

U. IBERICA
A C T A S A L M A N T I C E N S I A
I V S S V S E N A T V S V N I V E R S I T A T I S E D I T A

ACTAS

DE LA PRIMERA REUNION PLENARIA DEL
INSTITUTO DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA
DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS



Ciencias
Tomo V

SALAMANCA

1962

SUELOS YESOSOS. I. DETERMINACION DE YESO

por

JOSÉ M.^a ALBAREDA HERRERA, VALENTÍN HERNANDO FERNÁNDEZ y GONZALO
BILBAO AGEJAS

INTRODUCCION

La valoración del yeso se efectúa habitualmente por determinación de alguno de sus iones. Cuando se trata de analizar el contenido de este compuesto en los extractos de suelos, los valores obtenidos pueden estar afectados por un gran error, por lo que se hace necesario determinar tanto el anión como el catión constituyentes, para tener una garantía mayor. Pero incluso así, como veremos más adelante, no hay seguridad absoluta por varias causas.

C. T. Hirst y J. E. Greaves²⁷ hacen, en 1922, un resumen de los métodos utilizados para la determinación de sulfatos desde el año 1862 hasta dicha fecha. Numerosos han sido los propuestos para la valoración de este ión; pero sin embargo, han sido muy pocos los que se han ocupado concretamente de la determinación de yeso. Algunos van muy bien en casos determinados, pero cuando se aplican a otras sustancias, o en otras condiciones, su exactitud disminuye. Otros son largos y complejos, e implican el consumo de una considerable cantidad de tiempo.

Los métodos en aquella época se clasificaban, principalmente, en gravimétricos y volumétricos.

El gravimétrico se basa en la pequeña solubilidad del sulfato bórico. Los diferentes factores que afectan esta valoración, se ponen de manifiesto en los trabajos originales que se citan en la publicación de Hirst y Greaves. Como el error en la determinación de sulfatos por el método gravimétrico del sulfato bórico puede llegar a ser muy considerable, y se consume además mucho tiempo, se han propuesto numerosos procedimientos volumétricos; pero en general, estos carecen de la exactitud de aquellos. En esta línea se recogen las modalidades de valoración preconizadas por Mohr, Clemn, Bohling, Augur y Gabillon, Grossman, Rivett, Marboutin y Moulinie, Telle, Andrews, Holligr, Komarowsky, Ruys, North, Wildenstein y Repiton, Vaubel, Müller, Müller y Durkes, Treadwell y Hall.

Hirst y Greaves²⁷ han efectuado un estudio comparativo experimental de los procedimientos gravimétricos y volumétricos basados en la utilización del cromato.

H. Willard y H. Furman⁵⁹, determinan el SO_3 en los sulfatos solubles, disolviendo éstos, en agua o en ácido clorhídrico diluido. Después los precipitan al estado de sulfato bórico mediante la adición lenta de cloruro bórico a la solución caliente, ligeramente ácida. Estos mismos autores indican que una forma de determinar el calcio es precipitándole al estado de oxalato.

I. M. Kolthoff y E. B. Sandell³⁵, estudian también detenidamente estas dos determinaciones y señalan las condiciones apropiadas para efectuarlas. Igualmente se considera, en la valoración del ión sulfato, el clorhidrato de bencidina. Treadwell⁵⁵, describe también estos métodos de valoración de sulfatos y la permanganimetría del oxalato.

E. G. Mahin y R. H. Carr³⁸, determinan el azufre total del suelo por fusión con carbonato sódico, precipitación con ión bario y gravimetría del sulfato bórico formado. H. Frey²⁴, en 1952, al referirse a la determinación gravimétrica del ión sulfato, bajo la forma de sulfato bórico, indica que, ésta, da buenos resultados cuando se observan las precauciones usuales, son utilizados filtros Schleicher Schüll de banda azul y se eliminan los iones que interfieren por medio de cambiadores de iones.

En 1953, Fischer y Rhinehammer²¹ efectuaron un estudio para la determinación, por medio del microscopio ordinario y electrónico, del influjo de varios factores sobre la forma y tamaño de las partículas del sulfato bórico precipitado. Treadwell⁵⁵, en su tratado de Q. Analítica, menciona la determinación del calcio en forma de sulfato, indicando sus peculiaridades más interesantes.

Kolthoff³⁵, al referirse a la gravimetría del sulfato cálcico dice, que éste no se descompone fácilmente por calentamiento, y que la descomposición del sulfato en óxido de cal y anhídrido sulfúrico, parece comenzar a 1.200° ; pero si hay presentes sustancias extrañas puede iniciarse mucho antes. También Charlot y Bezier¹⁰, al hablar de la valoración del calcio, hacen referencia a la gravimetría del sulfato cálcico.

C. Duval¹⁶, y sus colaboradores¹⁷, estudian la termogravimetría del sulfato cálcico. Consideran en primer lugar la curva del sulfato cálcico precipitado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la que se comprueba la pérdida de 1,5 moléculas de agua hasta 70° . De 70° a 80° se observa un pequeño tramo horizontal, que corresponde rigurosamente al hemihidrato. La última media molécula de agua desaparece entre 82° y 105° . Sigue después un tramo horizontal entre 105° y 890° , que corresponde al sulfato anhidro. La curva correspondiente al yeso puro, no presenta el tramo horizontal correspondiente al semihidrato. Sobre esta curva, se observa que el agua de cristalización se elimina a partir de los 63° ; la pérdida correspondiente a 1 1/2 moléculas de agua se señala exactamente a 107° . Finalmente señala, que a 190° , el yeso está completamente deshidratado.

En 1951 J. Imre³⁰ propone un método gravimétrico para la determinación de yeso en suelos y otros materiales. La técnica descrita se basa en la pre-

cipitación de aquel compuesto en un extracto acuoso de suelo, por un volumen igual de acetona. El $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contenido, se calcula del peso del precipitado después de secarlo durante treinta minutos a una temperatura de 60-63°. Este procedimiento también puede usarse para efectuar determinaciones rápidas en el campo.

P. W. West y L. Granatelli¹⁷, en 1952, describen un método para la determinación microscópica de diversos iones inorgánicos. La mencionada determinación está basada en la fusión de las sales con 8-quinolinol, sobre un microscopio de "hot stage". Diferentes iones, entre ellos calcio y sulfato, pueden identificarse estudiando su color y morfología y ciertas propiedades ópticas de las sales de adición y quelatos así formados.

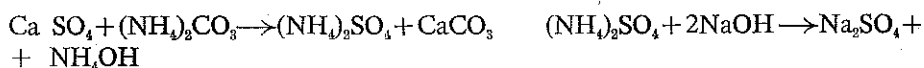
En los "Official Methods of Analysis of The Association of Official Agricultural Chemists"¹⁸, se describen los métodos utilizados por dicha Asociación para la determinación de sales totales, sulfatos y calcio en suelos, aguas, fertilizantes, plantas y frutos. En general, las sales totales se determinan, evaporando a sequedad; el residuo disuelto puede servir para la determinación de cloruros y carbonatos alcalinos; y los sulfatos se hallan después por diferencia. Cuando hay mucho yeso, se toma otra vez muestra de disolución, se insolubiliza con alcohol y se deseca después el precipitado después de filtrar y lavar. En la valoración de sulfatos puede seguirse la gravimetría del sulfato bórico, y para calcio se emplea la valoración con oxalato amónico.

E. C. Cantino⁸, en 1946, ofrece una técnica para la determinación de sulfatos en aguas naturales y en extractos de suelos. En resumen puede decirse que se trata de un método empírico rápido, en el que se utiliza la precipitación del ión aludido por medio de una disolución de cromato bórico.

En el año 1938, A. N. Puri y A. C. Asghar¹⁷, proponen un método sencillo para la determinación de los sulfatos totales de suelos y aguas de riego. Estiman útil el empleo del método volumétrico basado en la reacción $\text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. El éxito del método depende de la elección de indicador, siendo el más apropiado para dicha valoración la timoftaleína. Las sales de calcio pueden interferir estas valoraciones, y cualquiera de ellas que esté presente debe separarse por medio de carbonato amónico, por lo que el método debe sufrir una modificación basada en las reacciones siguientes: $\text{CaR}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{R}$ $\text{NH}_4\text{R} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaR}$.

Después que se ha efectuado esta separación de las sales de calcio, los sulfatos se determinan en el filtrado de acuerdo con la técnica descrita primeramente. La precipitación de carbonato cálcico con carbonato amónico, indica Curtman¹⁴, se efectúa formando primero un precipitado amorfo, que calentado se vuelve gradualmente cristalino.

En 1950, Hoon, Jain y Bhatnagar²⁸, publican un trabajo en el que dan a conocer un método para determinar, aproximadamente, el contenido de yeso en suelos basado en las reacciones:



El suelo se agita con solución de carbonato amónico medio normal, durante dos horas. El sulfato amónico formado se separa del carbonato cálcico por filtración. A una parte alícuota de este filtrado se le añade un volumen conocido de solución de hidróxido sódico valorada, y el conjunto se evapora a sequedad. El residuo se disuelve totalmente y se valora con un ácido titulado. El método va bien para suelos con pH menor que 9,0. Se indica también, que cuando los suelos tienen un pH superior a esta cifra, se puede reducir hasta 8,5-9,0, triturando la suspensión de suelo con un ácido, y determinando después el yeso por la forma ordinaria. De todos modos se hace resaltar, que suelos con pH mayor que 9,0, no tiene ninguna importancia desde el punto de vista de su contenido en yeso.

