes en muchos o importantes usos industriales.

En el lavado precipitan el jabón que con eso se gasta sin producir el efecto deseado. Además los jabones insolubles produ-

cidos se depositan en la fibra de modo que luego en el blanqueo (hipoclorito o peróxido de hidrógeno), en el teñido y en otras operaciones análogas, existen partes a las que no penetran los reactivos, por lo cual no se produce un efecto parejo. Aún donde no hay precipitados de jabones alcalino-térreos, como el empleo de colores sintéticos tales como el violeta de metilo, verde malaquita, magenta y safranina, disueltos en aguas duras, se producen precipitados pesados y pesaderos. Este tipo de precipitados se ha en la fibra ocasionando un teñido desigual y un matiz pobre.

Hay otras muchas industrias químicas y no químicas que dependen en gran parte de sus procesos de la pureza de sus aguas y en especial de que no sean muy duras. Se pueden citar como ejemplos la industria del hielo, confitería, la de las bebidas emvasadas y tantas otras.

Por lo que toca al empleo de agua en las calderas, sabido es que las aguas duras forman incrustaciones perjudiciales.

c).—IMPORTANCIA DE SU DETERMINACION.

El análisis de la dureza del agua revela la calidad de la misma, e indica el tipo de tratamiento necesario, a la vez que sirve de guía en el control del proceso de purificación, y, como en algunos casos una agua industrial debe ablandarse antes de usarla, es evidente que el análisis de aguas, especialmente la determinación de la dureza, tiene una importancia técnica notable.

Por todo lo explicado anteriormente se ve la necesidad imperiosa de disponer de un método rápido y seguro para medir tanto la dureza como las variaciones de la misma en las aguas. Ninguno de los métodos conocidos y actualmente muy empleados cumple con los requerimientos de este tipo de determinación.

d).—FORMA DE EXPRESARLA.

Existen sobre esto muchas formas de expresarla, debido más que nada a su desarrollo en diferentes países.

Lógico, según su concepto actual, es expresarla en "miliequivalentes (mval) por litro" o "milimols (mmol) por litro", ya que existe equivalencia entre el calcio y el magnesio en sus diferentes sales. Debido a la casualidad de que el peso molecular del carbonato de calcio corresponde al valor de 100, 1 mmol/L es igual a 100mg/L, o sea 100 ppm de CaCO_3 . De modo que entre "mmol/L" o "epm" y "ppm" en " CaCO_3 ", existe por fortuna una relación numérica sencilla de 1:50:100.

Aclaratemos en que inglés "ppm" y "epm" significa "parte o equivalentes por millón", y que en inglés 1000 es Thousand diferente de millón, mientras que en español millón y mil empiezan con la misma letra.

También los llamadas "grados franceses" se expresan en "dureza calculable en CaCO_3 ", solo que en este caso el grado corresponde al número de mg de CaCO_3 contenidos en 100 ml de agua; de este modo 1° fr. es igual a 0.1 mmol/L. Las demás denominaciones se basan en la equivalencia "expresada en CaO " como el caso de los "grados alemanes" y en otras unidades de peso y de volumen.

Aquí se obtiene la tabla número 1.

TABLA DE CONVERSION PARA DUREZAS

EQUIVALENCIAS							
UNIDAD	Partes por Millón	Grains por Galón U.S.	Grados Clark	Grados Franceses	Grados Alemanes	Milimol/L.	Mval/L.
Partes por millón	1.0	0.058	0.07	0.10	0.056	0.01	0.02
Grains por Galón U.S.	17.1	1.000	1.29	1.71	0.956	0.171	0.342
Grados Clark	14.3	0.829	1.00	1.43	0.800	0.143	0.286
Grados Franceses	10.0	0.583	0.70	1.00	0.560	0.100	0.200
Grados Alemanes	17.9	1.044	1.24	1.78	1.000	0.178	0.256
Milimol/L.	100	5.830	7.00	10.00	5.600	1.000	2.00
Mval/L.	50	2.915	3.50	5.00	2.800	0.500	1.00

Indicaremos de una vez, que en el presente trabajo se emplea como unidad de dureza "milimols por litro" (mmol/L).

e).—DUREZA TOTAL.

En sus efectos técnicos indeseables, se diferencian aquellas sales cálcicas y magnésicas que en la evolución del agua se precipitan, o sean los bicarbonatos, de la otra clase de sales alcalino-térreas que se encuentran aún en las aguas hervidas. Por esta razón se subdivide la dureza total de una agua, que corresponde al contenido total en sales de calcio y magnesio en cualesquiera forma en Dureza temporal y dureza permanente.

f).—DUREZA TEMPORAL.

La dureza temporal es la debida a los bicarbonatos de calcio y magnesio y se llama así porque desaparece con la ebullición prolongada del agua. El bicarbonato de calcio soluble se transforma en carbonato insoluble según



El bicarbonato de magnesio se precipita en la ebullición bajo la forma de carbonato básico. Por eso, la dureza temporal se llama también "Dureza Carbonato". Desde luego que hasta en el agua que contiene solamente bicarbonatos, y después de la ebullición carbonatos de calcio y magnesio, existirá cierta dureza, que se debe a la solubilidad de estas dos substancias, pero esta será "dureza permanente". Es decir, que en el término "dureza temporal" o "dureza carbonato" debe entenderse "los bicarbonatos de calcio y magnesio precipitables por ebullición".

g).—DUREZA PERMANENTE.

La dureza permanente, lógicamente, es la suma de las sales de calcio y magnesio que se mantienen disueltas aún después de hervir el agua.

METODOS CONOCIDOS PARA DETERMINARLA

- a).—Empleo de solución de jabón
- b).—Precipitación con soluciones conocidas de hidróxido y carbonato de sodio y retitulación del exceso con ácido clorhídrico valorado.
- c).—Determinación del calcio y magnesio por los métodos generales.
- d).—Juicio crítico.

a).—EMPLEO DE SOLUCION DE JABON.

Método de Clark

Método de Blacher y Colaboradores.

Método del jabon e indicadores.

Método nefelométrico

Todos estos métodos se basan en la misma propiedad de las aguas duras ya expuesta, de que agregando a ellas una solución de un jabón alcalino, soluble, se precipitan los jabones alcalino-térreos insolubles, y sólo después de haber agregado una cantidad de jabón equivalente a la dureza puede mantenerse en la solución cierta cantidad de jabón disuelto.

Las diferentes variantes que se conocen de este procedimiento, se distinguen por el empleo de diferentes clases de jabón: "jabón de castilla" o palmitato de potasio, substancia seguramente mejor definida que la anterior. Otra diferencia radica en la forma de comprobar que la cantidad de jabón agregada haya pasado el valor de equivalencia.

Primero, se aprovecha la propiedad de los jabones alcalinos disueltos, de formar una espuma persistente "durante un tiempo determinado", por ejemplo cinco minutos, esto es debido a que hasta los jabones alcalino-térreos tienen una solubilidad, aunque limitada, y forman por lo tanto espumas poco consistentes y duraderas.

Segundo, se aprecia el punto final por el hecho de que la escasa solubilidad de los jabones alcalino-térreos no es suficiente para virar un indicador apropiado, y se fenolftaleína mientras que un pequeño exceso de jabón alcalino produce el viraje. Este método es algo más exacto y también algo más rápido, aunque después de cada adición se debe esperar algún tiempo hasta que se haya producido la precipitación o aglomeración del jabón alcalino terreo formado, especialmente en aguas que tengan dureza magnesiaca sensible, su ventaja es que en este último caso, dominando perfectamente bien la técnica del procedimiento se puede diferenciar con cierta aproximación la "dureza magnesiaca" y la "dureza cálcica".

