

nuevos métodos complexométricos para la determinación de trióxido de azufre en el cemento portland

J. CALLEJA

Doctor en Ciencias Químicas, Jefe del Departamento de Física y Química
del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.

J. M. FERNANDEZ PARIS

Perito Industrial Químico, de la Sección de Análisis y Ensayos
del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.

resumen

Como alternativas de un procedimiento volumétrico (complexométrico) para la determinación cuantitativa del trióxido de azufre en el cemento Portland, anteriormente publicado (1), los autores exponen los detalles de dos nuevos métodos, también complexométricos, encaminados al mismo fin y basados en el empleo de indicadores distintos del negro de eriocromo T.

Uno de ellos, llamado "de la ditizona", consiste en el ataque de la muestra de cemento con ácido nítrico; precipitación de los iones sulfato con nitrato de plomo; disolución del precipitado de sulfato de plomo en un sistema amortiguado de pH = 4,5 (ácido acético-aceto amónico); adición de disolución patrón de complexona III en exceso y determinación del exceso de ésta con disolución patrón de zinc, empleando como indicador ditizona (difeniltiocarbazona) en medio alcohólico.

El otro, llamado "del dicromato", es paralelo al anterior, del que se diferencia únicamente en que el exceso de disolución de complexona III se determina con disolución de plomo, empleando como indicador dicromato potásico.

Los resultados encontrados por ambos métodos, en comparación con los hallados por el procedimiento clásico basado en la gravimetría de sulfato bórico, efectuado paralelamente y tomado como referencia, ponen de manifiesto que cualquiera de los dos es equiparable al gravimétrico, ya que las diferencias entre dos valores obtenidos por un mismo operador con una misma muestra están dentro de la tolerancia admitida por las Normas "A. S. T. M." para la gravimetría clásica. Lo mismo sucede con las diferencias entre valores volumétricos y gravimétricos correspondientes a una misma muestra.

Los métodos descritos, aparte de sus ventajas sobre el gravimétrico en cuanto a rapidez, sencillez y supresión de la calcinación, tienen sobre el complexométrico basado en el empleo del negro de eriocromo T como indicador, la ventaja adicional de poder ser practicados desde un principio por cualquier operador, aun sin experiencia continuada en análisis complexométrico, dada la facilidad de apreciación de los puntos finales de las valoraciones, lo que, en general, no sucede cuando se utiliza negro de eriocromo T.

1. Introducción

En un trabajo anterior (1) se puso de manifiesto la importancia técnica que tiene la adición de yeso al clínker de cemento Portland, así como la determinación del contenido de trióxido de azufre en el mismo.

Dado que esta determinación constituye una operación de rutina muy practicada en los laboratorios de fábricas, y en los de análisis y ensayos de materiales, se propuso un método volumétrico para dosificar el trióxido de azufre en el cemento Portland, basado en la complexometría.

El método consistía en atacar y disolver la muestra de cemento con ácido nítrico; precipitar los iones sulfato con nitrato de plomo; filtrar, lavar y redissolver el precipitado de sulfato de plomo en tartrato sodo-potásico, y valorar con complexona III (sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético) el plomo disuelto, empleando como indicador negro de eriocromo T.

El procedimiento tiene ventajas innegables respecto de la gravimetría clásica del sulfato bórico, tales como la rapidez y la facilidad de realización por cualquier operador con los medios ordinarios de un laboratorio, evitándose una calcinación y una pesada.

Sin embargo, el método, como en general todos los que utilizan el negro de eriocromo T como indicador, presenta el inconveniente de exigir una práctica muy asidua para apreciar bien el punto de viraje. Requiere también el empleo de agua destilada, y mejor bidestilada, pues existe la posibilidad de que trazas de metales pesados que el agua pueda contener (por la simple contaminación producida por un grifo metálico) actúen sobre el indicador impidiendo o dificultando su viraje (2) (3) (4). Estas desventajas tienden a hacerse aún más ostensibles cuando se trata de operaciones de control en laboratorios de fábricas.

Por tal motivo se ha tratado de utilizar otros indicadores que, sin necesidad de abandonar el método complexométrico, permitan una neta apreciación del punto de viraje, libre de influencias. Estos indicadores han sido la ditizona (difeniltiocarbazona), ya empleada en un trabajo anterior para la determinación complexométrica del aluminio en cementos (5), y el dicromato potásico.