En 1948, Ogg, Willits y Cooper⁴³, describen una técnica muy interesante, para la determinación de pequeñas cantidades de sulfatos solubles. Emplean solución de cloruro bórico valorada y como indicadores rodizonato dipotásico o tetrahidroquinona.

Munger, Nippler e Ingols⁴¹, en 1950, estudian las técnicas introducidas por Schwarzenbach y proponen un método volumétrico para la determinación del ión sulfato, utilizando soluciones de ión bario y de sal disódica de tetraacetato de etilendiamina (versenato).

Milner⁴⁰, 1952, determina sulfatos con la ayuda de un oscilador de alta frecuencia, utilizando la valoración con cloruro bórico, conductimétricamente o con tetrahidroquinona como indicador. Esta valoración se usa solamente con soluciones que contengan muy pocas décimas de miligramo de sulfatos.

La determinación volumétrica del ión sulfato, según el método de Schwarzenbach, fue estudiada por Keihel Ueno³⁸, en 1952, para efectuar análisis rápidos, usando un líquido de coagulación viscoso.

En 1919, Hibbard²⁶, estudia el método propuesto por Baiziers y Dubin para la determinación volumétrica del ión sulfato, basado en la oxidación del sulfato de bencidina con permanganato potásico, de forma tal, que resulta rápido y seguro. Christie y Martín³², en 1917, determinan pequeñas cantidades de sulfatos solubles en agua de los suelos, por valoración del sulfato de bencidina precipitado, con permanganato potásico.

En 1951, Fischer y Wei Kuan Chen²², proponen un método para determinar pequeñas cantidades de sulfatos, por medio de una solución valorada de clorhidrato de bencidina. Con ayuda del microscopio electrónico, Fischer y Spragne²⁰, encuentran que, la precipitación incompleta del sulfato de bencidina en presencia de iones extraños, se debe, al menos en parte, a impedirse la formación y crecimiento de los cristales de forma correcta.

Belcher y Gibbons², en 1953, estudian cinco compuestos de coordinación que forman sulfatos insolubles, para la precipitación del ión sulfato. De los compuestos ensayados el que fue mejor, es el cloruro dihidroxocobáltico-

octamino. En el mismo año, Belcher, Nutten y Stephen⁵, dan las características de varias bencidinas sustituidas empleadas en análisis, en especial para la precipitación de sulfatos. Las solubilidades de los compuestos resultantes al sustituir en el 4 —sustituyente— 4-aminobifenil, son muy diferentes según sea el sustituyente que se sitúe en la molécula. Belcher, Kapel y Nutten³, en 1953, recomiendan el empleo del 4,4' diaminotolano, para la determinación de sulfatos, en lugar de la bencidina. Belcher, Kapel y Nutten⁴, en 1953, estudian diferentes factores que influyen sobre la solubilidad de los sulfatos de las aminas. Los sulfatos citados son poco solubles si los dos núcleos aromáticos pueden tener una configuración coplanaria y colineal, y han comprobado que el sulfato de 4,4' diaminotolano es menos soluble que el de la bencidina.

Vian⁶, en 1947, propone una aplicación de la conductimetría para la determinación de la riqueza en SO₃ del yeso.

Johnson y Nishita³² publican en 1952, un trabajo acerca de la determinación de azufre, tanto en aguas de riego como en suelos y en los materiales constituyentes de las plantas mediante una microvaloración. Para efectuar la determinación del azufre total y el que se halla como sulfato, preconizan un método en el que el sulfato se digiere a 115° con una mezcla reductora compuesta por ácido iodhídrico, ácido fórmico y fósforo rojo. El ácido sulfhídrico que se forma se determina espectrofotométricamente.

Frey²³, en 1952, describe igualmente un nuevo método fotométrico para la determinación de trazas. El anión sulfato se valora con ayuda de un colorímetro fotoeléctrico, por medio de cloruro bórico, hasta la obtención de turbidez máxima. Una microdeterminación fotonefelométrica es descrita en 1953, por Toennies y Bakay³⁴, que permite una precisión del 1 % en muestras que contengan 3 γ de azufre. El método puede aplicarse a concentraciones de ión sulfato desde 0,01 a 100 p.p.m. Para obtener suspensiones de sulfato bórico reproducibles y estables utilizan el sistema CH₃—CH₂OH/CH₃—CHOH—CH₂—O—CH₂—CHOH—CH₂/H₂O.

En 1950, Chesnin y Yien¹¹, aplican la determinación turbidimétrica a los sulfatos asimilables. La técnica en resumen, se reduce a extraer los sulfatos, con solución Morgan, precipitar con cloruro bórico, efectuar la suspensión por medio de goma de acacia y la lectura con un colorímetro fotoeléctrico. En 1952, Frey²⁴ indica un procedimiento para valorar el ión sulfato con una solución de cloruro bórico hasta el máximo de intensidad de turbidez, con ayuda de un colorímetro fotoeléctrico.

En 1951, Hortou y Thomason²⁹ desarrollan y discuten un método para la determinación polarográfica de sulfatos del orden del microgramo. Está basado en la reducción del ión sulfato o sulfhídrico, el cual se precipita como sulfuro de cadmio. Ohlweiler⁴⁴ en 1953, estudia el sistema SO₄⁼—Pb⁺⁺/SO₄Pb para su utilización en la determinación polarográfica indirecta de sulfatos. Esta determinación ha dado resultados plenamente satisfactorios.

Welcher⁵⁸, recopila los usos de la acetona en química analítica, mencionán-

dose en las determinaciones de los sulfatos, y también en la extracción y determinación del azufre. Simon y Schoellenberger⁵⁰, ya indicaban en 1925 que la acetona podía emplearse para la extracción de azufre de los suelos.

Bower y Huss⁷, del U. S. Department of Agriculture, propusieron en el año 1948, un método rápido para la determinación de yeso en suelos. Con él trata de soslayarse los inconvenientes de los procedimientos clásicos en el análisis del contenido de dicho compuesto en suelos. Propugnan en consecuencia determinarlo después de haberlo separado de las restantes sales del extracto suelo-agua. Esta separación se basa en la pequeña solubilidad del yeso en una solución acuosa de acetona. Según Reitemeier⁴⁸ ha demostrado, hay tres factores, aparte de la disolución del yeso, que pueden influir en las cantidades extraídas de calcio y sulfato. Son: a) solución de calcio de fuentes distintas al yeso, por ejemplo, carbonato cálcico; b) reacciones de cambio en las que el calcio soluble reemplaza a otros cationes tales como sodio y magnesio; y c) solución de sulfatos de fuentes ajenas al yeso. Por tanto, y a la vista de estos errores señalados en la extracción del yeso de los suelos por agua, el método que ellos propugnan se considera muy satisfactorio.

Tamés Alarcón⁵² (1948), propone un método rápido semicuantitativo, para la determinación de las características yesosas de los suelos. Para ello precipita el yeso por medio de oxalato amónico y después mide la magnitud del precipitado por medio de un cuadro de transparencias. El mismo Tamés⁵¹, tiene una marcha analítica para la determinación de sales solubles, sulfatos cálcico y sulfatos muy solubles (Na y Mg), en suelos, cuyo detalle omitimos por brevedad.

Puri⁴⁶ da una marcha para determinar el calcio existente en un suelo, que en esencia consiste en lavarle con alcohol y determinar en el filtrado el cloruro cálcico y sales alcalinas. En el suelo lavado tras una agitación con carbonato bórico, halla la suma de calcio que queda. En este mismo suelo, determina sin agitación, con carbonato, el calcio anteriormente citado menos la parte correspondiente al sulfato.

En la Circular n.º 707 (1944), titulada "Suelos Salinos", editada por el Departamento de Agricultura de los EE. UU.³⁶, se indica el procedimiento empleado para la investigación de la salinidad, consistente en el uso de un puente portable de Wheatstone.

Magistad, Reitemeier y Wilcox³⁷, en 1945, efectúan un resumen sobre la determinación de sales solubles en suelos e indican que el procedimiento que ellos emplean es el basado en la medida de la conductividad. Llamán la atención sobre la importancia del contenido de humedad e indican, que en suelos yesosos, la cantidad de iones calcio y sulfato se incrementa con sucesivas adiciones de agua. En 1946, Reitemeier y Wilcox⁴⁹, hacen un estudio de la concentración de la solución del suelo basada en la medida de la conductividad eléctrica de los suelos saturados.

Piper⁴⁵, considera la determinación de las sales solubles en agua, utilizando métodos gravimétricos y de medida de conductividad. Advierte que

cuando hay presente sulfato cálcico será difícil alcanzar una solución completa con la suspensión 1:5.

Thorne y Peterson⁵³, recomiendan que la valoración de la toxicidad de la sal en los suelos se efectúe por medición de la conductividad de los extractos.