Los métodos más conocidos en este grupo son los de Clark (jabón de cáñamo y punto final por la espuma) y el de Blacher y colaboradores (Fenolftaleína de potasio y punto final con indicadores), pero existen otros trabajos que introducen variaciones al procedimiento, todos ellos con el fin de mejorarlos en su comodidad y precisión sin que los diferentes autores hayan tenido éxito con ellas.

De modo que no hay objeto para mencionar las publicaciones pertenecientes a este grupo. Pero sí debe mencionarse una publicación recién aparecida.

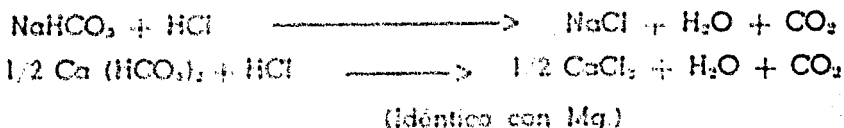
Janssen C and Spruit D. *Analytica Chimica Acta* (Elsevier Publishing Co. N. Y.—Amsterdam) Vol. 2, No. 4, p. 330 — 1948.

b).—METODO DE WARTHA-PFEIFFER

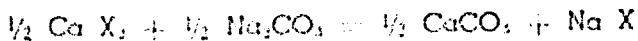
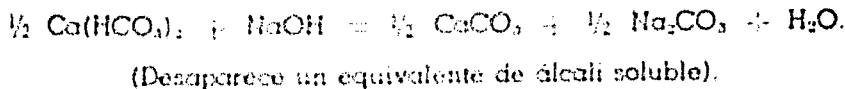
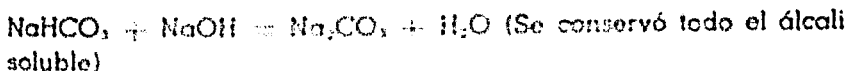
El método se basa en la determinación de la "alcalinidad total" del agua, dada la cantidad de ácido décano-normal consumido por 100 ml de agua, empleando la heliantina como indicador, valor que corresponde a los bicarbonatos, tanto alcalinos como alcalino-térreos, combinada con la determinación del poder neutralizante que tienen los bicarbonatos y demás sales cálcicas y magnesiacas sobre una mezcla de hidróxido y carbonato sódicos.

Basándonos en los conceptos antes desarrollados de las durezas temporal y permanente, una agua puede contener dureza (bicarbonatos alcalino-térreos) más bicarbonatos alcalinos, lo que corresponde a una agua cuya dureza es exclusivamente temporal. Si por otro lado una agua tiene dureza temporal y permanente, dicha agua contiene bicarbonatos y otras sales alcalino-térreas, mas no puede contener bicarbonatos alcalinos, ya que éstos reaccionan formando bicarbonatos alcalino-térreos que se precipitan con la ebullición. Por esta razón, si se determina la "alcalinidad total" de una agua, es decir, la suma de todos los bicarbonatos que contiene, y por otro lado la disminución de álcali titulable que produce esta agua en una mezcla de hidróxido y carbonato de sodio, se conoce tanto la dureza temporal como permanente del agua analizada.

Lo anterior se puede representar así:



El volumen de ácido gastado corresponde a la suma, en equivalentes, de todos los bicarbonatos



(Desaparece un equivalente de álcali soluble).

La pérdida en álcali soluble corresponde a la suma en equivalentes de todas las sales alcalino-térreas, ya sean bicarbonatos u otras. Se conoce luego:

Suma de bicarbonatos = V_1 (Titulación con ácido).

Suma de Ca y Mg = V_2 (Pérdida de alcalinidad).

I.—Si es V_1 mayor que V_2 :

V_2 = bicarbonatos alcalino-térreos o sea dureza temporal.

$V_1 - V_2$ = bicarbonatos alcalinos.

II.—Si es V_2 mayor que V_1 :

V_1 = bicarbonatos alcalino-térreos o sea dureza temporal.

$V_2 - V_1$ = sales alcalino-térreos fuera de los bicarbonatos,
o sea dureza permanente

c).—DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO POR LOS METODOS GENERALES

Rebasaría los fines de este estudio que tendo a ofrecer un método nuevo y práctico para la determinación de dureza de aguas, exponer en este lugar todos los métodos conocidos o solamente los más importantes que sirven para determinar calcio y magnesio el uno en presencia del otro. Conste también, que entre ellos hay procedimientos muy exactos y los que, puestos en manos de un químico experto permiten determinar la dureza de las aguas con un alto grado de precisión. Hay que aclarar sin embargo, que todos estos análisis necesitan por lo menos algunas horas de trabajo dando por lo tanto lugar a que estos métodos se eliminen en aquellos casos de análisis continuados y en serie que se necesitan en la mayoría de los casos de análisis de aguas.

d).—JUICIO CRITICO.

El método más viejo es el de Clark. Sus bases ya las hemos explicado anteriormente. No pocos son los autores que han criticado este método. Se han experimentado toda clase de variables que pueden influir en los resultados, como son: el pH del agua, clases de solución de jabón, la presencia de sales, la presencia de coloides, la presencia de sulfato de aluminio y la in-

fluencia de la temperatura. En ninguno de los casos el comportamiento del calcio y el magnesio es el mismo. Por esto, varios autores han propuesto algunas modificaciones, pero los inconvenientes no han desaparecido en su totalidad.

El método de Blacher, que es una modificación del de Clark, elimina muchas de las deficiencias del método como son: la formación de espuma para indicar el punto final y el uso de un jabón de composición dudosa. Sin embargo los errores persisten.

El método de Wartha-Pfeiffer es de un enorme empleo en la actualidad por tener menor número de variantes. Es posible que trabajando conforme a la técnica se llegue a determinar con precisión suficiente durezas de 0.5 ppm o mayores. En llegando a las ceramitas de este límite, ninguno de los procedimientos conocidos arroja resultados satisfactorios, especialmente las durezas pequeñas que son las que se determinan en los procedimientos de ablandamientos modernos. Por esta razón un grupo de investigadores encabezados por Janssen y Spruit se dedicaron a estudiar el método de Clark con solución jabonada de oleato de sodio, haciendo sus determinaciones nefelométricamente.

Sus experiencias las hicieron entre límites de dureza bastante amplios como son 0.5 a 39 ppm., usando soluciones puras de cloruro de calcio y magnesio a diferentes valores de pH y con soluciones conteniendo cloruro de sodio en cantidades variables, pudieron observar que el precipitado formado tiene una composición de $5 \text{ CaOI}_2 \cdot 2\text{NaOI}$ ó $5 \text{ CaOI}_2 \cdot 3\text{NaOI}$ e igual para el magnesio. Observaron también que el oleato de magnesio no precipita a grados de dureza menores de 3.2 ppm.

En fin, como resultado de estas muy importantes experiencias, se tiene que la determinación de la dureza por este método, al igual que todos los que emplean soluciones de jabón, para durezas menores de 0.5 ppm. de CaCO_3 se realiza con errores del 30% y mayores.

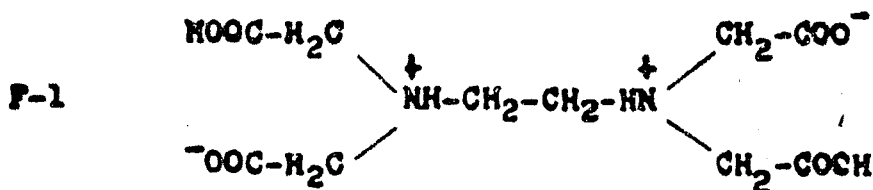
EXPLICACION Y ESTUDIO DEL NUEVO METODO.

- a).—Bases teóricas.
- b).—Complejo que forma el reactivo con calcio y magnesio.
- c).—Curva de neutralización.
- d).—Explicación del viraje.

