

Viene 2 (7) 787-754, Jul-Ag. '40

Generalidades sobre rocas y análisis químicos de suelos.

(Conclusión).

Aycardo OROZCO.

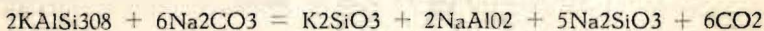
CUARTA PARTE

DISCUSIONES QUIMICAS Y OBSERVACIONES GENERALES

Tomaré como base para estas anotaciones un análisis químico de suelo siguiendo el método de la fusión con carbonato de sodio, acentuando mis apuntes sobre los distintos métodos seguidos para la determinación de los elementos hierro, aluminio, calcio, magnesio, fósforo y potasio, partiendo de una solución clorhídrica.

Al tratar la muestra con carbonato de sodio con una molécula de agua o anhidro a la temperatura de la fusión se acusa una modificación de la molécula de silicatos complejos, haciéndolos pasar a la forma de silicatos alcalinos que es la operación que en química se conoce con los nombres de Disgregación o Desgregación. Los demás minerales presentes en la muestra se modifican, obteniéndolos así en forma de aluminatos y fosfatos. De esta manera se tienen silicatos, aluminatos y fosfatos de hierro, calcio, magnesio, manganeso, bario, etc., solubles en soluciones de ácido clorhídrico.

Una sencilla ecuación dará idea del cambio que se opera en los silicatos:



En relación con los silicatos anotaré que, hallándose como silicatos alcalinos, al ser tratados por el ácido clorhídrico, reaccionan dando lugar a la formación de cloruros para quedar ácido silicílico libre, esto en virtud de uno de los principios que

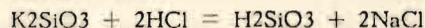
forman parte de los trabajos de Berthelot que dice: "Un ácido reacciona con una sal, cuando el ácido de ésta es más insoluble que aquel". Es lógico que lo anotado para los silicatos se extiende a los otros compuestos que se hallan presentes en la muestra. Si al retirar el crisol cuando se cree efectuada la fusión y ya se haya iniciado el enfriamiento se nota la formación de pequeños cráteres por aparición de burbujas, es signo de que aún hay liberación de anhídrido carbónico, y, por consiguiente, la operación del calentamiento fuerte, debe prolongarse un poco más para completar la operación.

Las coloraciones más comunes en la masa vitrificada y fría son azul verdoso debido al manganato de sodio que se ha formado al combinarse el bióxido de manganeso con el carbonato de sodio en la fusión con presencia de oxígeno y cuya fórmula química es NaMnO_4 . Es común también una coloración amarillo-morena debido al carbonato férrico formado que predomina sobre la coloración del manganato de sodio cuando la muestra es abundante en hierro.

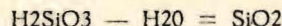
Silice.

Como al disgregar los silicatos se han formado silicatos alcalinos o polisilicatos alcalinos también atacables por el ácido clorhídrico, explicase con ecuaciones cómo se separa la silice para su determinación.

Si lo que ocurre es la formación de sales derivadas del ácido silícico H_2SiO_3 , al tratarlos con ácido clorhídrico se tendrá lo siguiente:

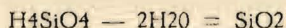


Este ácido al ser calentado se deshidrata y pasa a la forma de anhídrido silícico, según la ecuación siguiente:

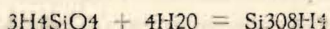


que es lo que queda sobre el filtro, al efectuar las filtraciones en forma de lo que se denomina "Silice gelatinosa". Si ocurre la formación de ácido ortosilícico H_4SiO_4 , sucederá idéntico fenómeno, ya que con el calentamiento sufre deshidratación y vie-

ne la consiguiente formación de anhídrido, según la ecuación:



Algunos autores como Swarts y otros están acordes en que la sílice gelatinosa es un anhídrido imperfecto formado por la pérdida de moléculas de agua del ácido ortosilícico tricondensado así:



En realidad esto que tales autores denominan anhídrido imperfecto, yo creo que no es otra cosa que un ácido trisilícico polimero del ácido ortosilícico. Pero sea de ello lo que fuere, lo cierto es que éste o los ácidos anteriormente apuntados al sometérselos al calentamiento, pierden agua y pasan a la forma de anhídrido silícico SiO_2 .

En la separación de la sílice son indispensables las dos evaporaciones y calentamientos anotados atrás, porque existe una causa de error en una sola evaporación, cual es la tendencia del anhídrido silícico a formar hidrosales de ácido silícico, ortosilícico u otros que se pasan a través del filtro. La segunda evaporación completará la hidrogelación de la sílice y permitirá su correcta determinación.