Feigl¹⁹ da un procedimiento para identificar sulfato cálcico, tanto bajo la forma de yeso como en la de anhidrita, mediante la formación de sulfato básico de mercurio, y también mediante la reacción entre el sulfato cálcico y el ión plomo. Una distinción entre el yeso y la anhidrita está basada en el agua de cristalización que lleva el primero, la cual se desprende al calentarlo, bien seco, en un tubo de ensayo. Otra diferenciación se fundamenta en las diferentes solubilidades de estos productos Charlot⁹, Curtman¹⁴ y otros autores estudian la solubilidad del yeso. La solubilidad del sulfato cálcico en agua según el "Handbook of Chemistry and Physics"²⁵, es la siguiente:

CaSO ₄	1,759.10 ⁻¹	1,298.10 ⁻¹	2,091.10 ⁻¹	2,097.10 ⁻¹	2,047.10 ⁻¹	1,974.10 ⁻¹	1,619.10 ⁻¹
Temp.	0°	10°	30°	50°	60°	70°	100°

Expresando el número de gramos de sustancia disuelta anhidra en 100 grs. de agua a la temperatura indicada. En la "Agenda del Químico"⁶, encontramos para el yeso:

Solubilidad en gramos por 100 ml. de agua.

Agua fría	Agua caliente	Alcohol, ácidos, etc.,
0,241 0°	0,222 100°	Soluble en ácidos, Na ₂ S ₂ O ₃ , Sales de amonio, glicerina.

En 1932, Coles y Morrison¹³, informan de la cantidad de sulfatos extraída de cuatro suelos ácidos por repetidos calentamientos y extracciones con agua.

Eaton y Sokoloff¹⁸, al ocuparse en 1935 de la cuestión referente al sodio absorbido en los suelos y a los factores que la afectan, principalmente la relación suelo-agua, señalan que, tanto el sulfato cálcico como el carbonato cálcico, tienen un papel destacado en el cambio de cationes sodio por calcio cuando la relación se incrementa. También sugieren que la adsorción de sulfato puede explicar los aumentos que de este ión se encuentran, cuando la dilución aumenta.

En 1938, Kelley²⁴, se ocupa del efecto de la dilución, sobre las bases solubles en agua y las de cambio en suelos alcalinos. Mattson y Wiklander³⁹, 1940, al efectuar un estudio sobre los coloides del suelo, encuentran que la adsorción del sulfato decrecía con el aumento de pH. Reitemeier⁴⁸, publica en 1946 un trabajo sobre el efecto del contenido de humedad sobre los iones disueltos y de cambio, de los suelos de las regiones áridas. Las concentraciones de los distintos iones en una solución de esta clase no varían generalmente de manera inversa con el contenido de humedad.

ANALISIS DEL YESO

Preparación de la muestra y del extracto para el análisis

Para preparar la muestra de forma conveniente es necesario desecar el suelo al aire, durante un período de tiempo apropiado, y pasarle después por una malla de 2mm. para eliminar toda clase de piedras, gravas y arenas gruesas.

No se puede desecar la muestra a temperatura elevada, a 105°, por ejemplo, porque se corre el riesgo, de que el yeso pierda agua parcialmente, variando por consiguiente su solubilidad, ya que según hemos visto, la sal dihidratada es mucho más soluble que las que tienen menos cantidad de agua en su molécula.

En cuanto a disolvente, hemos elegido el agua, por parecernos más apropiado aprovechar la solubilidad de la sal en dicho líquido, que efectuar disgregaciones con carbonato sódico, u otras sustancias, o emplear disolventes ácidos o de otro tipo. El yeso es poco soluble en agua, por lo que hay que tener gran cuidado en la elección de la dilución adecuada para que todo el yeso de la muestra pase a la solución. Cuando el sulfato cálcico esté bajo la forma de anhidrita, habrá que tener en cuenta la curva de solubilidad en función de la temperatura. En algunos trabajos se indica que la relación suelo agua 1:5, corrientemente es la adecuada para la disolución de este compuesto. Sin embargo, en los suelos españoles que hemos estudiado, es preciso utilizar relaciones en las que se sobrepasa con mucho, la cifra aludida.

En los suelos de naturaleza yesosa, aparte de que sea conveniente en cada caso particular cerciorarse, dos horas parece ser un tiempo adecuado para obtener la disolución total de la muestra. Pero con menos tiempo, no hay seguridad de lograr la mencionada disolución. Los extractos de este tipo de suelo dan filtrados claros, salvo casos excepcionales. Los filtrados deben utilizarse pronto, teniendo en cuenta que pueden sufrir transformaciones de índole microbiana.

Una vez vistos estos antecedentes, se precisa seleccionar y experimentar los métodos más interesantes para la determinación de yeso y sulfatos en general, para elegir el que reúna las condiciones más idóneas para los fines perseguidos. A este efecto realizamos un breve trabajo previo¹, en el que encontramos las líneas generales fundamentales que nos habían de servir para el desarrollo de éste, corregir anomalías, y finalmente para adoptar el procedimiento que hubiéramos de seguir a lo largo de las experiencias efectuadas con los suelos yesosos.

MÉTODOS EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS

Como ya hemos visto anteriormente son numerosos los métodos propuestos para la determinación de sulfatos, pero sin embargo, han sido pocos

los que se han ocupado concretamente de la valoración de yeso. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los métodos pueden clasificarse en tres grandes grupos: gravimétricos, volumétricos y fisicoquímicos o instrumentales, a los que pueden añadirse los rápidos o aproximados.

Los métodos gravimétricos están basados, como es sabido, en la precipitación y pequeña solubilidad del sulfato bórico. Una variante que viene utilizándose hace algún tiempo, tiene como fundamento la insolubilización y pesada del sulfato cálcico. El agente empleado para esta insolubilización es la propanona.

Los procedimientos volumétricos pueden subdividirse, según el producto que emplean en la precipitación inicial, en tres grupos. Los que usan una sal de bario, los que emplean un carbonato y los basados en la formación del sulfato de bencidina. Hay numerosas variantes de los dos primeros, y múltiples trabajos en relación con la mejora del último, para obtener resultados más precisos.

Entre los métodos instrumentales están los polarográficos, turbidimétricos, colorimétricos, conductimétricos, y los de conductividad. Estos últimos también emplean acetona para extraer el yeso, pudiendo después cómodamente preparar la solución para la medida de dicha magnitud.

Los métodos aproximados pueden servir en el campo, para hacer una rápida apreciación de la cantidad de yeso presente en el suelo; o en el laboratorio, siguiendo técnicas análogas a la de Morgan, para determinar semicuantitativamente el sulfato cálcico. En ambos casos puede emplearse perfectamente la extracción con acetona.

La evolución de estos métodos ya ha sido indicada. La mayoría de ellos fueron propuestos para sulfatos alcalinos. Solamente un corto número de procedimientos se han empleado para suelos yesosos.

DETERMINACIÓN DE YESO

De todos los procedimientos seguidos para esta determinación, y que anteriormente han sido mencionados, hemos elegido un corto número de ellos para ensayarlos y confrontarlos entre sí, adaptándolos para nuestros fines, cuando los propios no eran exactamente estos. Las gravimetrías basadas en la precipitación y pesada del sulfato bórico y sulfato cálcico, así como la permanganimetría subsiguiente a la precipitación del calcio como oxalato amónico, ha servido para compulsar el grado de precisión de los restantes métodos empleados.

Dos clases de soluciones han sido utilizadas en esta parte previa. Una formada por disolución de yeso puro y otra preparada por la agitación de un suelo yesoso, de características determinadas, con una cantidad de agua apropiada.

Método para la valoración de yeso en suelos basado en la precipitación

y gravimetría del sulfato bórico.—Hemos utilizado la técnica descrita por Kolthoff⁶⁵, efectuando la precipitación, lavado, calcinación y pesada, en las condiciones que aconseja este autor.

Método para la valoración de yeso en suelos fundado en la precipitación con oxalato amónico.—Igualmente hemos empleado el procedimiento descrito por el mismo autor. La precipitación del oxalato cálcico, el lavado y disolución del mismo, así como la posterior valoración con permanganato, se efectúan de acuerdo con las recomendaciones prescritas.

Método para la determinación del contenido aproximado de yeso en suelos.—Ya hemos descrito el método indicado por Hoon y sus colaboradores²⁸, basado en la precipitación del calcio del yeso bajo la forma de carbonato cálcico por medio de carbonato amónico. Nosotros hemos preparado el extracto suelo-agua correspondiente, hemos filtrado y tomado partes alicuotas de esta solución. Las hemos calentado hasta casi ebullición, y entonces hemos efectuado la precipitación preconizada con $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$ N/2. El precipitado de carbonato cálcico se separa por filtración, lavando cuidadosamente con agua fría. A la totalidad del filtrado, o a una parte del mismo, se añade un volumen conocido de solución de NaOH y el conjunto se evapora a sequedad calentando a baño maría. Se obtiene un residuo formado por Na_2SO_4 y el exceso de NaOH, que se disuelve con agua caliente, y se filtra a continuación, lavando igualmente con agua caliente dos o tres veces. Entonces el exceso de NaOH que queda se titula con ácido clorhídrico, deduciéndose del contenido de álcali libre, el porcentaje en yeso del suelo.