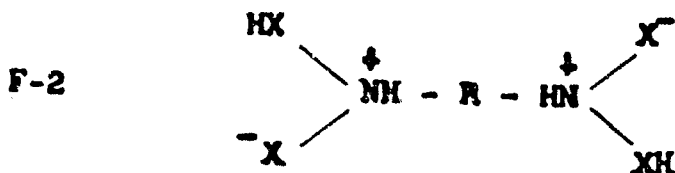
a).—BASES TEORICAS.

El nuevo procedimiento se basa en la propiedad extraordinaria que tiene el ácido bis-metilo-imino-diacético (etilen-diamino-tetra-acético) a saber, la de formar complejos sumamente estables con casi todos los metales divalentes y muy especialmente con los metales alcalino-térreos.

El ácido tiene la fórmula siguiente:



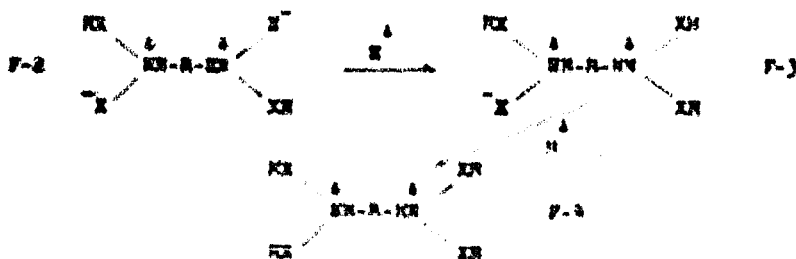
o bien esquemáticamente:



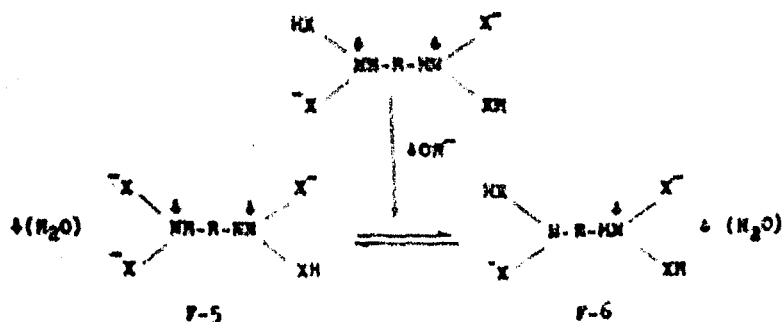
que resulta suprimiendo todo aquello que queda invariable con las modificaciones del pH cuya influencia estudiaremos en primer término.

En lo que concierne a la manera de escribirla, se ha tenido en cuenta que conforme a los conceptos actuales, los anfólitos no existen en forma de moléculas sino en la de iones que llevan a la vez carga positiva y negativa, llamados también iones herma-

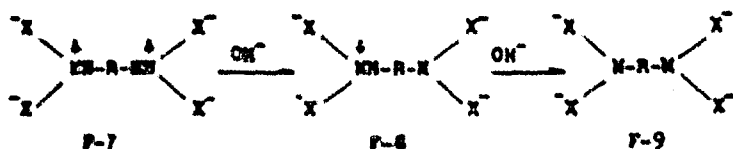
trófitas, y además que, debido a la repulsión electrostática que existe entre los puntos que llevan las dos cargas negativas, a saber los grupos carboxilo, estas deben encontrarse en la posición "trans". Se sobre entiende que, encontrándose tal sustancia en solución más ácida, tienen que combinarse iones hidrógeno con estos carboxilos negativamente cargados, de modo que se formarán necesariamente



Esta reacción aunque se la mencionó para completar la exposición, no interviene en las lecturas que nos ocupan, sino más bien lo que sucede teniendo el mismo ácido en solución más alcalina. Es evidente, que uno de los átomos hidrógeno móviles que contiene la fórmula va a combinarse con un ión OH, solo que en este caso hasta hoy día no sabemos por cierto si el ión que se forma corresponde a la fórmula 5 ó 6



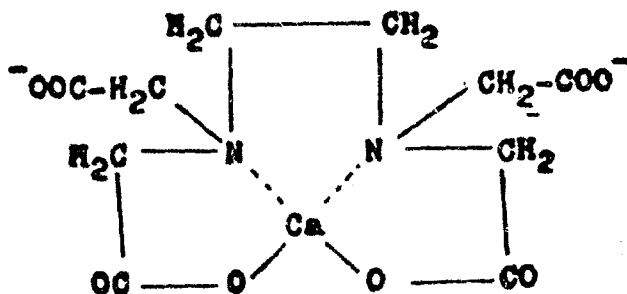
Probablemente haya tautomería, de modo que existan ambas formas en equilibrio. Veremos más adelante, que este paso no se nota en las curvas de neutralización del ácido, pero sí se nota el siguiente que corresponde a las fórmulas 7, 8 y 9



De la fórmula 7 pueden existir, desde luego, 3 formas tautómeras y de la fórmula 8 sólo 2 en equilibrio dentro de la solución.

b).—COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO REACTIVO CON CALCIO Y MAGNESIO

Lo que nos interesa fundamentalmente para nuestro problema es la formación de un complejo estable al combinarse uno de estos iones con un ión de metal divalente, v. g. el calcio. Se forma en este caso una sal cuya estabilidad enorme se explica probablemente porque en ella el calcio forma parte de tres núcleos pentagonales.



F-10

Este complejo corresponderá por lo tanto al tipo muy conocido de complejos internos o quelatos representado por el glicolato de cobre, estabilizado todavía más porque los dos átomos de nitrógeno que intervienen con sus valencias residuales se hayan ligados entre sí por un puente formado por los dos grupos metileno.

Sobre este asunto, últimamente han aparecido publicaciones muy interesantes, como la que a continuación citamos:

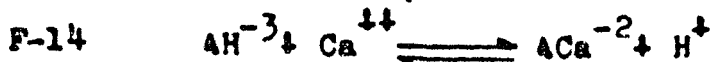
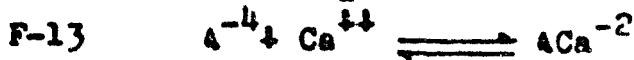
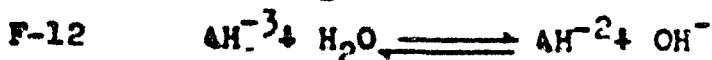
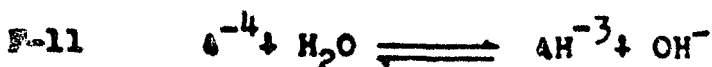
The Stability of Chelate Compounds M. Calvin, University of Calif., Berkeley, Calif.

c).—CURVA DE NEUTRALIZACION.

Sobre el ácido y las curvas de potencial que se observan en la neutralización sucesiva del ácido en ausencia o presencia de metales alcalino-térreos, existe ya un estudio detenido de: G. Schwarzenbach y H. Ackermann (1), cuyos resultados se han comprobado parcialmente, y por otra parte modificado y ampliado considerablemente por el presente estudio.

d).—EXPLICACION DEL VIRAJE.

Para los fines de este estudio ya no nos interesa la estructura estérica o la repartición de los centros de ionización en los iones que se forman, sino únicamente el equilibrio que existe entre los iones del ácido y los iones H^+ , OH^- y Ca^{++} , equilibrio que podemos representar por las siguientes fórmulas, en las que A^{-4} , AH^{-3} , AH_2^{-2} , representan los iones cuaternario, terciario y secundario del ácido estudiado.