Hay un detalle que no por lo sencillo debe restársele importancia; este es el de la adición de unos 5 cc de ácido clorhídrico concentrado después de cada uno de los calentamientos a que se somete el aglutinado para la separación de la sílice y cuando esté ya éste frío. Con estas adiciones se procura la modificación de las sales básicas de aluminio, magnesio y hierro que se hayan formado y se hacen pasar a sales neutras solubles. No es recomendable la adición de mayor cantidad de ácido por dos razones primordiales: porque éste cumple a cabalidad la disolución de las sales básicas y porque con ella no se alcanza a diluir la sílice que es bien soluble en el ácido concentrado.

Observadas estas indicaciones se procede a la filtración y luego incineración de la sílice.

Para iniciar esta última operación yo me permito recomendar que los papeles de filtro en que se ha separado la sílice

sean primero desecados en la estufa a una temperatura de unos 110°C para luego ponerlos en el crisol que ha de servir para la incineración. Si esta operación se ha de llevar a cabo con el soplete, es conveniente someter el crisol con los papeles previamente doblados de tal manera que queden en el interior del crisol y se eviten así posibles pérdidas a un calentamiento inicial suave con la llama del mechero, este se va acentuando con elevaciones sucesivas del mechero. Se descartan con mayor seguridad las posibilidades de echar a perder el trabajo, subiendo el mechero gradualmente que no bajando el soporte que sostiene el crisol, pues un movimiento brusco de los tan comunes al hacer deslizar las argollas por el eje del soporte, hará perder un trabajo ya considerable. Cuando se haya alcanzado la máxima intensidad en el calentamiento con el mechero, se inicia la acción del soplete teniendo gran cuidado de evitar las pérdidas que se suceden por el desplazamiento de aire que ocurre con la proyección de la llama del soplete, lo que se conseguirá manteniendo éste a un nivel más bajo del de la parte superior del crisol, es decir, el soplete debe obrar oblicuamente de abajo hacia arriba.

Si la incineración se ha de hacer en un horno eléctrico (mufla) puede operarse de dos maneras, partiendo de la desecación hecha en la estufa 1°. Puede iniciarse la incineración en el horno conectando éste en el momento de introducir el crisol y dejando allí hasta terminarla. 2°. Para economizar tiempo se puede conectar el horno con anterioridad, e iniciar la operación con el calentamiento en el mechero y llevar el crisol cuando su temperatura oscile alrededor del rojo sombra.

La incineración debe considerarse terminada unos 30 a 50 minutos después de alcanzada la temperatura del rojo blanco, pues al cabo de este tiempo el papel de filtro ya ha pasado íntegramente a ceniza y la sílice ha perdido la higroscopicidad que adquiere al ser deshidratada a una baja temperatura.

Usando este procedimiento para la determinación de la sílice se cometen pequeños errores por impurezas en esta de sesquióxidos de hierro, aluminio y titanio y pentóxido de fósforo, que en la práctica común y desde el punto de vista agronómico, no tienen importancia. Si éstos quieren evitarse, es necesario someter el SiO_2 a un proceso más empleado y que se puede

ver descrito en "Applied inorganic analysis" by Dr. W. F. Hillebrand.

Oxidos de hierro y aluminio.

En esta determinación pueden ocurrir algunos errores de los cuales anotaré los más comunes. El hidrato de amonio que se usa en la precipitación debe ser muy fresco, pues si no reúne entre sus condiciones de pureza ésta, se corre el riesgo de que contenga carbonato de amonio formado a expensas del anhídrido carbónico (CO_2) del aire, el cual hará precipitar parte del calcio, como carbonato y habrá entonces dos errores: 1°. Aumento de peso de los sexquióxidos o del aluminio si se llega hasta la determinación, y 2°. la consiguiente disminución del calcio, toda vez que se utiliza para su determinación el filtrado resultante en la anterior.

Si el amoníaco no se agrega en un exceso conveniente, pueden suceder los siguientes errores: 1°. Si el exceso de amoníaco es deficiente por defecto, el magnesio se precipitará por ausencia de sales amoniacaes, especialmente de cloruro (NH_4Cl) y se presentará un caso semejante al ya descrito para el calcio; aumento de peso en los sexquióxidos y disminución en el del magnesio. 2°. Si el exceso de hidrato de amonio es deficiente por abundancia, habrá disolución de parte del hidrato de aluminio, que pasará al filtrado y creará una condición errónea inversa a las ya descritas.