Método conductimétrico para la determinación de yeso en suelos.—Como ya hemos dicho anteriormente, este método fue propuesto por Bower y Huss⁷, y está basado en la determinación conductimétrica del yeso después de haberle separado de las restantes sales que componen el extracto acuoso del suelo. Se consigue la separación mencionada por medio de acetona, puesto que el yeso es muy poco soluble en una solución acuosa de dicho reactivo. Hemos introducido algunas innovaciones en el mismo, con lo que el método queda de la forma siguiente, conservando su línea general primitiva. Para las medidas de conductibilidades específicas hemos empleado el puente G M 4242 Philips, células de inmersión tipo 4221 Philips y un termómetro que aprecie bien 0,2° C.

Procedimiento.—Se pesa un número exacto de gramos de suelo secado al aire, que previamente se ha pasado por malla de 2mm., en frascos de 200 cc. y se añade un volumen de agua destilada suficiente para disolver el yeso presente, o sea como se indicó con carácter general al principio; se tapa el frasco y se agita. En el trabajo original de Bower y Huss⁷ se indicaba que la agitación podía hacerse a mano, moviendo los frascos 6 veces con 15 minutos de intervalo, o bien por medio de un agitador mecánico durante media hora. Para nuestros suelos, especialmente los aragoneses, hemos necesitado que la agitación llegase a dos horas, para conseguir alcanzar el

equilibrio de disolución del yeso, y hemos empleado diluciones bastante mayores que las utilizadas por estos autores, ya que estos suelos son muy ricos en el constituyente a que nos estamos refiriendo.

A continuación se filtra el extracto a través del papel de porosidad media. Una parte alícuota del extracto filtrado se coloca en un tubo de centrifugación de 50 ml. de capacidad. Se añade igual volumen de acetona y se mezcla bien la totalidad del contenido. Prácticamente, es mucho mejor, poner en el tubo primeramente la acetona, y sobre ella se vierte el extracto de suelo, con lo que ni siquiera hay que agitar para que se precipite el sulfato cálcico. Se deja reposar hasta que el precipitado floccule, lo cual sucede a los 5 ó 10 minutos. Esta operación se facilita y abrevia si los tubos se introducen en un baño de agua caliente, sin sobrepasar los 60°. Se centrifuga a 3.000 r.p.m. durante 2-3 minutos, velocidad y tiempo suficientes para que el sulfato cálcico extraído se adhiera fuertemente a la pared del tubo. Se decanta el líquido que sobrenada y se invierte el tubo para secarle sobre papel de filtro durante 5 minutos. El precipitado se dispersa y la pared se lava con unos mls. de acetona (la mitad de los utilizados anteriormente). De nuevo se centrifuga como antes, se decanta el líquido que sobrenada, se invierten los tubos y se secan sobre papel de filtro durante 5 minutos. Se añaden 40 mls. de agua destilada al tubo, se tapa y se agita hasta que el precipitado se disuelva totalmente, o bien se disuelve el precipitado con un agitador de vidrio provisto de contera de goma.

Una vez dispuestos los tubos, se mide la conductibilidad de la solución inmediatamente para evitar los efectos de la evaporación y la fermentación microbiana, empleando el puente GM 4242 y la célula de inmersión correspondiente, que previamente ha sido perfectamente lavada con agua destilada y secada, repitiéndose esta operación cada vez que haya que efectuarse una medición.

Como el aparato que utilizamos no tiene ningún dispositivo para introducir la corrección necesaria por temperatura, es preciso utilizar un factor con tal fin, equivalente a un 2 %, por grado centígrado, en la conductividad leída. Una fórmula apropiada viene dada por $C_{25} = C_t [1 + 0,02(25 - t)]$, siendo C_{25} la conductividad a 25° C, C_t la conductividad a la temperatura a que se hace la medición, y t la temperatura en grados centígrados. La concentración del CaSO_4 se determina por medio de los datos consignados en International Critical Tables³¹. Mediante dichos datos se puede construir una gráfica para medida de la concentración de CaSO_4 en m.e./l. Del valor obtenido así, se puede pasar mediante la fórmula apropiada, a los m.e. de CaSO_4 en parte alícuota, y de éste, a los m.e. de CaSO_4 en 100 gramos de suelo.

Método gravimétrico rápido para la determinación de yeso en suelos.— Está basado en la técnica descrita por Imre³⁰, según la cual, el yeso del extracto acuoso de suelo se precipita por un volumen de acetona igual al del extracto medido. El precipitado formado al agregar la acetona, se centrifuga,

escurre, y a continuación se deseca durante 30 minutos a 60-63°. El contenido de sal hidratada se calcula del peso del precipitado obtenido. Nosotros hemos efectuado una dispersión de la sal después de la primera centrifugación dejando escurrir el tubo sobre papel de filtro durante unos minutos. Al igual que en el método de conductividad, la dispersión la hemos efectuado, con un volumen de acetona mitad del total contenido en el tubo anteriormente. Con ello se consigue en primer lugar, librar completamente de agua el precipitado, que, si no, es difícil quede completamente limpio de inclusiones, y en segundo, suprimir la acción de este agua sobre las paredes y el fondo, que como hemos dicho, en ocasiones arrastra alguna partícula de precipitado a lo largo de las mencionadas paredes hacia el papel de filtro. Con ello, también, el tiempo que tiene que estar escurriéndose los tubos se abrevia considerablemente, siendo suficientes cinco minutos de este modo.

El tiempo de centrifugación empleado suele ser de 2-3 minutos a 3.000 r.p.m. En cuanto a la calefacción del precipitado, nosotros los hemos sometido a la temperatura de 60° durante media y una hora, y solamente cuando el tiempo de desecación alcanza un total de dos horas conseguimos obtener pesadas constantes; aparte de que, cuando sólo ha transcurrido media hora, se observa que la humedad no ha sido eliminada, puesto que, cuando esto ocurre el yeso adquiere un aspecto nacarado especial. Con cantidades de yeso pequeñas, el tiempo de secado puede rebajarse sensiblemente.

Por otra parte, Duval¹⁵, al estudiar las curvas de deshidratación del yeso, pone de manifiesto, según nosotros mismos hemos tenido ocasión de comprobar, que el yeso comienza a perder su agua de cristalización a poco más de 62°; cuando la temperatura llega a 107°, la pérdida de peso corresponde a molécula y media agua, y finalmente la deshidratación es total a 190°.

Por ello, nosotros hemos tratado de sacar provecho de esta circunstancia, extendiendo al primitivo método de Imre²⁰, una modificación basada en ella. En esencia todo el procedimiento es igual al descrito anteriormente, y sólo cuando llega el momento de la desecación, llevamos esta hasta los 200°, para tener la seguridad de que se han perdido íntegramente las dos moléculas de agua que acompañan al sulfato cálcico. En cuanto al tiempo, es interesante comprobar, que, con sólo media hora, se alcanza peso constante en todas las muestras que hemos empleado.

Métodos rápidos o aproximados para la determinación de yeso en suelos.

De evidente utilidad son estos métodos rápidos, que pueden emplearse, según interese, en las dos direcciones citadas con anterioridad. En el campo, para poder apreciar la riqueza de un suelo en yeso, o bien en el laboratorio para medir aproximadamente la cantidad de dicho compuesto en un extracto de suelo. Muy pocos elementos son necesarios para las determinaciones del primer tipo. Unos tubos de ensayo, filtros, agua destilada y acetona, todo en cantidades pequeñas, son suficientes.

Un poco, aproximadamente 1 gr. del suelo que interese, o cantidad mayor si el suelo es pobre en material gipsícola, se agita durante un minuto

con unos 5 mls. de agua destilada, en un tubo de ensayo; se filtra aproximadamente 2 mls. a continuación sobre otro tubo que contiene un par de mls. de acetona. Por el volumen de precipitado que se forme podemos darnos una idea de la cantidad de yeso presente; si no se forma precipitado, el suelo no puede ser yesoso.

En el laboratorio este método puede hacerse semicuantitativo, teniendo preparada una serie de disoluciones de sulfato cálcico dihidratado de concentración conocida. En tubos de ensayo pequeños se coloca un volumen igual de todas estas disoluciones, y en otro igual el extracto de suelo a ensayar. Se añade igual volumen de acetona a todos, y precisamente este volumen ha de ser igual a su vez, al puesto de las disoluciones y del extracto. El precipitado formado en el tubo correspondiente a este último, se compara con los restantes para deducir la cantidad de yeso que posee el suelo correspondiente.

Resultados obtenidos y comparación de los mismos. Modificaciones introducidas en los métodos.

1.º *Solución de yeso puro.*

Hasta el momento hemos visto los procedimientos seguidos para nuestras determinaciones, y también hemos indicado, las valoraciones sobre cuyos resultados basaremos los obtenidos por nosotros, con las técnicas descritas anteriormente.

Los valores numéricos, para la solución de yeso, que hemos encontrado por la permanganimetría del calcio, son ligeramente inferiores a los obtenidos con la gravimetría del sulfato bórico, pero sensiblemente concordantes.