Se deduce de esto que, las sales cuaternaria y terciaria del ácido libre (se habla aquí de "ácido libre" en contraposición al complejo cálcico o manganésico y no para diferenciarlo de sus sales alcalinas), al hidrolizarse forman soluciones alcalinas (Fórmulas 11 y 12) y efectivamente los valores del pH de dichas sales se hallan, según las observaciones de Schwarzenbach, plenamente

te confirmadas por nuestras mediciones a 10.5 y 7.5 respectivamente en soluciones aproximadamente 0.8 molares. Contrariamente a esto, la sal cuaternaria en presencia de metales alcalino-térreos debe formar un compuesto neutro (Fórmula 13) y la terciaria combinada con metales alcalino-térreos debe producir reacción ácida. (Fórmula 14).

Por lo tanto, si se agrega una solución alcalina que contenga una mezcla de sales sódicas, cuaternaria y terciaria, del ácido reactivo, a una agua que contiene sales cálcicas y magnesianas, debe desaparecer la alcalinidad de la solución del reactivo y establecerse en el agua titulada reacción ácida. Esto continúa hasta que se llegue al punto en el cual la cantidad de sales de reactivo equivalga estequiométricamente a la cantidad de iones alcalino-térreos en la solución titulada. Tan pronto como, pasado este punto, tengamos un pequeño exceso de reactivo, debe imponerse la reacción alcalina del reactivo en la solución titulada, de modo que este punto de equivalencia debe ser posible determinarlo por el viraje de un indicador apropiado.

METODO EXPERIMENTAL Y PREPARACION DE LOS REACTIVOS.

- a).—**Introducción.
- b).—**Curvas de titulación experimentales.
- c).—**Indicadores apropiados.
- d).—**Curvas de neutralización experimentales.
- e).—**Influencia de la concentración sobre el pH.
- f).—**Aplicaciones prácticas.
- g).—**Preparación de los reactivos.
- h).—**Técnica de la titulación.

a).—INTRODUCCION.

De esta deducción general se derivan los siguientes problemas cuya contestación forma el objeto de la parte experimental de este estudio.

1.—¿Cuál es el pH más propio del reactivo que se usa en esta titulación? O dicho de otro modo, ¿cuál es la relación más favorable entre sal terciaria y cuaternaria en la solución? Favorable quiere decir que el cambio en el pH en el punto final sea lo más brusco y amplio posible.

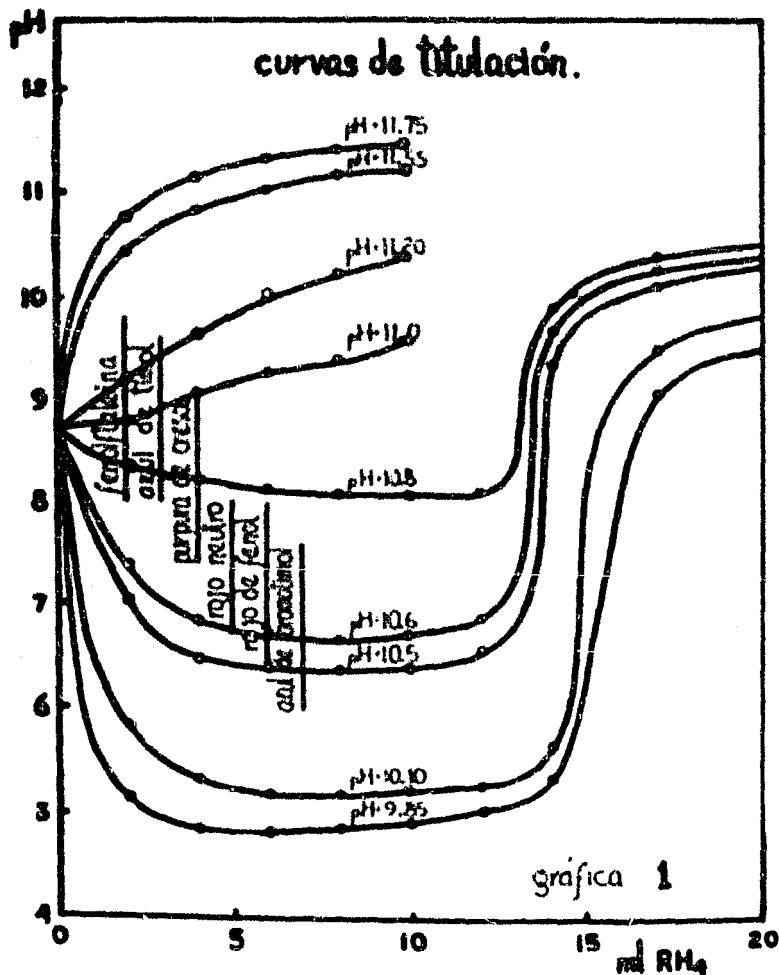
2.—¿En que zona se produce este cambio final del pH? Es decir ¿Cuál de los indicadores conocidos se presta mejor para observarlo?

3.—¿Cuál es la concentración más favorable de la solución reactivo de modo que se obtenga el viraje con una o unas pocas gotas que correspondan a una precisión de la determinación de acuerdo con las exigencias de la práctica?

b).—CURVAS DE TITULACION EXPERIMENTALES.

Para contestar estas preguntas se usó a título de "agua por analizar" una solución 0.044 molar en cloruro de calcio, aforada antes de titularla al pH de 8.7 con el fin de tener un punto de partida definido e invariable; este valor del pH se ha escogido porque, en el caso concreto de una titulación de una agua natural será preciso eliminar primero los carbonatos y el ácido carbónico desprendido de estos mediante titulación con

HCl 0.1 N y ebullición, de acuerdo con el procedimiento usual de la determinación de la "alcalinidad" del agua problema, después de lo cual es fácil retitular el agua acidulada con una solución diluida de hidróxido de sodio con lo que se llega al pH indicado.



Insistimos desde luego, en el hecho de que, una ligera variación de este punto de partida, tal como puede suceder en la men-

cionada retitulación, no influye en el resultado final del procedimiento, debido a que el agua, antes de empezar la titulación, no contiene componentes reguladores del pH, de modo que cantidades ínfimas de HCl o NaOH hacen cambiar fuertemente la reacción mientras que, en el fin de la titulación, el pH se determina por los amortiguadores potentes que el reactivo contiene.

A título de reactivo se usaron soluciones 0.16 molares en el ácido reactivo, pero diferentes en su grado de neutralización, es decir, sus valores de pH, las que se prepararon de la manera siguiente: 60 g. del ácido se disolvieron en 200 ml. de una solución de sosa 4.54 N resultando 255 ml de solución y de esta solución se tomaron 10 ml a los que se agregaron "n" ml de H²SO⁴ N/2 variando el valor de "n" entre 5 y 10, con lo cual se consiguieron soluciones cuyo pH variaba entre 11.75 a 9.85.

50 ml de la solución cálcica titulados con los reactivos sufrieron los cambios de pH indicados en la gráfica No. 1.

"n"	5	6	7	8	9	10	7.5	7.55	7.8
pH	11.75	11.55	11.20	10.5	10.1	9.85	11.0	10.8	10.6
0	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
1	10.3	9.85	9.0	7.85	6.60	5.70	8.75	8.45	8.0
2	10.8	10.4	9.2	7.0	5.75	5.00	8.75	8.35	7.40
3	11.0	10.7	9.5	6.65	5.50	4.95	8.95	8.30	7.0
4	11.15	10.8	9.6	6.5	5.35	4.85	9.05	8.20	6.85
5	11.25	10.9	9.8	6.45	5.25	4.80	9.15	8.20	6.80
6	11.30	11.00	10.0	6.45	5.20	4.85	9.25	8.15	6.75
7	11.35	11.10	10.1	6.40	5.20	4.85	9.30	8.10	6.70
8	11.40	11.15	10.2	6.40	5.20	4.85	9.35	8.10	6.70
9	11.45	11.15	10.3	6.40	5.20	4.90	9.45	8.10	6.70
10	11.50	11.20	10.4	6.45	5.25	4.95	9.55	8.10	6.75
11				6.50	5.30	5.00		8.10	6.80
12				6.60	5.30	5.05		8.10	6.90
13				6.80	5.40	5.15		8.35	7.25
14				9.40	5.65	5.35		9.90	9.65
15				9.85	8.20	6.35		10.20	10.00
16				10.00	9.25	8.30		10.30	10.15
17				10.10	9.50	9.10		10.40	10.25
18				10.20	9.65	9.30		10.45	10.30
19				10.25	9.75	9.45		10.50	10.35
20				10.30	9.80	9.50		10.50	10.40

Este tipo de curvas demuestra características sin paralelo en los fenómenos químicos hasta ahora conocidos, pero a pesar de esto, confirma y justifica lo que se ha expuesto en la introducción de este estudio.