Otros autores en casos análogos, para valorar complexométricamente el plomo, después de separado por precipitación en forma de sulfato y redissuelto el precipitado, utilizan como indicadores Cu-Pan a pH=5 (6) o amarillo de xilenol al mismo pH (7). La redisolución del precipitado de sulfato de plomo la efectúan, bien en un medio tartárico (8), como en el trabajo ya señalado (1), o bien en un medio acético (6).

2. Parte experimental

2.1. METODO DE LA DITIZONA

2.1.1. Fundamento del método

El procedimiento consiste en atacar la muestra de cemento con ácido nítrico; precipitar los iones sulfato con nitrato de plomo; filtrar, lavar y disolver el precipitado de sulfato de plomo en un sistema amortiguado de pH=4,5 constituido por el par ácido acético-acetato amónico; añadir un exceso de disolución patrón de complexona III (sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético); valorar el exceso de complexona con disolución patrón de zinc, empleando como indicador ditizona (difeniltiocarbazona) en medio alcohólico.

2.1.2. Detalles operatorios

Se pesa 1 gramo de cemento, tomado de una muestra previamente desecada en estufa a 110°C. Se pasa a una cápsula de porcelana donde se añaden 50 ml de agua destilada y caliente y 3 ml de ácido nítrico concentrado ($d=1,43$). No debe sobrepasarse esta cantidad de ácido.

Por medio de una varilla de vidrio se deshacen los grumos que pudieran formarse. La cápsula tapada con un vidrio de reloj se mantiene sobre baño maría durante media hora.

Una vez completado el ataque, se filtra a través de un filtro de papel Schleicher y Schülul 589⁺ (banda negra), se lava con agua destilada y caliente, y se recoge el filtrado y las aguas de lavado en un matraz aforado de 100 ml. Se enrasa. Se enfría el contenido del matraz hasta la temperatura ambiente, lo más rápidamente posible, y se vuelve a enrasar.

Por medio de una pipeta se toman del matraz 50 ml que se pasan a un vaso de forma alta, de 250 ml de capacidad, donde se añaden 10 ml de disolución de nitrato de plomo al 10 por 100. La adición debe hacerse gota a gota y agitando, durante cinco minutos.

Se deja sedimentar el precipitado durante media hora y se filtra a través de papel Schleicher y Schülul 589⁺ (banda blanca). Se arrastra y lava el precipitado con 50 ml de agua destilada fría.

Se pasa el filtro con el precipitado al mismo vaso en que se ha efectuado la precipitación, cuidando de que el papel, convenientemente extendido, se adhiera a la pared del vaso.

Se añaden 15 ml de una disolución amortiguadora, de pH=4,5, constituida por 156 gramos de acetato amónico, 240 mililitros de ácido acético glacial y agua destilada hasta 1 litro, y con ayuda de una varilla se disuelve el precipitado adherido al filtro, ayudándose, si fuera preciso, con el chorro de un frasco lavador.

Se agregan 20 ml (medidos con bureta) de una disolución 0,01 M de complexona III (peso molecular 372,254) y se agita durante un minuto. Esta disolución se prepara disolviendo 3,7225 gramos de la sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético (previamente desecada en estufa a 80°C durante dos horas) en agua destilada, y diluyendo hasta 1 litro. La disolución así preparada puede considerarse como patrón primario (1).

Se añaden 60 ml de etanol de 96° y, aproximadamente, 0,025 gramos de ditizona (previamente triturada y mezclada con 1 gramo de cloruro sódico en un mortero de ágata), de forma que el líquido tome color verde.

Se valora el exceso de complexona III con una disolución 0,01 M de zinc. Esta se obtiene disolviendo 0,8138 gramos de óxido de zinc reactivo (calcinado antes a 900—1.000°C durante media hora) en 50 mililitros de agua a la que se va añadiendo ácido clorhídrico concentrado gota a gota, hasta disolución total, completándose el volumen con agua destilada hasta enrasar en un matraz aforado de 1 litro.

El punto final de la valoración viene indicado por un viraje del indicador a un color de tonalidad roja, observable por transparencia.