TABLA NÚM. I

PRECIPITACION CON OXALATO AMONICO Y PERMANGANIMETRIA

Muestra número	ml.	CaSO ₄ grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	40	0,0527	0,0132
2	"	0,0534	0,0134
3	"	0,0530	0,0133
4	"	0,0530	0,0133
5	"	0,0534	0,0134
6	"	0,0534	0,0134
7	"	0,0530	0,0133
8	"	0,0530	0,0133

TABLA NÚM. 2

PRECIPITACION COMO SULFATO BARICO Y GRAVIMETRIA DEL MISMO

Muestra número	ml.	BaSO ₄ grs.	CaSO ₄ equiv. grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	40	0,0931	0,0543	0,0136
2	"	0,0927	0,0540	0,0135
3	"	0,0931	0,0543	0,0136
4	"	0,0928	0,0541	0,0135
5	"	0,0929	0,0542	0,0136
6	"	0,0927	0,0540	0,0135
7	"	0,0927	0,0540	0,0135
8	"	0,0928	0,0541	0,0135

A continuación exponemos los resultados que nos ha proporcionado la aplicación de la extracción previa con acetona y posterior gravimetría del sulfato bórico una vez disuelto el yeso precipitado. Estos resultados, aún cuando son concordantes, son ligeramente altos.

TABLA NÚM. 3

PRECIPITACION COMO SULFATO BARICO Y GRAVIMETRIA DEL MISMO
(PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	BaSO ₄ grs.	CaSO ₄ equiv. grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	20	0,0470	0,0274	0,0137
2	"	0,0471	0,0275	0,0138
3	"	0,0467	0,0272	0,0136
4	"	0,0469	0,0273	0,0137
5	"	0,0472	0,0275	0,0138
6	"	0,0471	0,0275	0,0138
7	"	0,0470	0,0274	0,0137
8	"	0,0469	0,0273	0,0137

El método volumétrico descrito anteriormente, y fundamentado en la precipitación de carbonato cálcico y volumetría posterior, es muy interesante, aunque algo largo en cuanto a tiempo, por la evaporación a sequedad que hay que efectuar.

TABLA NÚM. 4

PRECIPITACION CON CARBONATO AMONICO Y VOLUMETRIA

Muestra número	ml.	CaSO ₄ grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	40	0,0542	0,0136
2	"	0,0538	0,0135
3	"	0,0560	0,0140
4	"	0,0568	0,0142
5	"	0,0549	0,0137
6	"	0,0545	0,0136
7	"	0,0545	0,0136
8	"	0,0549	0,0137
1-a	10	0,0138	0,0138
2-a	"	0,0135	0,0135
3-a	"	0,0138	0,0138
4-a	"	0,0142	0,0142

Los resultados obtenidos son ligeramente altos, incluso hay algunos, valores que son francamente elevados. Esto es una característica destacada de este método, pues hay gran desigualdad en los valores obtenidos, que les hace diferir grandemente de los restantes tipos de valoraciones, que generalmente proporcionan resultados de mayor homogeneidad, cualquiera que sea su tendencia.

TABLA NÚM. 5

PRECIPITACION CON CARBONATO AMONICO Y VOLUMETRIA
(PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	CaSO ₄ grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	20	0,0279	0,0140
2	"	0,0272	0,0136
3	"	0,0276	0,0138
4	"	0,0282	0,0141
5	"	0,0279	0,0140
6	"	0,0268	0,0134
7	"	0,0275	0,0138
8	"	0,0275	0,0138
1-a	10	0,0142	0,0142
2-a	"	0,0138	0,0138
3-a	"	0,0142	0,0142
4-a	"	0,0138	0,0135

Cuando se trabaja con cantidades menores de solución las magnitudes de sulfato cálcico encontradas son ligeramente superiores a las anteriores, y con idéntico régimen de desigualdad al aludido arriba. No obstante esto, parece que la evaporación de las sales amónicas hasta sequedad en baño maría, favorece la obtención de valores más acordes.

Al emplear la extracción previa con acetona a esta determinación, puede decirse, que los resultados obtenidos guardan gran analogía con los encontrados al no emplear dicho reactivo, tanto si se emplean cantidades mayores de disolución, como si estas son pequeñas.

Aún cuando se ha descrito ya el método, conviene advertir que las diferencias con los conocidos por nosotros, principalmente con el de Hoon²³, estriban en que no efectuamos la precipitación del carbonato cálcico en la forma consignada por aquél, sino que hacemos esta operación en caliente, con la disolución próxima a hervir, con lo que se logra que la formación de cristales sea mejor que de cualquier otra manera. A continuación dejamos reposar antes de filtrar.

Otro punto ya advertido, es el referente a la evaporación de las sales amónicas en la disolución que contiene exceso de carbonato amónico y la solución de sosa. Esta evaporación para desalojar las sales amónicas mencionadas la efectuamos cuidadosamente a baño maría. Puri⁴⁷ la hace a ebullición. De esta forma se producen muchas salpicaduras, y aún cuando la cápsula esté cubierta, hay que tener gran precaución para que la operación se desarrolle perfectamente. Es preferible consumir más tiempo en la evaporación a baño maría, que emplear la ebullición tumultuosa, que abrevia, pero al mismo tiempo puede irrogar serios peligros.

La medida de la conductividad de la solución conduce a resultados numéricos muy acordes entre sí, y en relación a la verdadera concentración de la solución. Difieren únicamente en que los valores obtenidos son ligeramente inferiores en este caso.

TABLA NÚM. 6

MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD

Muestra número	ml.	Temperatura	Resistencia	Conductividad a 25°	grs. CaSO ₄ en 10 ml.
1	25	19,3	0,489.10 ³	1,550.10 ⁻³	0,0132
2	"	20,0	0,482.10 ³	1,551.10 ⁻³	0,0132
3	"	21,7	0,462.10 ³	1,570.10 ⁻³	0,0134
4	"	22,4	0,460.10 ³	1,556.10 ⁻³	0,0132
5	"	24,3	0,447.10 ³	1,543.10 ⁻³	0,0131
6	"	25,3	0,439.10 ³	1,541.10 ⁻³	0,0131
7	"	26,3	0,430.10 ³	1,541.10 ⁻³	0,0131
8	"	27,1	0,422.10 ³	1,545.10 ⁻³	0,0132
9	"	28,6	0,409.10 ³	1,544.10 ⁻³	0,0132
10	"	29,8	0,403.10 ³	1,526.10 ⁻³	0,0129

Los resultados que se encuentran cuando se aísla el yeso con acetona, son plenamente satisfactorios puesto que las diferencias con los valores originales son todavía más pequeñas que en el caso anterior. Naturalmente, cuando se trata de extractos de suelos, no queda otro remedio que recurrir a esta extracción.

TABLA NÚM. 6-a

MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD (CONTINUACION)

Muestra número	ml.	Temperatura	Resistencia	Conductividad a 25°	grs. CaSO ₄ en 10 ml.
1-a	25	20,0	0,478.10 ³	1,564.10 ⁻³	0,0133
2-a	"	21,6	0,463.10 ³	1,569.10 ⁻³	0,0135
3-a	"	22,4	0,459.10 ³	1,559.10 ⁻³	0,0133
4-a	"	24,2	0,442.10 ³	1,563.10 ⁻³	0,0134
5-a	"	25,8	0,429.10 ³	1,560.10 ⁻³	0,0133
6-a	"	26,9	0,424.10 ³	1,543.10 ⁻³	0,0131
7-a	"	27,9	0,413.10 ³	1,551.10 ⁻³	0,0132
8-a	"	29,0	0,406.10 ³	1,541.10 ⁻³	0,0131
9-a	"	30,1	0,398.10 ³	1,535.10 ⁻³	0,0130
10-a	"	31,2	0,391.10 ³	1,524.10 ⁻³	0,0130

Para cantidades pequeñas de solución se observa que hay una ligera tendencia al alza en los resultados, aunque sigan conservándose bastante homogéneos.

TABLA NÚM. 7

MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD (PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	Temperatura	Resistencia	Conductividad a 25°	grs. CaSO ₄ en 10 ml.
1	20	27,1	0,735.10 ³	0,887.10 ⁻³	0,0134
2	"	27,0	0,735.10 ³	0,889.10 ⁻³	0,0134
3	"	27,7	0,732.10 ³	0,879.10 ⁻³	0,0133
4	"	28,2	0,719.10 ³	0,885.10 ⁻³	0,0133
5	"	28,2	0,718.10 ³	0,887.10 ⁻³	0,0134
6	"	28,6	0,718.10 ³	0,880.10 ⁻³	0,0133
7	"	27,2	0,735.10 ³	0,884.10 ⁻³	0,0133
8	"	28,1	0,719.10 ³	0,887.10 ⁻³	0,0134

Entre las modificaciones prácticas que en la técnica de Bower y Huss' hemos introducido figura la de colocar en los tubos de centrifugación en primer lugar la acetona y sobre ella se vierte la solución o el extracto de suelo filtrado y medido. De esta forma se consigue la precipitación más rápidamente, incluso sin agitar o limitando ésta, a un batido suave para favorecer la difusión de las dos disoluciones empleadas.

La temperatura del baño empleado es suficiente sea de 55-57° para introducir un instante en él los tubos, hasta que se produzcan las primeras burbujas que indican que la solución va a comenzar a hervir. Estas burbujas colaboran grandemente a la difusión. La temperatura elevada favorece la floculación del precipitado. En cuanto a tiempo de centrifugación y velocidad a que se realiza esta operación, nosotros hemos aumentado sensiblemente esta última, pues con 1.000 r.p.m., muchas veces era insuficiente para lograr una buena adherencia del precipitado en las paredes del tubo centrifugador.