Las tres primeras curvas (pH 11.75 a 11.70) corresponden al tipo que, según nuestros conceptos generales, debe esperarse al agregar una solución fuertemente alcalina a otra ligeramente alcalina (o neutra): el pH sube, primero rápidamente con las cantidades iniciales de reactivo, y luego las líneas se encorvan hacia la ordenada, y debe suponerse que incrementando las cantidades de reactivo deben llegar asintóticamente a los valores iniciales de cada uno de los reactivos.

Pero la cuarta curva, ya en su parte inicial, ofrece una anomalía muy marcada: el reactivo, mucho más alcalino que la solución titulada, no es capaz de elevar los valores del pH sino después de haber agregado dos mililitros del mismo, el pH primero se mantiene constante y luego sube mucho más lentamente de lo que era de esperarse.

La interpretación lógica de las curvas siguientes (pH 10.8 a 9.85) nos enseña que este fenómeno se debe a una compensación, completa primeramente y luego parcial de dos efectos contrarios el uno al otro.

En la curva siguiente (pH 10.8) y más pronunciadamente en las cuatro siguientes se nota claramente este segundo efecto que compensa la adición del reactivo alcalino y que pronto llega a una fuerza tal que, dos soluciones alcalinas, al mezclarlas, producen una solución fuertemente ácida. Se trata evidentemente de la reacción representada en la ecuación 14. Las cinco curvas, que corresponden a los valores del pH 10.8 a 9.85 en las soluciones de reactivo, contienen la contestación a las preguntas formuladas con los números 1 y 2 expuestas en la introducción de este capítulo: con un reactivo del pH inicial 10.8, si bien la variación final de pH es bastante brusca, dicha variación se extiende solamente sobre 1.5 unidades del pH (teniendo en cuenta el trecho de la curva que, con las dimensiones de la gráfica apa-

rece prácticamente rectilínea). Pasando a los valores iniciales de 10.6 y 10.5, el cambio final se amplía a dos y más de dos y media unidades sin que la inclinación de esta parte de la curva se haya incrementado, y con un pH inicial de 10.1, llegamos a un cambio final que abarca tres unidades, pero ya con una pérdida apreciable aunque no muy fuerte de su rapidez. Y por fin, en la última curva de pH 9.85 no se nota otra ganancia en la envergadura del cambio, pero sí un incremento apreciable de su lentitud. De lo cual se deduce que la reacción más favorable inicial del reactivo se hallará entre los valores de pH de 10.5 a 10.1.

En lo que concierne a la variación de la cantidad de reactivo que se gasta hasta llegar al viraje final, es decir a la variación de la relación estequiométrica que se establece entre el calcio titulado y el ácido contenido en el reactivo, se debe tener en cuenta que las reacciones formuladas en las ecuaciones 13 y 14 por su naturaleza deben ser reversibles, y la reacción 14 más completa que la reacción 13, de modo que, de reactivos más alcalinos deben gastarse menores cantidades que de reactivos menos alcalinos.

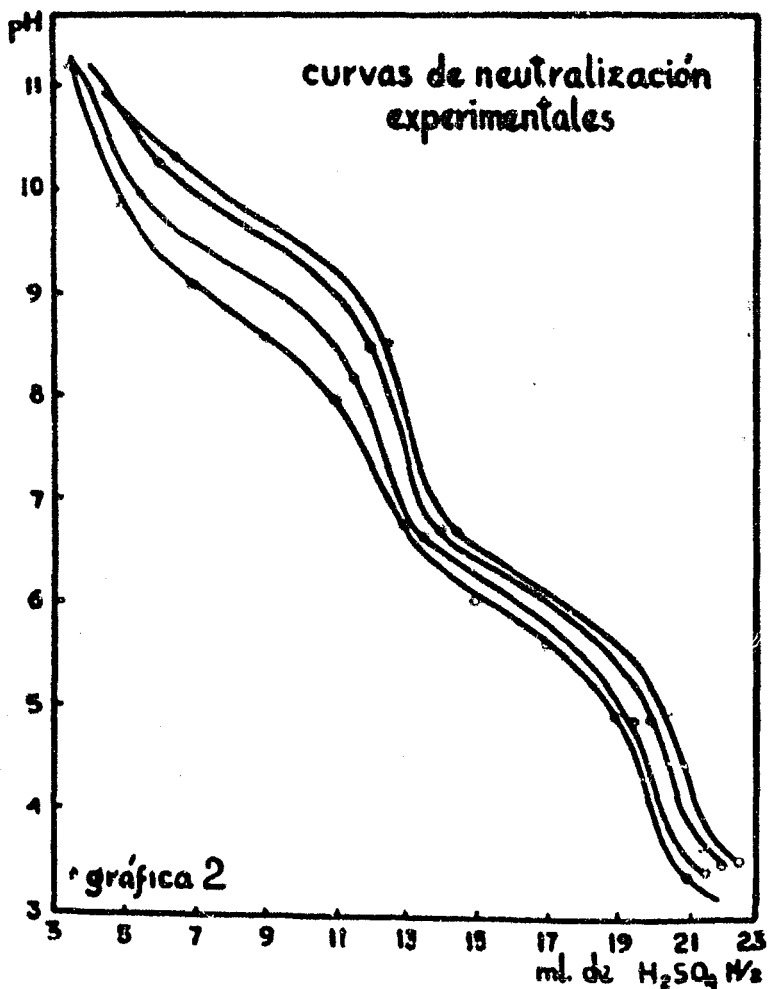
c).—INDICADORES APROPIADOS

Se deduce de lo anterior que, con una solución de un pH de 10.5 se consigue un cambio de pH en la solución titulada entre 7.3 y 9.3 con una cantidad muy pequeña de reactivo, de modo que usando para esta titulación un indicador cuyo centro de viraje se encuentre cerca del valor 8, v.g. "Púrpura de Cresol", debe observarse un viraje muy acentuado. En vez de este indicador individual, se puede usar venturosamente una mezcla de dos indicadores, combinados así que, el vire del primero termine cuando empieza el del segundo. El "Azul de Bromotimol" combinado con "Fenoltaleína" o el "Rojo de Fenol" con el "Azul de Timol" corresponden muy bien a este concepto.

d).—CURVAS DE NEUTRALIZACION EXPERIMENTALES.

Para saber a que mezcla de sales corresponden estos valores de pH del reactivo, se ha medido una cantidad conocida del ácido

bis-motilen-ímino-diacético, disuelto en cantidad en exceso y conocida de álcali, y retitulado con ácido sulfúrico medio normal. Como el ácido no se disuelve en agua, esta retitulación es el procedimiento indicado. Gráfica 2.



Ensayo: I.

Para este ensayo se tienen 60 g de ácido reactivo en 250 ml de NaOH. Corresponden 5 ml de la solución a 35.5 ml de H₂SO₄ N/2. Este dato se determinó por titulación previa del NaOH usado.