Si V es el volumen en mililitros de disolución 0,01 M de zinc gastado en la valoración, el tanto por ciento de trióxido de azufre en la muestra analizada viene dado por:

$$\text{SO}_2 \% = 100 \cdot 2 \cdot 0,0008 (20 - V + 1,5) = 0,16 (20 - V + 1,5)$$

En efecto, las disoluciones 0,01 M de complexona III y de zinc se corresponden volumen a volumen y, además, la relación estequiométrica entre la complexona III y el plomo es de un mol-gramo de la primera (372,254 g) a un átomo-gramo (207,21 g) del segundo. A 1 mol de complexona III 0,01 M, equivalente a 0,00372 gramos, corresponden por lo tanto 0,00207 gramos de plomo, equivalentes a su vez a 0,0008 gramos de trióxido de azufre.

Por otra parte, dada la solubilidad del sulfato de plomo, 100 ml de agua disuelven a la temperatura ordinaria 0,0045 gramos de dicha sal (9). Si se admite que en las condiciones del análisis la solubilidad del precipitado es aproximadamente la misma, los 100 ml de líquido con los que se opera retendrán 0,0045 gramos de sulfato de plomo, equivalentes a 1,5 ml de disolución 0,01 M de complexona III. Por lo tanto, este volumen de corrección debe sumarse al gastado en la valoración.

2.1.3. Resultados

Se determinó el contenido de trióxido de azufre en diez cementos Portland, tanto por el método gravimétrico clásico como por el propuesto, llamado «de la ditizona».

Los resultados gravimétricos tomados como referencia corresponden a un operador A. Los complexométricos son dobles y corresponden a dos operadores distintos, A y B.

También se llevaron a cabo diez determinaciones con una misma muestra, tanto gravimétricas como complexométricas, por parte de dos operadores distintos, A y C.

Los resultados se exponen en las tablas 1 y 2. Hay que considerar que las normas A. S. T. M. (10) admiten diferencias de 0,10 en los resultados de dos determinaciones gravimétricas realizadas por un operador con una misma muestra. Cuando las determinaciones son tres, la diferencia admitida entre los dos valores extremos es de 0,15.

Si se tiene esto en cuenta, en la tabla 1 se ve que las medias de las diferencias entre resultados complexométricos y gravimétricos, tanto si dichos resultados son de un mismo operador (columna (d) como si corresponden a operadores distintos (columna (e), quedan muy dentro de ambas tolerancias. Lo mismo sucede con la media de las diferencias entre resultados complexométricos de ambos operadores (columna (f).

Por otra parte, son muy pocos los casos en que alguna diferencia se sale de dichas tolerancias y, aun así, por muy escaso margen (cemento 1, columna (d); cementos 5 y 10, columna (e); cemento 2, columna (f). Es de advertir que los cementos 5 y 10 contenían sulfuros (1).

Los valores máximos y mínimos y de las diferencias, así como el campo de variación de éstas (valores de $x - y$) son muy análogos.

En cuanto a la reproducibilidad de los métodos gravimétricos y complexométricos, la tabla 2 pone de relieve que ambos están prácticamente a la misma altura, tanto si se toma como variable el operador (a igualdad de método)—columnas (e) y (f)—, como si se considera como variable el método (siendo el operador el mismo)—columnas (g) y (h)—, o incluso si ambos se consideran variables—columnas (i) y (j)—. En todos los casos los valores medios de las diferencias, así como la casi totalidad de los valores individuales (prácticamente el 90 por 100), entran dentro de las tolerancias de las Normas ASTM (10).

Como en el caso de la tabla 1, los valores máximos x y mínimos y y de las diferencias, así como el campo de variación de las mismas (valores $x - y$) son muy análogos y del mismo orden de magnitud que los observados en la dicha tabla.

T A B L A 1

Cemento núm.	SO ₂ %						
	Gravimetría			Complexometría		Diferencias	
	Operador A I (a)	Operador A II (b)	Operador B III (c)	II-I (d)	III-I (e)	III-II (f)	
1	1,60	1,77	1,70	+ 0,17	+ 0,10	—0,07	
2	1,60	1,70	1,58	+ 0,10	—0,02	—0,12	
3	1,63	1,72	1,67	+ 0,09	+ 0,04	—0,05	
4	1,68	1,72	1,69	+ 0,04	+ 0,01	—0,03	
5*	1,70	1,80	1,90	+ 0,10	+ 0,20	+ 0,10	
6	1,74	1,80	1,84	+ 0,08	+ 0,10	+ 0,04	
7	1,92	1,92	1,84	0,00	—0,08	—0,08	
8	2,22	2,28	2,25	+ 0,06	+ 0,03	—0,03	
9	2,72	2,66	2,74	—0,06	+ 0,02	+ 0,08	
10*	2,75	2,68	2,58	—0,07	—0,17	—0,10	
		Valores medios ...		+ 0,05	+ 0,02	—0,03	
		Valores máx. x ...		+ 0,17	+ 0,20	+ 0,10	
		Valores mín. y ...		—0,07	—0,08	—0,12	
		Diferencias $x - y$.		0,24	0,28	0,22	

* Los cementos números 5 y 10 contienen sulfuros.