Hemos de señalar con referencia a este procedimiento, que se ha determinado la variación de la conductividad con la temperatura en la solución acuosa del yeso, entre valores de aquella muy amplios. Aplicando a las conductividades, para la temperatura correspondiente, la corrección de un 2 % para referirlas a 25°, encontramos que para valores de la temperatura que corrientemente se emplean, este factor sirve para todas ellas, pero cuando

TABLA NÚM. 8

MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD: VARIACION CON LA TEMPERATURA

Muestra número	ml.	Temperatura	Resistencia	Conductividad a 25°	grs. CaSO ₄ en 10 ml.
1	25	6,7	0,667.10 ³	1,393.10 ⁻³	0,0116
2	"	9,9	0,623.10 ³	1,422.10 ⁻³	0,0118
3	"	13,4	0,567.10 ³	1,478.10 ⁻³	0,0125
4	"	15,6	0,543.10 ³	1,489.10 ⁻³	0,0126
5	"	17,7	0,512.10 ³	1,521.10 ⁻³	0,0129
6	"	19,3	0,489.10 ³	1,550.10 ⁻³	0,0132
7	"	20,0	0,482.10 ³	1,551.10 ⁻³	0,0132
8	"	21,7	0,462.10 ³	1,570.10 ⁻³	0,0134
9	"	22,4	0,460.10 ³	1,556.10 ⁻³	0,0132
10	"	24,3	0,447.10 ³	1,543.10 ⁻³	0,0131
11	"	25,3	0,439.10 ³	1,541.10 ⁻³	0,0131
12	"	26,3	0,430.10 ³	1,541.10 ⁻³	0,0131
13	"	27,1	0,422.10 ³	1,545.10 ⁻³	0,0132
14	"	28,6	0,409.10 ³	1,544.10 ⁻³	0,0132
15	"	29,8	0,403.10 ³	1,526.10 ⁻³	0,0129
16	"	32,1	0,387.10 ³	1,508.10 ⁻³	0,0128
17	"	35,1	0,371.10 ³	1,464.10 ⁻³	0,0122
18	"	41,6	0,332.10 ³	1,368.10 ⁻³	0,0114

los valores de las temperaturas son muy pequeñas o muy elevadas, entonces, los valores obtenidos son bajos, siendo tanto menores cuanto más se alejan las temperaturas de la citada. Parece, pues, que si se utilizasen mediciones de estas características, sería preciso corregir el error, que parece se

TABLA NÚM. 9

MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD: VARIACION CON LA TEMPERATURA
(PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	Temperatura	Resistencia	Conductividad a 25°	grs. CaSO ₄ en 10 ml.
1	20	6,1	0,115.10 ⁴	0,815.10 ⁻³	0,0120
2	"	6,9	0,115.10 ⁴	0,806.10 ⁻³	0,0119
3	"	10,0	0,108.10 ⁴	0,816.10 ⁻³	0,0120
4	"	13,2	0,986.10 ³	0,852.10 ⁻³	0,0128
5	"	16,6	0,929.10 ³	0,853.10 ⁻³	0,0128
6	"	19,5	0,876.10 ³	0,862.10 ⁻³	0,0129
7	"	22,2	0,822.10 ³	0,874.10 ⁻³	0,0132
8	"	25,1	0,771.10 ³	0,881.10 ⁻³	0,0133
9	"	27,2	0,747.10 ³	0,871.10 ⁻³	0,0131
10	"	29,1	0,718.10 ³	0,870.10 ⁻³	0,0131
11	"	32,5	0,668.10 ³	0,865.10 ⁻³	0,0130
12	"	38,3	0,603.10 ³	0,829.10 ⁻³	0,0123

TABLA NÚM. 9-a

MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD: VARIACION CON LA TEMPERATURA
(PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	Temperatura	Resistencia	Conductividad a 25°	grs. CaSO ₄ en 10 ml.
1	10	6,0	0,213.10 ⁴	4,409.10 ⁻⁴	0,0117
2	"	8,1	0,205.10 ⁴	4,445.10 ⁻⁴	0,0118
3	"	9,0	0,199.10 ⁴	4,505.10 ⁻⁴	0,0118
4	"	12,3	0,183.10 ⁴	4,661.10 ⁻⁴	0,0124
5	"	15,0	0,172.10 ⁴	4,744.10 ⁻⁴	0,0127
6	"	17,4	0,161.10 ⁴	4,860.10 ⁻⁴	0,0131
7	"	20,3	0,151.10 ⁴	4,928.10 ⁻⁴	0,0133
8	"	23,4	0,142.10 ⁴	4,938.10 ⁻⁴	0,0135
9	"	25,2	0,135.10 ⁴	5,031.10 ⁻⁴	0,0138
10	"	27,1	0,130.10 ⁴	5,016.10 ⁻⁴	0,0136
11	"	28,9	0,127.10 ⁴	4,931.10 ⁻⁴	0,0135
12	"	32,4	0,118.10 ⁴	4,925.10 ⁻⁴	0,0135
13	"	36,1	0,111.10 ⁴	4,773.10 ⁻⁴	0,0128
14	"	38,6	0,105.10 ⁴	4,728.10 ⁻⁴	0,0127
15	"	41,3	0,101.10 ⁴	4,554.10 ⁻⁴	0,0121
16	"	43,7	0,972.10 ⁴	4,382.10 ⁻⁴	0,0116

cometería si se dieran tales circunstancias. Como entre la conductividad y la concentración existe la relación ya mencionada, todo lo que hemos dicho para conductividades, se podría repetir para concentraciones.

También hemos determinado la variación entre temperaturas y conductividades en soluciones en las que se ha efectuado la extracción con acetona.

Hemos utilizado dos de estas soluciones. En las dos, el yeso extraído se ha disuelto en 40 mls. de agua, pero la primera tenía 20 mls. de la solución y la segunda solamente 10.

En líneas generales la variación en ambos casos sigue la misma norma que cuando se trata de la disolución de yeso puro. Si acaso, convendría indicar, que cuando estamos en la proximidad de 25° se obtienen valores ligeramente altos, que lo son más, cuando la disolución es más diluida.

La gravimetría del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nos da resultados con tendencia al alza, más acentuada a concentraciones grandes, tanto cuanto se toman cantidades mayores como cuando son pequeñas, existe gran concordancia de valores entre todas las determinaciones. En el 1.º de estos casos además, se tarda mucho más tiempo, porque la eliminación de la humedad se efectúa más lentamente que en el 2.º. Más de dos horas son necesarias para los primeros y una hora solamente para los últimos, como se advierte por las distintas pesadas efectuadas.

TABLA NÚM. 10

GRAVIMETRIA $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	1.ª pesada (1/2 hora)	2.ª pesada (1/2 hora)	3.ª pesada (1 hora)	4.ª pesada (1/4 hora)	CaSO ₄ equiv. en 10 ml. grs.
1	20	0,2230	0,0679	0,0354	0,0354	0,0140
2	"	0,2185	0,0660	0,0352	0,0352	0,0139
3	"	0,2122	0,0533	0,0351	0,0352	0,0139
4	"	0,1937	0,0591	0,0356	0,0356	0,0141
5	"	0,2502	0,0702	0,0357	0,0357	0,0141
6	"	0,1998	0,0651	0,0355	0,0354	0,0140
7	"	0,2301	0,0589	0,0350	0,0350	0,0139
8	"	0,2400	0,0492	0,0352	0,0351	0,0139
1-a	10	0,0177	0,0177			0,0140
2-a	"	0,0176	0,0175			0,0138
3-a	"	0,0175	0,0175			0,0138
4-a	"	0,0177	0,0177			0,0140

Las innovaciones acerca de este procedimiento se concretan en las ya conocidas de colocación de la acetona con que se efectúa la extracción, primeramente, y sobre ella la solución o extracto, y las relativas a tiempo de centrifugación y n.º de revoluciones para esta operación. Pero la más impor-

tante sin duda, por los errores que puede ocasionar, es la del tiempo de calefacción, ya que como hemos visto, hay cierta dependencia entre la cantidad de yeso presente y el tiempo necesario para desecarle completamente.

En cuanto a la gravimetría del CaSO_4 , nos da resultados análogos a la gravimetría del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ligerísimas diferencias se advierten entre ambas. Tendencias iguales, gran homogeneidad, resultados más bajos proporcionalmente con cantidades pequeñas que con grandes, pero siempre superiores al valor verdadero, todo se repite para esta valoración.

TABLA NÚM. 11

GRAVIMETRIA CaSO_4 (PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	1. ^a pesada ($\frac{1}{2}$ hora)	2. ^a pesada ($\frac{1}{2}$ hora)	CaSO_4 en 10 ml. grs.
1	20	0,0282	0,0281	0,0141
2	"	0,0279	0,0279	0,0140
3	"	0,0280	0,0280	0,0140
4	"	0,0280	0,0281	0,0141
5	"	0,0283	0,0282	0,0141
6	"	0,0284	0,0279	0,0140
7	"	0,0281	0,0281	0,0141
8	"	0,0280	0,0280	0,0140
1-a	10	0,0140	0,0140	0,0140
2-a	"	0,0139	0,0139	0,0139
3-a	"	0,0140	0,0140	0,0140
4-a	"	0,0139	0,0139	0,0139

Igualmente sirve todo lo mencionado para modificaciones, excepto lo que se refiere a temperatura y tiempo.