V	pH	ΔpH	V	pH	ΔpH	V	pH	ΔpH
0.0	11.35		13.0	6.75		23.5	2.90	
1.0	11.30	0.05	13.5	6.50	0.25	24.0	2.90	0.00
3.5	11.30	0.00	14.0	6.40	0.10	24.5	2.80	0.10
4.0	10.70	0.60	14.5	6.30	0.10	25.0	2.75	0.05
4.5	10.10	0.60	15.0	6.15	0.15	25.5	2.70	0.05
5.0	9.75	0.35	15.5	6.05	0.10	26.0	2.65	0.05
5.5	9.50	0.25	16.0	5.95	0.10	26.5	2.60	0.05
6.0	9.35	0.15	16.5	5.80	0.15	27.0	2.60	0.00
6.5	9.20	0.15	17.0	5.70	0.10	27.5	2.55	0.05
7.0	9.10	0.10	17.5	5.55	0.15	28.0	2.50	0.05
7.5	8.95	0.15	18.0	5.40	0.15	28.5	2.50	0.00
8.0	8.80	0.15	18.5	5.20	0.20	29.0	2.45	0.05
8.5	8.65	0.15	19.0	4.95	0.25	29.5	2.40	0.05
9.0	8.60	0.05	19.5	4.40	0.55	30.0	2.40	0.00
9.5	8.45	0.15	20.0	3.90	0.50	30.5	2.75	—
10.0	8.35	0.10	20.5	3.60	0.30	30.5	3.00	0.00
10.5	8.20	0.15	21.0	3.40	0.20	31.0	3.00	0.10
11.0	7.95	0.25	21.5	3.30	0.10	31.5	2.90	0.10
11.5	7.60	0.35	22.0	3.20	0.10	32.0	2.80	0.05
12.0	7.30	0.30	22.5	3.10	0.10	32.5	2.75	0.05
12.5	6.90	0.40	23.0	3.00	0.10	33.0	2.70	0.05
13.0	6.75	0.15	23.5	2.90	0.10	33.5	2.65	0.05

Ensayo No. 2.

Para este ensayo se tomaron también 5 ml de la solución de ácido reactivo en sosa y se diluyeron con 50 ml de agua destilada.

V	pH	Δ pH	V	pH	Δ pH	V	pH	Δ pH
0.0	11.60		10.0	8.70		18.0	5.35	
		0.00			0.25			0.25
1.0	11.60		10.5	8.45		18.5	5.10	
		0.10			0.25			0.25
2.0	11.50		11.0	8.20		19.0	4.85	
		0.10			0.60			0.55
2.5	11.40		11.5	7.60		19.5	4.30	
		0.15			0.50			0.50
3.0	11.25		12.0	7.10		20.0	3.80	
		0.25			0.30			0.20
3.5	11.00		12.5	6.80		20.5	3.60	
		0.50			0.15			0.15
4.0	10.50		13.0	6.65		21.0	3.45	
		0.35						
4.5	10.15		—	—		—	—	
		0.25						
5.0	9.90		—	—		—	—	
		0.15						
5.5	9.75							
		0.15						
6.0	9.60							
—	—							
—	—							

Ensayos Nos. 3 y 4.

No. 3 --Para este ensayo se tomaron 5 ml de la solución de ácido reactivo en rosa y se diluyeron con 125 ml de agua destilada.

No. 4 --Para este ensayo se tomaron 5 ml de la solución de ácido reactivo en rosa y se diluyeron con 250 ml de agua destilada.

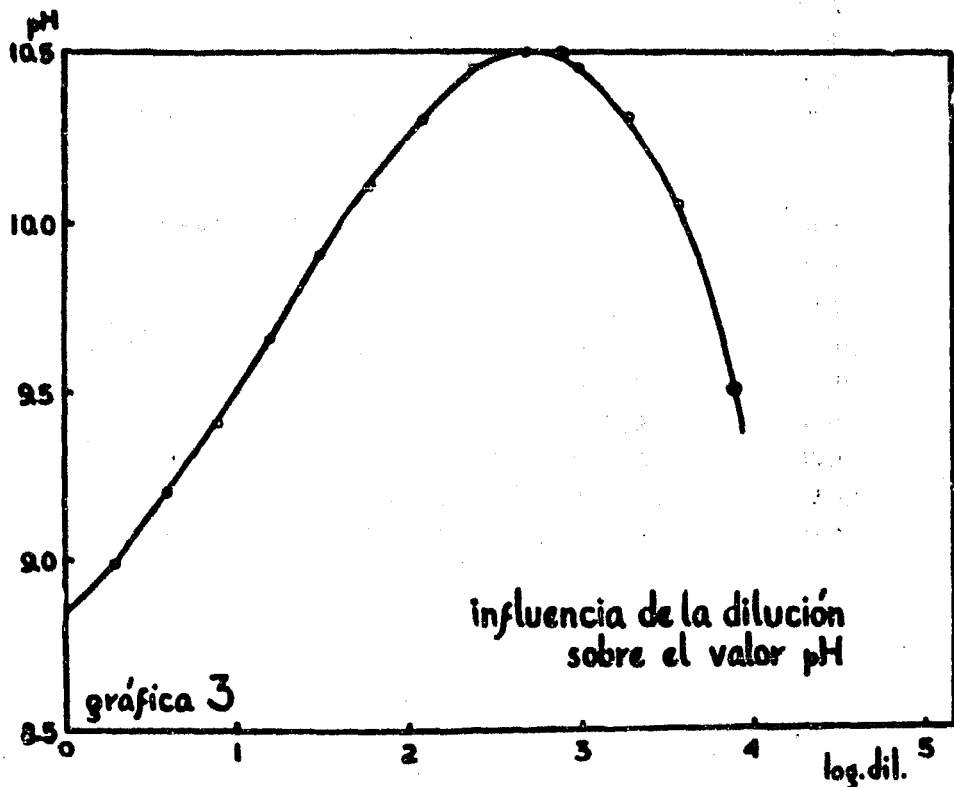
V	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0.0	11.40	---	11.50	---
3.0	10.90		11.20	
3.5	10.75	0.15	11.00	0.20
4.0	10.55	0.20	10.75	0.25
4.5	10.40	0.15	10.45	0.30
5.0	10.25	0.15	10.25	0.20
5.5	10.15	0.10	10.10	0.15
6.0	10.00	0.15	9.95	0.15
10.0	9.10		9.00	
10.5	8.80	0.30	8.80	0.20
11.0	8.50	0.30	8.50	0.30
11.5	7.85	0.65	7.90	0.60
12.0	7.30	0.55	7.25	0.65
12.5	6.85	0.45	6.90	0.35
13.0	6.75	0.10	6.70	0.20
18.0	5.50		5.50	
18.5	5.20	0.30	5.25	0.25
19.0	4.90	0.30	4.95	0.30
19.5	4.30	0.60	4.40	0.55
20.0	4.00	0.30	3.95	0.45
20.5	3.70	0.30	3.75	0.20
21.0	3.55	0.15	3.55	0.20

●)—INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION SOBRE EL pH.