Esta expresión se deduce por consideraciones análogas a las expuestas en 2.1.2.

2.2.3. Resultados

En el caso del método «del dicromato» se utilizaron las mismas muestras problema y actuaron los mismos operadores que en el caso del método «de la ditizona» (2.1.3). Se aprovecharon los resultados gravimétricos de los operadores A y C.

Los resultados se exponen en las tablas 3 y 4 y de ellos cabe hacer absolutamente los mismos comentarios y consideraciones hechos acerca de los de las tablas 1 y 2 (método «de la ditizona», 2.1.3).

T A B L A 3

Cemento núm.	SO ₂ %					
	Gravimetría		Complexometría		Diferencias	
	Operador A I	Operador A II	Operador B III	II-I	III-I	III-II
1	1,60	1,61	1,45	+ 0,01	- 0,15	- 0,16
2	1,60	1,57	1,69	- 0,03	+ 0,09	+ 0,12
3	1,63	1,65	1,64	+ 0,02	+ 0,01	- 0,01
4	1,68	1,57	1,66	- 0,11	- 0,02	+ 0,09
5*	1,70	1,69	1,78	- 0,01	+ 0,08	+ 0,09
6	1,74	1,68	1,79	- 0,06	+ 0,05	+ 0,11
7	1,92	1,80	1,90	- 0,12	- 0,02	+ 0,10
8	2,22	2,36	2,22	+ 0,14	0,00	- 0,14
9	2,72	2,66	2,63	- 0,06	- 0,09	- 0,03
10*	2,75	2,59	2,59	- 0,16	- 0,16	0,00
		Valores medios ...		- 0,04	- 0,02	+ 0,02
		Valores máx. x ...		+ 0,14	+ 0,08	+ 0,12
		Valores mín. y ...		- 0,16	- 0,16	- 0,16
		Diferencias x - y.		0,30	0,24	0,28

* Los cementos números 5 y 10 contienen sulfuros.

T A B L A 4

Cemento núm. 2 Determinación núm.	SO ₂ %									
	Gravimetría		Complexometría		Diferencias					
	Operador A I	Operador C II	Operador A III	Operador C IV	I-II	III-IV	III-I	IV-II	III-II	IV-I
1	1,44	1,49	1,41	1,36	- 0,05	+ 0,05	- 0,03	- 0,13	- 0,08	- 0,08
2	1,46	1,51	1,45	1,48	- 0,05	- 0,03	- 0,01	- 0,03	- 0,06	+ 0,02
3	1,47	1,51	1,46	1,48	- 0,04	- 0,02	- 0,01	- 0,03	- 0,05	+ 0,01
4	1,47	1,51	1,53	1,49	- 0,04	+ 0,04	+ 0,06	- 0,02	+ 0,02	+ 0,02
5	1,55	1,52	1,54	1,51	+ 0,03	+ 0,03	- 0,01	- 0,01	+ 0,02	- 0,04
6	1,59	1,52	1,57	1,51	+ 0,07	+ 0,06	- 0,02	- 0,01	+ 0,05	- 0,08
7	1,60	1,52	1,58	1,54	+ 0,08	+ 0,04	- 0,02	+ 0,02	+ 0,06	- 0,06
8	1,61	1,52	1,59	1,55	+ 0,08	+ 0,04	- 0,02	+ 0,02	+ 0,06	- 0,06
9	1,62	1,54	1,59	1,56	+ 0,08	+ 0,03	- 0,03	+ 0,02	+ 0,05	- 0,06
10	1,62	1,56	1,60	1,64	+ 0,06	- 0,04	- 0,02	+ 0,08	+ 0,04	+ 0,02
Valores medios ...	1,54	1,52	1,53	1,51	+ 0,02	+ 0,02	- 0,01	- 0,01	+ 0,01	- 0,03
Valores máx. x ...	1,62	1,56	1,60	1,64	+ 0,08	+ 0,06	+ 0,06	+ 0,08	+ 0,06	+ 0,02
Valores mín. y ...	1,44	1,49	1,41	1,36	- 0,05	- 0,04	- 0,03	- 0,13	- 0,08	- 0,08
Diferencias x - y.	0,18	0,07	0,19	0,28	0,13	0,10	0,09	0,21	0,14	0,10

2.3. METODO «DEL ERIOCROMO T»

Con los mismos diez cementos utilizados para estudiar los métodos «de la ditizona» y «del dicromato», se ensayó también el método «del eriocromo T», del que anteriormente se dio cuenta (1).