Se ha citado ya que la temperatura adoptada para desecar las muestras es la de 200° . El tiempo que parece necesitarse para llegar a peso constante es de media hora, para las cantidades de yeso empleadas, que han sido idénticas a las de la valoración anterior. Por tanto una característica importante, digna de tener en cuenta, es, en este caso, la brevedad conseguida.

2.^o Extracto de suelo.

Los valores referentes a los extractos de suelo, son similares, en cuanto a orden, con los que acabamos de describir y ver, en todos los aspectos. Los cuadros en los que se resumen los resultados correspondientes a los diferentes procedimientos, señalan claramente lo apuntado en el párrafo anterior.

TABLA NÚM. 12

PRECIPITACION CON OXALATO AMONICO Y PERMANGANIMETRIA

Muestra número	ml.	CaSO ₄ grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	40	0,0414	0,0104
2	"	0,0414	0,0104
3	"	0,0407	0,0102
4	"	0,0404	0,0101
5	"	0,0441	0,0110
6	"	0,0417	0,0104
7	"	0,0404	0,0101
8	"	0,0400	0,0100

TABLA NÚM. 13

PRECIPITACION COMO SULFATO BARICO Y GRAVIMETRIA DEL MISMO

Muestra número	ml.	BaSO ₄ grs.	CaSO ₄ equiv. grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	40	0,0719	0,0419	0,0105
2	"	0,0727	0,0424	0,0106
3	"	0,0719	0,0419	0,0105
4	"	0,0706	0,0412	0,0103
5	"	0,0718	0,0419	0,0105
6	"	0,0711	0,0415	0,0104
7	"	0,0734	0,0428	0,0107
8	"	0,0706	0,0412	0,0103

TABLA NÚM. 14

PRECIPITACION COMO SULFATO BARICO Y GRAVIMETRIA DEL MISMO
(PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	BaSO ₄ grs.	CaSO ₄ equiv. grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	20	0,0366	0,0213	0,0107
2	"	0,0354	0,0206	0,0103
3	"	0,0356	0,0208	0,0104
4	"	0,0367	0,0214	0,0107
5	"	0,0360	0,0210	0,0105
6	"	0,0361	0,0210	0,0105
7	"	0,0358	0,0209	0,0105
8	"	0,0356	0,0208	0,0104

TABLA NÚM. 15

PRECIPITACION CON CARBONATO AMONICO Y VOLUMETRIA

Muestra número	ml.	CaSO ₄ grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	40	0,0423	0,0106
2	"	0,0416	0,0104
3	"	0,0408	0,0102
4	"	0,0413	0,0103
5	"	0,0419	0,0105
6	"	0,0419	0,0105
7	"	0,0418	0,0105
8	"	0,0419	0,0105
1-a	10	0,0109	0,0109
2-a	"	0,0105	0,0105
3-a	"	0,0094	0,0094
4-a	"	0,0105	0,0105

TABLA NÚM. 16

PRECIPITACION CON CARBONATO AMONICO Y VOLUMETRIA
(PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	CaSO ₄ grs.	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	20	0,0201	0,0100
2	"	0,0205	0,0102
3	"	0,0220	0,0110
4	"	0,0223	0,0111
5	"	0,0212	0,0101
6	"	0,0209	0,0104
7	"	0,0216	0,0108
8	"	0,0216	0,0108
1-a	10	0,0105	0,0105
2-a	"	0,0109	0,0109
3-a	"	0,0109	0,0109
4-a	"	0,0105	0,0105

TABLA NÚM. 17

MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD. (PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	Temperatura	Resistencia	Conductividad a 25°	grs. CaSO ₄ en 10 ml.
1	20	27,1	0,942.10 ³	0,692.10 ⁻³	0,0100
2	"	27,7	0,941.10 ³	0,684.10 ⁻³	0,0099
3	"	27,4	0,942.10 ³	0,687.10 ⁻³	0,0099
4	"	27,1	0,939.10 ³	0,695.10 ⁻³	0,0100
5	"	27,9	0,920.10 ³	0,697.10 ⁻³	0,0101
6	"	27,2	0,940.10 ³	0,692.10 ⁻³	0,0100
7	"	27,5	0,925.10 ³	0,698.10 ⁻³	0,0101
8	"	27,3	0,928.10 ³	0,699.10 ⁻³	0,0101

TABLA NÚM. 18

GRAVIMETRIA CaSO₄. 2H₂O. (PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	1.ª pesada (1/2 hora)	2.ª pesada (1/2 hora)	3.ª pesada (1 hora)	4.ª pesada (1/4 hora)	CaSO ₄ equiv. en 10 ml. grs.
1	20	0,0276	0,0271	0,0267	0,0267	0,0106
2	"	0,0277	0,0272	0,0269	0,0269	0,0107
3	"	0,0282	0,0275	0,0272	0,0270	0,0107
4	"	0,0282	0,0270	0,0269	0,0268	0,0106
5	"	0,0279	0,0272	0,0269	0,0269	0,0107
6	"	0,0281	0,0270	0,0269	0,0268	0,0106
7	"	0,0282	0,0279	0,0274	0,0273	0,0108
8	"	0,0275	0,0271	0,0267	0,0267	0,0106
1-a	10	0,0139	0,0138			0,0109
2-a	"	0,0137	0,0137			0,0108
3-a	"	0,0136	0,0136			0,0108
4-a	"	0,0138	0,0137			0,0108

TABLA NÚM. 19

GRAVIMETRIA CaSO₄. (PREVIA EXTRACCION CON ACETONA)

Muestra número	ml.	1. ^a pesada (1/2 hora)	2. ^a pesada (1/4 hora)	CaSO ₄ en 10 ml. grs.
1	20	0,0214	0,0213	0,0107
2	"	0,0215	0,0215	0,0108
3	"	0,0217	0,0216	0,0108
4	"	0,0211	0,0211	0,0106
5	"	0,0213	0,0213	0,0107
6	"	0,0216	0,0214	0,0107
7	"	0,0214	0,0214	0,0107
8	"	0,0216	0,0216	0,0108
1-a	10	0,0109	0,0109	0,0109
2-a	"	0,0108	0,0108	0,0108
3-a	"	0,0111	0,0110	0,0110
4-a	"	0,0108	0,0108	0,0108

Antes de proceder a la enumeración de las conclusiones oportunas, nos parece de interés señalar una serie de consideraciones previas, relacionadas directamente con ellas, y condensadas en los puntos siguientes:

Hemos estudiado los métodos existentes para la determinación de sulfatos en general y yeso en particular, procurando adaptar las primeras a la valoración del sulfato cálcico.

Hemos dedicado especial atención a las cuestiones referentes a preparación del extracto acuoso, habiendo analizado cuidadosamente los diferentes factores que la afectan. Se ha señalado la temperatura de secado de la muestra que no debe ser sobrepasada, para no efectuar transformaciones en el material que afecten a su solubilidad.

Se ha elegido el agua como agente de disolución de las muestras a la vista de las ventajas que esta elección reporta.

Se ha estudiado detenidamente las relaciones suelo-agua para estos análisis, llegándose a la conclusión de que, la elección, depende de la cantidad de yeso contenido en las muestras. Los valores encontrados han sido muy varios, como consecuencia, oscilando entre amplios límites. Por consiguiente, cada muestra ha tenido que ser objeto de una consideración especial.

El tiempo de agitación de los extractos es igualmente función de la riqueza de los suelos. Con los más ricos, empleando una dilución adecuada, dos horas ha sido el período de tiempo necesario para lograr una disolución total. Igualmente para este factor, ha sido preciso un estudio individual de cada extracto hasta conseguir el equilibrio deseado.

La filtración con este tipo de suelos, no ha planteado generalmente, ningún problema serio.

Se ha observado que las características de los extractos variaban con el tiempo. Por tanto, es aconsejable la utilización de los mismos tan pronto como han sido obtenidos.

CONCLUSIONES

1.º Se han ensayado diversas técnicas en la determinación del yeso. Primeramente sobre una solución de yeso, y después sobre un extracto de suelo yesoso, en diferentes condiciones. Hemos completado estos ensayos con una técnica rápida, para la determinación del yeso contenido en un suelo, en el campo y en el laboratorio, basado en la extracción con acetona.

2.º El método de Hoon, o sea, el volumétrico que emplea en la precipitación inicial carbonato amónico, ha sido modificado en el sentido de efectuar dicha precipitación directamente sobre el extracto ya filtrado, en vez de llevarlo a cabo sobre el suelo en suspensión, cuando se pone a agitar para su disolución.

3.º El agente utilizado para esta operación ha sido carbonato amónico medio normal, y la reacción se ha verificado con el extracto próximo a hervir.

4.º La evaporación del exceso de sal amónica agregada para precipitación, a la cual se ha añadido sosa, la efectuamos cuidadosamente a baño maría, evitando por consiguiente la ebullición tumultuosa para este fin.

5.º En el procedimiento de Bower y Huss, que implica la medida de la conductividad de la solución de CaSO_4 preparada, se han introducido algunas modificaciones. Para que la difusión entre el extracto de suelo y la acetona se verifique rápidamente, agregamos siempre aquél sobre ésta, directamente en el tubo en que va a realizarse la centrifugación. Con ello se evitan agitaciones u otras maniobras similares.