Además era preciso estudiar la influencia que tiene sobre el pH la concentración de estas soluciones, y esto por la razón siguiente Schwarzenbach ha observado ya, que el ácido reactivo no solamente forma complejos con los metales alcalino-térreos, sino hasta cierto grado también con los mismos iones alcalinos. El lo comprobó agregando a las soluciones tituladas cloruro de sodio y de litio. Un método mucho más elegante todavía para demostrar el mismo efecto debe consistir en medir los valores del pH que tiene una solución equimolar de las sales cuaternaria y terciaria del ácido en diferentes concentraciones. Tal mezcla, tratándose de un ácido de comportamiento normal constituye una mezcla reguladora de eficiencia máxima de modo que su pH debe variar con la concentración, sólo dentro de los límites estrechos determinados por la variación de los coeficientes de actividad que es diferente para iones de diferentes cargas, es decir, sería mucho que el valor de pH variara en algunas décimas. Empero, en el caso de que en analogía al complejo cálcico estudiado existan complejos sódicos, ya sea de la fórmula $(ANa)^+$ o $(ANa)_2^+$ la gran concentración de iones sodio que existen en las soluciones, 3.5 mmol de sodio por cada mmol del ácido, deben producir el efecto de que, aunque se mantenga invariable la relación de las concentraciones analíticas de las sales cuaternaria y terciaria, en la solución concentrada deben existir menos iones cuaternarios libres porque una buena parte de estos iones se hallan ineficientes en la forma de complejo sódico.

Se deduce de esto que una solución concentrada de esta clase debe ser menos alcalina que una solución diluida de la misma composición, efecto muy sorprendente pero cuya existencia se ha comprobado en forma evidente por las mediciones reproducidas en la gráfica No. 3.

Variación del pH de una solución concentrada y alcalina de ácido reactivo con la dilución sistemática.



La gráfica se determinó según los valores que siguen:
 7.6 g RH4=25.8l mval se disuelven en 20 ml NaOH
 4.54N=90.8 mval.

pH	Concentración (mval/ml)	Dilución (ml/mval)	Log. dilución
8.95	25.8/20	20 ml/25.8	-1.8894
8.85	1.0/1.0	1.0/1.0	0.0000
9.00	0.5	2	0.3000
9.20	0.25	4	0.6000
9.40	0.125	8	0.9000
9.65	0.0625	16	1.2000
9.90	0.0312	32	1.5000
10.10	0.0156	64	1.8000
10.30	0(1)780	128	2.1000
10.45	0(1)390	256	2.4000
10.50	0(2)195	512	2.7000
10.45	0(3)975	1024	3.0000
10.30	0(3)487	2048	3.3100
10.05	0(3)243	4096	3.6100
9.50	0(3)121	8192	3.9100

De la solución con dilución 8 se hicieron "c" y "b", soluciones cuya concentración se da en seguida.

a	pH	Log. dil.
$b = \frac{a}{100} = 0.00125$	10.5	2.90
b		
$c = \frac{b}{10} = 0.000125$	9.5	3.90

Con colorante de timoltaleína y en el fotocolorímetro, usando filtro de color No. 59: a=13, b=81, c=16.

I).—APLICACIONES PRACTICAS.

Sentadas estas bases se procedió a los ensayos siguientes, cuyo desarrollo está de acuerdo con un método práctico tal como puede usarse en los análisis de aguas.

El reactivo que se usó en estas determinaciones se preparó según la técnica que explicaremos más tarde, teniendo 5.012 g. de ácido bis-metilén-imino-diacético en cerca de 52 ml de solución normal de hidróxido de sodio, es decir, lo necesario para disolverlo totalmente y lograr un pH de 10, alorando después al litro con agua destilada. Así la concentración de la solución será de 17 mval/L. ya que el peso de equivalencia del ácido es de 295.

NOTA.—El peso de equivalencia que obtuvimos por medio de cálculos, aprovechando los puntos de inflexión de las curvas de neutralización experimentales fué de 297.8. Por lo que se ve que la pureza del ácido no es del 100%.

La primera serie de ensayos que se anota en esta tesis fué hecha con soluciones acuosas de cloruro de calcio únicamente; llevadas al volumen de 100 ml con agua destilada.

No.	Sol. de CaCl ₂ ,	CaCl ₂ ,	CaCO ₃ ,	Acido reactivo
L-1	0.5 ml	5.45 mg	4.91 mg	3.2 ml
L-2	0.5 ml	5.45 mg	4.91 mg	3.2 ml
L-3	1.0 ml	10.90 mg	9.82 mg	6.4 ml
L-4	2.0 ml	21.80 mg	19.64 mg	12.7 ml
L-5	3.0 ml	32.70 mg	29.46 mg	18.9 ml

La segunda serie se hizo con soluciones acuosas de sulfato de magnesio completadas a 100 ml con agua destilada.

No.	Sol. MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄ ,	CaCO ₃ ,	Acido reactivo
J-1	0.5 ml	5.93 mg	5.41 mg	3.5 ml
J-2	0.5 ml	5.93 mg	5.41 mg	3.6 ml
J-3	1.0 ml	11.86 mg	10.82 mg	7.2 ml
J-4	2.0 ml	23.72 mg	21.64 mg	14.0 ml

Por tercera serie se hizo una mezcla de soluciones de calcio y magnesio que se completó también a 100 ml.

No.	Sol de CaCl ₂	CaCl ₂	CaCO ₃	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄	Acido React.
N-1	10 ml	109 mg	9.82 mg	20 ml	23.72 mg	20.65 ml
N-2	20 ml	218 mg	19.64 mg	10 ml	11.86 mg	19.9 ml

En cuarto lugar se prepararon soluciones con cantidades crecientes de calcio y decrecientes en magnesio.

No.	CaCl ₂	CaCO ₃	MgSO ₄	CaCO ₃	Acido reactivo.
P-1	5.45 mg	4.91 mg	29.65 mg	27.05 mg	21.20 ml
P-2	10.90 mg	9.82 mg	23.72 mg	21.64 mg	20.65 ml
P-3	16.35 mg	14.73 mg	17.79 mg	16.23 mg	20.20 ml
P-4	21.80 mg	19.64 mg	11.86 mg	10.82 mg	19.95 ml
P-5	27.25 mg	24.55 mg	5.93 mg	5.41 mg	19.60 ml

Con todas las determinaciones hechas se formó una tabla que nos indica la equivalencia de 1 ml ácido reactivo en mgs. de CaCO₃.

Ensayo:	No. — L	No. — J	No. — N	No. — P
1	1.53	1.55	1.52	1.51
2	1.53	1.50	1.53	1.52
3	1.53	1.50	—	1.53
4	1.54	1.54	—	1.53
5	1.56	—	—	1.53

A estos ensayos siguieron algunos de "aguas sintéticas", es decir, de aguas controladas tanto en su contenido de calcio y magnesio como en carbonatos y bicarbonatos. Los ensayos de alcalinidad no interhirieron en nada la dosificación de calcio y magnesio.

Por último, se trató de cuantear la "Dureza Cálctica" y la "Dureza Magnesiána" del agua problema. Para ello era necesario hacer dos determinaciones, una directa con el ácido reactivo que nos daría la "Dureza Total" y otra después de precipitar el calcio en forma de oxalato, con lo que tendríamos únicamente la "Dureza Magnesiána". Desgraciadamente los ensayos que se hicieron fueron un fracaso, debido más que nada a la mayor afinidad del calcio para formar el complejo, que por el ión oxálico. Es posible que con estudios posteriores se llegue a resolver este problema por personas interesadas en continuar estos estudios.

g).—PREPARACION DE LOS REACTIVOS.

Solución de ácido reactivo.

Solución de CaCl_2 .

Solución de MgSO_4 .

Solución de indicadores.

Solución de ácido reactivo.

8.0 g del ácido bis-metiler-imino-diacético se disuelven en 100 ml de solución normal de hidróxido de sodio, se diluyen a 500 ml, se ajusta su pH al valor 10.1 ± 0.1 y se afiora al litro con agua destilada.

Si se titulan 100 ml del agua problema, cada ml de esta solución corresponde aproximadamente a 2°fs de dureza.