Por último, si el amoníaco presenta laminillas de vidrio descompuesto o de sílice por el ataque de éste al silicato que constituye el vidrio en el recipiente, debe rechazarse.

El calentamiento de la solución ya adicionada de hidrato de amonio no debe prolongarse, pues puede suceder una descomposición del cloruro de amonio y el ácido clorhídrico formado disolverá parte de los hidratos precipitados, especialmente el de aluminio.

He recomendado desecar a 110°C él, o los papeles de filtro con el precipitado resultante antes de la incineración, porque la experiencia me ha enseñado que si no se hace esto, el producto de la incineración queda moreno oscuro, casi negro, por pequeñas formaciones de magnetita (Fe_3O_4) que se presentan al someter a fuertes temperaturas el hidrato férrico en presencia de

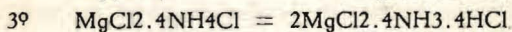
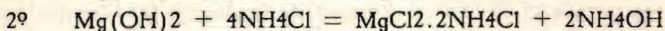
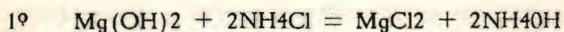
agua libre y abundante y creará un error que, aunque pequeño, debe evitarse.

Determinación del calcio.
(Gravimétrico).

Para la precipitación del calcio es necesario tener en cuenta varios detalles.

1º.—Es necesario que en la solución donde se va a determinar el calcio se encuentre el cloruro de amonio en abundancia para evitar la precipitación del magnesio, ya que aquél disuelve el hidrato de magnesio formado con el hidrato de amonio adicionado. La solubilización del hidrato de magnesio en las sales amónicas, especialmente en el cloruro, puede explicarse así: 1º. por la disminución de iones hidroxílicos, debida al aumento de hidrato de amonio no disociado; 2º. Por la formación de sales dobles amónicas, y 3º. Por formación de complejos amoniacaes. En términos generales es más comunmente aceptada la primera explicación.

Con ecuaciones químicas los tres casos se expresan así:

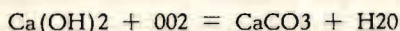
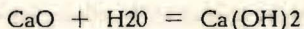


2º.—Teniendo un medio abundante en sales amoniacaes, es importante calentar las dos soluciones, la que contiene el calcio y la de oxalato de amonio, pues aunque éste precipita el calcio en frío como oxalato de calcio insoluble en agua y ácidos débiles y soluble en ácidos fuertes, no sirve tal precipitación para separar el calcio, porque el precipitado que se forma es tan fino que atraviesa el filtro proporcionando una causa de error. Entonces se precipita en caliente, con lo cual se procura la formación de cristales de tamaño regularmente grandes de oxalato de calcio que no pasarán el filtro. Esta condición y el reposo que se proporcione a la solución ya adicionada de oxalato de amonio aseguran una completa precipitación del calcio.

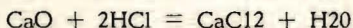
He recomendado la pesada del calcio como óxido, pero advertido que esto puede proporcionar un dato erróneo, toda vez que se corre el peligro de pesar parte del calcio como carbona-

to por la formación que ocurre de éste con la humedad y el anhídrido carbónico del aire.

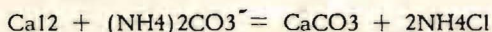
Debido a la gran higroscopicidad del óxido de calcio, mientras se pesa parte de él pasará a la forma de hidrato con el agua del aire, y éste reaccionará con el anhídrido carbónico del ambiente, formándose así carbonato de calcio. Las siguientes ecuaciones lo demuestran:



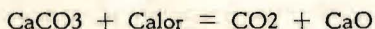
Entonces, para una correcta determinación debe procederse así: Una vez frío el crisol que contiene el óxido de calcio, se le gregan unas gotas HCl diluido al 50% y se somete a un calentamiento suave para procurar la evaporación sin ebullición. De esta manera el óxido pasa a cloruro.



Hecho esto se agrega un poco de una solución concentrada de carbonato de amonio para hacer pasar el calcio a carbonato. Esta reacción es posible debido al siguiente principio: "Una sal en solución reacciona con otra, también en solución, cuando de la mutua acción resulta una sal más insoluble que las empleadas". Con ecuaciones se explica el aserto, así:

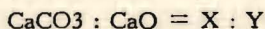


Este cloruro de amonio se destruye por calentamiento suave, pues si se calienta fuertemente se descompone el carbonato y vuelve el calcio a pasar a la forma de CaO, así:



El crisol con el carbonato se lleva al desecador, se deja enfriar y se pesa para dar el calcio como carbonato, o, más correctamente, como óxido.