6.º Los tubos así dispuestos se introducen un instante en un baño a una temperatura aproximada de 55-57º, hasta que se forman las primeras burbujas de la ebullición, que colaboran a la agitación de la masa líquida y a la floculación del precipitado.

7.º El precipitado así formado, se centrifuga a 3.000 r.p.m. durante 2-3 minutos.

8.º Finalmente se estudia la variación de la conductividad (y de la conc.) con la temperatura, y el factor de corrección, teniendo en cuenta particularmente la exactitud de la fórmula empleada cuando se trabaja en condiciones extremas.

9.º En el método gravimétrico de Imre, basado en la pesada de yeso ex-

traído con acetona, se tienen en cuenta las prevenciones correspondientes al uso de este agente, indicado en los apartados anteriores.

10. Se establece el tiempo que deberá estar sometido el yeso, a la temperatura de 60-63° C, de acuerdo con la cantidad de dicho compuesto.

11. Como variante de gran interés, hemos introducido el procedimiento gravimétrico, análogo al anterior, fundamentado en la pesada del sulfato cálcico anhidro, después de una desecación a 200° C, por un tiempo adecuado. En los ensayos efectuados ha bastado 1/2 hora para ultimar estos análisis.

12. Tiene sobre el anterior la ventaja de necesitar menos tiempo para tener la seguridad de que se ha alcanzado peso constante. Todas las observaciones relativas a la acetona y su empleo, son también de aplicación a este procedimiento.

13. Se ha efectuado una aplicación de la extracción con acetona a la gravimetría con sulfato bórico.

14. En cuanto a resultados obtenidos cabe indicar lo siguiente para cada uno de los procedimientos seguidos. Los volumétricos dan valores ligeramente altos, con algunos aún más elevados. Pero presentan irregularidades y no son homogéneos.

15. Si ésta determinación se procede de una extracción con acetona, las cantidades determinadas guardan una gran similitud con las anteriores pero con tendencia más alcista, sobre todo si las cantidades a analizar son pequeñas.

16. Con el empleo de la conductividad se obtienen resultados muy homogéneos y reproducibles, aun cuando ligeramente bajos. El empleo previo de la extracción con acetona nos lleva a valores muy semejantes pero más ajustados a las magnitudes existentes realmente. Con cantidades pequeñas de solución o extracto, la valoración marcha perfectamente.

17. Gravimetría del yeso. En esta modalidad hay que señalar, que los resultados hallados son muy concordantes entre sí, aunque ligeramente altos; sin embargo, cuando las cantidades a determinar son pequeñas el error parece ser menor.

18. Finalmente la gravimetría del sulfato cálcico presenta una línea de resultados similar a los del párrafo anterior en todos sus aspectos, pero con la ventaja inherente al tiempo, que anteriormente se señalaba.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ ALBAREDA, J. M.; HERNANDO, V. y BILBAO, G. 1954. Anal. Edaf. 13, 451.
- ² BELCHER, R. y GIBBONS, D. 1952. J. Chem. Soc. 4216.
- ³ —; KAPEL, M. y NUTTEN, A. J. 1953. Anal. Chim. Acta. 8, 146.
- ⁴ —; KAPEL, M. y NUTTEN, A. J. 1953. Anal. Chim. Acta. 9, 122.
- ⁵ —; NUTTEN, A. J. y STEPHEN, W. I. 1953. J. Chem. Soc. 1334.

- ⁶ BLAS, L. DE. 1942. Agenda del Químico. Madrid.
⁷ BOWER, C. A. y HUSS, R. B. 1948. Soil Sci. 66, 199.
⁸ CANTINO, E. C. 1946. Soil Sci. 61, 361.
⁹ CHARLOT, G. 1946. Theorie et Methode nouvelle d'Analyse Qualitative. Paris.
¹⁰ — y BEZIER, D. 1949. Methodes Modernes d'Analyses Quantitative Mineral. Paris.
¹¹ CHESNIN, L. y YIEN, C. H. 1950. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 15, 149.
¹² CHRISTIE, A. W. y MARTÍN, L. C. 1917. Soil Sci. 4, 477.
¹³ COLES, H. G. y MORRISON, C. G. T. 1932. Soil Sci. 33, 115.
¹⁴ CURTMAN, L. J. 1945. Análisis Químico Cualitativo. Barcelona.
¹⁵ DUVAL, C. 1953. Thermogravimetric Analysis. Amsterdam.
¹⁶ —. 1953. Anal. Edaf. 12, 143.
¹⁷ — y PELTIER, S. 1947. Anal. Chim. Acta 1, 345.
¹⁸ EATON, F. M. y SOKOLOFF, V. P. 1935. Soil Sci. 40, 237.
¹⁹ FEIGL, F. 1949. Análisis c. m. r. a la Gota. Madrid.
²⁰ FISCHER, R. B. y SPRAGNE, R. S. 1951. Anal. Chim. Acta. 5, 98.
²¹ — y RHINEHAMMER, T. B. 1953. Anal. Chem. 25, 1944.
²² — y WEI KUAN CHEM. 1951. Anal. Chim. Acta. 5, 102.
²³ FREY, H. 1952. Anal. Chim. Acta. 6, 28.
²⁴ —. 1952. Anal. Chim. Acta. 6, 126.
²⁵ Handbook of Chemistry and Physics. 1946. 30 Edición. Cleveland.
²⁶ HIBBARD, P. L. 1919. Soil Sci. 8, 61.
²⁷ HIRST, C. T. y GREAVES, J. E. 1922. Soil Sci. 13, 231.
²⁸ HOON, R. C.; JAIN, L. C. y BHATNAGAR, B. B. 1950. Cent. Bd. Irrig. J. 7, 60.
²⁹ HORTOU, A. D. y THOMASON, P. F. 1951. Anal. Chem. 23, 1859.
³⁰ IMRE, J. 1951. Agrartudomány 3, 218 (Cit. en Soils and Fert. 1951. 14 449).
³¹ Internacional Critical Tables. National Research Council 1929. V. 6. Washington. (Cit. por Bower, C. A. y Huss, R. B. 1948 Soil Sci. 66, 199).
³² JOHNSON, C. M. y NISHITA, H. 1952. Anal. Chem. 24, 736.
³³ KEIHEL UENO. 1952. Anal. Chem. 24, 1363.
³⁴ KELLEY, W. P. 1938. Soil Sci. 47, 367.
³⁵ KOLTHOFF, I. M. y SANDELL, E. B. 1943. Tratado de Química Analítica Cuantitativa. Buenos Aires.
³⁶ MAGISTAD, O. C. y CHRISTIANSEN, J. E. 1944. Saline Soils. Circ. 707, U. S. Dept. of Agr. Washington.
³⁷ —; REITEMEIER, R. F. y WILCOX, L. V. 1945. Soil Sci. 59, 65.
³⁸ MAHIN, E. G. y CARR, R. H. 1923. Quantitative Agricultural Analysis.
³⁹ MATTSO, S. y WIKLANDER, L. 1940. Soil Sci. 49, 135.
⁴⁰ MILNER, O. I. 1952. Anal. Chem. 24, 1247.
⁴¹ MUNGER, J. R.; NIPPLER, R. W. e INGOLS, R. S. 1950. Anal. Chem. 22, 1455.
⁴² Official Methods of Analysis of the Ass. Off. Agr. Chem. 1950. Washington.
⁴³ OGG, C. L.; WILLIT, C. D. y COOPER, F. J. 1948. Anal. Chem. 20, 83.
⁴⁴ OHLWEILER, O. A. 1953. Anal. Chim. Acta, 8, 476.
⁴⁵ PIPER, C. S. 1947. Soil and Plant. Analysis. New York.
⁴⁶ PURI, A. N. 1949. Soils. Their physics and chemistry. New York.
⁴⁷ — y ASGHAR, A. G. 1938. Soil Sci. 45, 41.
⁴⁸ REITEMEIER, R. F. 1946. Soil Sci. 61, 195.
⁴⁹ — y WILCOX, L. V. 1946. Soil Sci. 61, 281.
⁵⁰ SIMÓN, R. H. y SCHOELLENBERGER, C. J. 1925. Soil Sci. 20, 393.
⁵¹ TAMÉS ALARCÓN, C. 1945. Métodos físicos y químicos de Laboratorio. Madrid.
⁵² —. 1948. Bol. Insto. Inv. Agr. 19, 129.
⁵³ THORNE, D. W. y PETERSON, H. B. 1949. Irrigated Soils. Philadelphia.
⁵⁴ TOENNIES, G. y BAKAY, B. 1953. Anal. Chem. 25, 160.
⁵⁵ TREADWELL, F. P. 1947. Tratado de Química Analítica. Barcelona.
⁵⁶ VIAN, A. 1947. Inf. Quim. Anal. 1, 95.
⁵⁷ WEST, P. W. y GRANATELLI, L. 1952. Anal. Chem. 24, 870.
⁵⁸ WELCHER, F. J. 1948. Organic. Analytical Reagents. W. I. New York.
⁵⁹ WILLARD, H. y PURMAN, H. 1945. Análisis Químico Cuantitativo. Barcelona.