Como el ácido se obtiene difícilmente en estado de pureza química absoluta, es difícil preparar una solución de la equivalencia exacta deseada, es decir, que un ml sea igual a 2°fs; por esta razón conviene controlar el valor de la solución preparada mediante una solución conocida de calcio (la preparación se indica más adelante) y ajustar el factor de la solución o diluirla proporcionalmente en el caso que resulte algo concentrada. En el caso contrario de que la primera solución resulte ligeramente diluida, el procedimiento más práctico para llegar a una solución de la concentración exactamente deseada, consiste en preparar otra solución algo más concentrada, valorarla y mezclar las dos en las proporciones indicadas por la ley de Raoult.

Solución de CaCl_2 .

Disolver 10 g de CaCO_3 en la cantidad necesaria de HCl (200 ml de solución normal) sobre "Baño de María" hasta que se disuelva totalmente y completar al volumen de 1 litro. Controlar el contenido evaporando en cinco ocasiones un volumen de 10 ml en crisol de loza pequeño y en "Baño de María", agregar al residuo un exceso de solución 1 a 1 de ácido aullúrico y evaporar hasta sequedad. Calentar con mucho cuidado en "Baño de Aire" y después a calor directo, pero sin llegar al rojo, todo esto con el objeto de desprender el exceso de SO_2 . Enfriar, pesar y calcular la concentración como CaSO_4 .

Solución de MgSO_4 .

Esta solución al igual que la de calcio debe de ser lo más exacto posible a una solución décimo molar. Esta solución es más fácil de preparar debido a la pureza del MgSO_4 .

Solución de Indicadores.

Como indicador para este trabajo es de recomendarse el empleo de una mezcla de "Azul de Bromotimol" y "Rojo de Fenol". La concentración recomendable de estos dos colorantes es de 0.1 g de cada uno de ellos en forma de sus sales sódicas y llevados a un volumen de 400 ml con agua destilada hervida.

b).—TECNICA DE LA TITULACION

Tomar 100 ml de agua natural, determinar su alcalinidad titulándola con solución de HCl 0.1 N e hirviendo al vire definitivo con indicador de "Rojo de Métilo" con el objeto de expulsar todo el CO_2 propio del agua y el de los bicarbonatos. Alcalinizarla con solución de hidróxido de sodio 0.05 N hasta el color azul del indicador (mezcla de "Azul de Bromotimol" y "Rojo de Fenol"). Una vez conseguida esta alcalinidad inicial, se procede a determinar su dureza con la solución previamente preparada del ácido bis-metilen-imino-diacético. Se observará que con las primeras adi-

ciones de reactivo el color azul del agua problema desaparece volviéndose de color amarillo. En este tono de color se mantiene hasta llegar a las cercanías del fin de la determinación, en ese punto la solución toma un color verde y después el color azul. Es necesario esperar un poco para ver la persistencia del color, ya que el agua que contiene cantidades apreciables de magnesio origina un punto final falso.

— v —

CONCLUSIONES

Una solución que contiene las sales terciaria y cuaternaria del ácido bis-metilen-amino-diácético es un reactivo ideal para determinar por métodos volumétricos el contenido de sales de calcio y de magnesio, y por lo mismo aplicable en la determinación de la dureza de las aguas.

El reactivo, pese a que su reacción es fuertemente alcalina, al ser agregado a una solución cálcica o magnesiana produce en ésta un descenso del pH llegando hasta valores de 6 aproximadamente. El pH se mantiene a continuación invariable con la adición de mayores cantidades de reactivo y por último sube rápidamente hasta valores de pH comprendidos entre 8 y 10.

La subida del pH se produce con adiciones tan pequeñas de reactivo que es fácil encontrar el punto final de ésta titulación usando los indicadores colorantes conocidos.

Se ha comprobado que las cantidades de reactivo que se gastan en este procedimiento hasta llegar al vire del indicador son rigurosamente proporcionales a las cantidades de calcio y magnesio contenidas en las soluciones tituladas, y que el calcio y magnesio se substituyen conforme a sus pesos de equivalencia.

Anexo a este trabajo queda una fórmula para preparar un reactivo cuyo valor volumétrico titulando 100 ml de agua problema es de 0.5 ml de reactivo para cada grado de dureza francés (0.1 mmol/L de calcio o magnesio).

—VI—

BIBLIOGRAFIA

- Am. Publ. Health Ass. and Am. Water Works Ass., "**Standard methods of Water analysis**", 1925.
- Am. Publ. Health Ass., "**Standard Methods for Examination of Water and Sewage**". 8th Ed. 1936.
- Association of Official Agricultural Chemists "**Methods of Analysis**" 6th Ed. 1950-51. 1945.
- Boutron-Boudet, in Berl. Lunge: Chem. Techn. Untersuchungs-
methoden, II (1932) 174
- Brown, K. W. and Villaruz, P. A., J. Am. Water Works Ass., 30
(1938) 1021.
- Bruhns, C. Chem. Ztg., 53 (1929) 469.
- Calvin, M. and Melchior, N. C. "**Stability of Chelate Compounds**"
Journal of the American Chemical Society. Vol. 70, p. 3270-76
(1948).
- Clark, Th., Chem. Gazette, 5 (1847), 100.
- Dorsey, N. E. "**Properties of Water**". 1939.
- Ellms, J. W. "**Water Purification**". McGraw-Hill Book Co., N. Y.
1928.
- Feigl, F. "**Specific and Special Reactions**". Elsevier Publ. Co. N. Y.
I, 34-44, 1940.
- Gilman, H. "**Organic Chemistry**". John Wiley & Sons. II-1868-83.
1944.
- Glasston, S. "**The Elements of Physical Chemistry**". D. Van Mos-
trand Co. N. Y. p. 435. 1946.
- Janssen, C. and Spruit, D. Determination of Low degrees of Hard-
ness in Water using a Soap Solution according to Clark.
Analytica Chimica. Acta. Vol. 2. No. 4. p. 330-357. 1948.

- Kelthoff, I. M. and Lantinen, H. A. "**The Determination of pH. Electrometric Titrations**". 2th. ed. John Wiley and Sons, N. Y., 1941.
- Kelthoff, I. M. and Farnham, N. H. "**Potenciometric Titrations**". 2th Ed John Wiley and Sons, N. Y. 1939
- Kelthoff & Sandell "**textbook of Quantitative Inorganic Analysis**". Macmillan Co. N. Y. 1947
- Lemarchands, M. and Le Viet, Khoc. Ann. Chim. Anal. Appl. 17 (1935) 5
- Mason, W. P. "**Examination of Water**". 5th. ed. 1931
- Müller, E. "**Electrometrische (Potentiometrische) Massanalyse**". 5 Auflage. Theodor Steinkopff, Dresden, 1932
- Olson, "**Benefits and Savings from Softened Water**". J. Am Water Works Assoc., 31, 609-611 (1939)
- Parr, S. W. "**Examination of Fuel, Gas and Water**". 4th Ed. 1932.
- Riegel, E. R. "**Industrial Chemistry**". 4th Ed. Reinhold Publ. Co. N. Y. p. 231-231. 1942.
- Roger's "**Manual of Industrial Chemistry**". 5th. Ed. D. Van Nostrand Co. N. Y. Vol. I. 194-234. 1947
- Scott, W. W. "**Standard Methods of Chemical Analysis**". 5th. Ed. Vol. 2. 2305. 1939
- Shroye, R. N. "**The Chemical Process Industries**". McGraw Hill Book Co. N. Y., 44-62. 1945
- Snell, D. F. and Bollen, M. F. "**Commercial Methods of Analysis**". McGraw Hill Co. 234-36. 1944
- Solvay Technical and Engineering Service "**Water Analysis**". 3th. Ed. Bull. No. 1., 1947
- Treadwell & Hall "**Analytical Chemistry**". Ninth Ed. John Wiley & Sons, N. Y. Vol. II., 1942
- Whitmore, F. C. "**Organic Chemistry**". D. Van Nostrand Co. p. 429-31, 440-443, 1941