A continuación expreso las operaciones que hay que efectuar para convertir el carbonato en óxido:



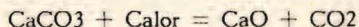
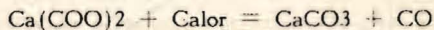
X peso hallado del carbonato.

Reemplazado por los pesos atómicos, se tiene:

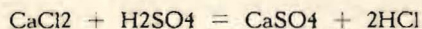
$$100 : 56 = X : Y$$

O simplemente puede multiplicarse el dato hallado por el factor de conversión 0.5603 y se tendrá el calcio como óxido de calcio.

También es muy aconsejable el estado de sulfato, operando así: Al crisol que contiene el óxido de calcio una vez incinerado el oxalato, el cual dicho sea de paso, se descompone, por alta temperatura, así:



se le agregan unos pocos centímetros cúbicos de solución de ácido clorhídrico al 50%, con lo cual el óxido pasa a cloruro; después se agrega un poco de solución al 50% de ácido sulfúrico en exceso, para llevar el cloruro a la forma de sulfato, según el principio siguiente: "Un ácido reacciona con una sal cuando el ácido de ésta es más volátil que el ácido adicionado". Por ecuaciones se representa así toda la operación:



Se evapora con calentamiento suave y después se calcina fuertemente.

Se lleva al desecador y se pesa dando el dato como óxido de calcio, multiplicando el peso hallado por el factor 0.7350 o haciendo las conversiones:

$$\text{CaSO}_4 : \text{CaO} : X : Y$$

X peso del sulfato hallado.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS PARA LA DETERMINACION DEL CALCIO

1º.—Basado en la valorización del ácido oxálico con que esté combinado al precipitarlo con oxalato de amonio y dedu-

ciendo la cantidad de calcio que la acompaña.

2^o.—Precipitando el calcio con un exceso de oxalato de amonio de título conocido y valorando el oxalato libre.

Si es cierto que el método volumétrico es criticado por algunos autores que anotan un error por defecto que puede llegar hasta 0.64 por ciento, yo lo he adoptado por dos motivos: por más preciso, pues de cinco ensayos volumétricos que hice, los cuales los comparé con cinco gravimétricos efectuados sobre la misma solución correctamente valorada, obtuve mejores resultados con el volumétrico; y 2^o. por la economía de tiempo, ya que es bien notable y que admite un sacrificio del gravimétrico, aunque se admita como más preciso.

METODO DIRECTO

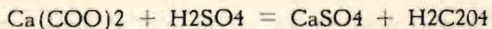
Teniendo ya el calcio precipitado como oxalato, habiendo observado las anotaciones expuestas para el método gravimétrico y una vez reposada la solución, se filtra y lava con poca agua destilada.

Después se coloca el filtro con el precipitado en el vaso donde se hizo la precipitación, y se agregan unos 60 a 80 cc. de agua y unos 20 a 25 cc. de solución de ácido sulfúrico al 50% y se calienta para procurar una mejor solución del oxalato de calcio, ya que atrás se anotó su solubilidad en ácidos fuertes. Cuando se crea que el papel de filtro esté libre de oxalatos por la solubilidad de éste, se coloca valiéndose de un agitador de vidrio sobre las paredes del vaso que contiene la solución, de tal manera que quede fuera de la solución; allí se sujeta con el chorro del frasco lavador.

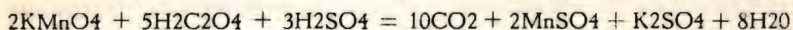
Teniendo la solución caliente con una temperatura que fluctúe entre 60 y 80°C se le va dejando caer de una bureta, solución decimonormal de permanganato de potasio, hasta que sea persistente de una coloración ligeramente rosada.

Cuando se llegue a esta condición, se hace caer el papel que localizó sobre las paredes del vaso, y si después de agitarlo en la solución, la coloración rosada desaparece, se continúa una adición de solución de permanganato, muy delicada, hasta que nuevamente persista tal tinte; si al agitar el papel del filtro, la coloración no desaparece, no se agrega más solución de la bureta y la operación se considera finalizada. De esta manera se:

valora el ácido oxálico que estaba combinado con el calcio y que ha sido desalojado de esa sal por el ácido sulfúrico, según la siguiente ecuación:



Este ácido oxálico en caliente y en presencia del ácido sulfúrico libre, es oxidado por el permanganato, según la ecuación siguiente:



Se hacen los cálculos teniendo en cuenta que

1 cc. N/10 de KMnO_4 equivale a 1 cc. de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ N/10

O sea que

0.0031606 grs. de KMnO_4 equivalen a 0.0063024 grs. de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Se multiplican los centímetros cúbicos de solución de permanganato gastados en la operación por el factor 0.0063024 y se tendrá el dato del ácido oxálico que estaba combinado con el calcio. Después se hacen las conversiones del caso para dar el calcio en términos de CaO .