Los resultados obtenidos, en comparación con los gravimétricos (tabla 5), confirman anteriores conclusiones y ponen de relieve que los tres métodos complexométricos tienen prácticamente el mismo valor. Hay que hacer constar que el operador B está muy entrenado en la apreciación del punto de viraje del eriocromo, por lo que sus resultados (tabla 5) pueden parecer más ajustados a los gravimétricos que los de los operadores A y C, poco habituados aún a la complexometría.

Se puede observar que los dos únicos valores cuya diferencia se sale (apenas) del margen admitido por las Normas A. S. T. M. para valores gravimétricos correspondientes a un mismo operador, son precisamente los relativos a los cementos 5 y 10 que contenían sulfuros (1).

T A B L A 5

Cemento núm.	SO ₂ %		Diferencias II-I
	Gravimetría (Operador A)	Complexometría (Operador B)	
	I	II	
1	1,60	1,57	-0,03
2	1,60	1,60	0,00
3	1,63	1,68	+0,05
4	1,68	1,71	+0,03
5*	1,70	1,81	+0,11
6	1,74	1,84	+0,10
7	1,92	1,84	-0,08
8	2,22	2,28	+0,06
9	2,72	2,87	-0,05
10*	2,75	2,86	+0,11
	Valor medio		+0,03
	Valor máximo x		+0,11
	Valor mínimo y		-0,08
	Diferencia x — y		0,19

* Los cementos números 5 y 10 contienen sulfuros.

3. Conclusiones

Los dos métodos complexométricos propuestos, el «de la ditizona» y el «del dicromato», lo mismo que el «del negro de eriocromo T» (1), pueden competir con el gravimétrico clásico.

Los dos primeros presentan, en relación con el tercero, la ventaja de una apreciación más fácil del punto de viraje del indicador, por lo cual pueden ser ejecutados por operadores sin entrenamiento especial en volumetrías complexométricas.

Los tres procedimientos complexométricos tienen ventajas indudables respecto del gravimétrico clásico, en lo que respecta a rapidez y facilidad de ejecución, por cuanto que evitan una calcinación y una pesada, indispensables en el método gravimétrico clásico. Con relación a éste tienen prácticamente el mismo grado de precisión y la misma reproducibilidad.

Los autores hacen constar su agradecimiento a la Srta. Palmira Gómez y a D. Angel Jiménez, Auxiliares de Laboratorio del IETCC (Departamento de Física y Química—Sección de Análisis—) por su colaboración en la obtención de los resultados analíticos.

bibliografía

1. CALLEJA, J., y FERNÁNDEZ PARIS, J. M.: "Determinación complexométrica de trióxido de azufre en el cemento Portland". *Revista de Ciencia Aplicada*, núm. 79, 120-125 (1961). *Últimos Avances en Materiales de Construcción*, núm. 100 (1960).
2. FLASCHKA, H.: *EDTA Titrations*, 36, 70 Pergamon Press, London (1959).
3. SCHWARZENBACH, G.: "Las complexonas en el análisis químico", pág. 37. Ed. Atlas, Madrid (1959).
4. BERMEJO, F., y PRIETO, A.: "Aplicaciones Analíticas del AEDT y análogos", pág. 172. Santiago de Compostela (1960).
5. CALLEJA, J., y FERNÁNDEZ PARIS, J. M.: "Determinación complexométrica de la alúmina en el cemento Portland", *Revista de Ciencia Aplicada*, núm. 69, 326-333 (1959). *Últimos Avances en Materiales de Construcción*, núm. 91 (1959).
6. HISADA, M., y KASHIKAWA, K.: *Jap. Analyst.* 9 (2), 87-91 (1960).
7. IRITANI, N., y TANAKA, T.: *Jap. Analyst.* 9 (1), 1-5 (1960).
8. BUDEVSKII, O. B.: *Zavodsk. Lab.*, 26 (1), 50-51 (1960).
9. JACKSON, P. J.: *Chimie et Ind.*, 434 (1954).
10. A. S. T. M.: *Standards*, C 114-61, Parte 4, pág. 73 (1961).
11. FEBRERO, F.: Citado por Buzzi, S. (referencia 12).
12. BUZZI, S.: "Contributo alla analisi rapida in cementeria". *L'Ind. Ital. Cemento*, 31 (2), 66-79 (1961).

Se puede observar que los dos únicos valores cuya diferencia se sale (apenas) del margen admitido por las Normas A. S. T. M. para valores gravimétricos correspondientes a un mismo operador, son precisamente los relativos a los cementos 5 y 10 que contenían sulfuros (1).

T A B L A 5

Cemento núm.	SO ₂ %		Diferencias
	Gravimetría (Operador A)	Complexometría (Operador B)	
	I	II	
1	1,60	1,57	-0,03
2	1,60	1,60	0,00
3	1,63	1,68	+0,05
4	1,68	1,71	+0,03
5*	1,70	1,81	+0,11
6	1,74	1,84	+0,10
7	1,92	1,84	-0,08
8	2,22	2,28	+0,06
9	2,72	2,67	-0,05
10*	2,75	2,86	+0,11
	Valor medio	+0,03
	Valor máximo x	+0,11
	Valor mínimo y	-0,08
	Diferencia x - y	0,19

* Los cementos números 5 y 10 contienen sulfuros.

3. Conclusiones

Los dos métodos complexométricos propuestos, el «de la ditizona» y el «del dicromato», lo mismo que el «del negro de eriocromo T» (1), pueden competir con el gravimétrico clásico.

Los dos primeros presentan, en relación con el tercero, la ventaja de una apreciación más fácil del punto de viraje del indicador, por lo cual pueden ser ejecutados por operadores sin entrenamiento especial en volumetrías complexométricas.

Los tres procedimientos complexométricos tienen ventajas indudables respecto del gravimétrico clásico, en lo que respecta a rapidez y facilidad de ejecución, por cuanto que evitan una calcinación y una pesada, indispensables en el método gravimétrico clásico. Con relación a éste tienen prácticamente el mismo grado de precisión y la misma reproducibilidad.

Los autores hacen constar su agradecimiento a la Srta. Palmira Gómez y a D. Angel Jiménez, Auxiliares de Laboratorio del IETCC (Departamento de Física y Química—Sección de Análisis—) por su colaboración en la obtención de los resultados analíticos.

bibliografía

1. CALLEJA, J., y FERNÁNDEZ PARIS, J. M.: "Determinación complexométrica de trióxido de azufre en el cemento Portland". *Revista de Ciencia Aplicada*, núm. 79, 120-125 (1961). Últimos Avances en Materiales de Construcción, núm. 100 (1960).
2. FLASCHKA, H.: *EDTA Titrations*, 36, 70 Pergamon Press, London (1959).
3. SCHWARZENBACH, G.: "Las complexonas en el análisis químico", pág. 37. Ed. Atlas, Madrid (1959).
4. BERMEJO, F., y PRIETO, A.: "Aplicaciones Analíticas del AEDT y análogos", pág. 172. Santiago de Compostela (1960).
5. CALLEJA, J., y FERNÁNDEZ PARIS, J. M.: "Determinación complexométrica de la alúmina en el cemento Portland". *Revista de Ciencia Aplicada*, núm. 69, 326-333 (1959). Últimos Avances en Materiales de Construcción, núm. 91 (1959).
6. HISADA, M., y KASHIKAWA, K.: *Jap. Analyst.* 9 (2), 87-91 (1960).
7. IRITANI, N., y TANAKA, T.: *Jap. Analyst.* 9 (1), 1-5 (1960).
8. BUDEVSKII, O. B.: *Zavodsk. Lab.*, 26 (1), 50-51 (1960).
9. JACKSON, P. J.: *Chimie et Ind.*, 434 (1954).
10. A. S. T. M.: *Standards*, C 114-61, Parte 4, pág. 73 (1961).
11. FERRERO, F.: Citado por Buzzi, S. (referencia 12).
12. BUZZI, S.: "Contributo alla analisi rapida in cementeria". *L'Ind. Ital. Cemento*, 31 (2), 66-79 (1961).