METODO INDIRECTO

Valoración del ácido oxálico libre.

La solución en que se va a determinar el calcio previamente diluida, calentada y adicionada de hidrato de amonio y cloruro amónico, se le agrega una cantidad determinada de ácido oxálico decimonormal (50 a 100, cc. según la riqueza en calcio de la muestra), para precipitar el calcio. Todo esto se hace en un matraz aforado. Se agrega agua hasta la marca y se deja en reposo por 8 a 10 horas. Del líquido claro se toma una cantidad determinada, se acidula con ácido sulfúrico y se titula con permanganato N/10. Si se han tomado 25 cc. del líquido del matraz aforado y éste tiene una capacidad de 500 cc., el número de cc. de permanganato, gastados en la operación, se multiplican por 20 y el dato corresponderá al ácido oxálico que no reaccionó. Este resultado se resta al número de cc. de

ácido oxálico empleado y la diferencia corresponderá al que reaccionó con el calcio para precipitarlo como oxalato.

Se multiplica por 0.0028035 para obtener el dato en términos de CaO, ya que este número es el factor equivalente del CaO en solución N/10.

Magnesio. (Gravimetría).

La determinación del magnesio es quizás una de las más delicadas en un análisis de suelos. Yo la he practicado porque creo que su importancia no es muy secundaria en un análisis, toda vez que, estando considerado como uno de los seis primeros elementos biogénéticos, ella debe sumarse para hacer más completo el análisis.

La determinación gravimétrica está rodeada de graves escollos que sólo se pueden salvar mediante una práctica inteligente de parte del analista y una delicadeza especial. Ella se basa en la precipitación del magnesio al estado de fosfato amónico magnésico, el cual al calcinarlo pasa a la forma de pirofosfato magnésico, ya que los fosfatos bimetalicos pasan a pirofosfatos por calcinación. Según lo anterior tenemos que, al calcinar el fosfato amónico magnésico, pasará a la forma antes mencionada, según la siguiente ecuación:



Al agregar el hidrato de amonio y el cloruro de amonio para crear el medio que exige la precipitación correcta con fósforo disódico, el cual me ha dado mejores resultados a pesar de ser muy recomendado por algunos autores el de amoníaco. El dipotásico puede usarse para reemplazar los anteriores cuando no se tengan en el laboratorio; cuando se hagan las mencionadas adiciones debe tenerse en cuenta las siguientes advertencias:

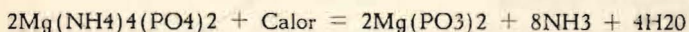
1ª—El cloruro de amonio debe hallarse en abundante exceso para evitar que se opere una ligera solubilidad del fosfato amónico-magnésico, ya que, aunque muy poco, lo disuelve dando así un error por defecto.

2ª—Si el cloruro de amonio escasea, se formará algo de hidrato de magnesio, el cual hará que parte del elemento inves-

tigado se precipite como fosfato trimagnésico que no se modifica con la calcinación, ya que los fosfatos trimetálicos no sufren alteración a temperaturas inferiores a 1000°C.

3ª—La adición de amoníaco debe hacerse lentamente y hasta obtener un medio neutro o ligeramente ácido, porque si se crea un medio alcalino por exceso de amoníaco se favorece la formación de hidrato magnésico, el cual al agregar el fosfato disódico hará precipitar parte del magnesio como fosfato magnésico de que ya hablé.

He dicho que la adición debe hacerse lentamente, porque si se hace de un solo golpe se formará, al agregar el fosfato, un poco de fosfato amónico-magnésico, el cual, al ser calcinado, pasará a metafosfato según la siguiente ecuación:



Proporcionado un error.

La precipitación con una solución de fosfato disódico al 10% debe hacerse en frío echando el fosfato rápidamente y dejando reposar durante 12 o 24 horas, al cabo de las cuales se filtra en papel y se lava el precipitado con agua amoniacal (al 5%) ya que esto purifica el precipitado y no se corre el peligro de que se disuelva, porque el fosfato amónico-magnésico una vez formado no se disuelve en un agua así alcalinizada.

Lavado y secado se incinera a baja temperatura, pues no es necesario la alta. A ésta puede llegarse cuando sea necesario para obtener un precipitado bien blanco. El dato obtenido se multiplica por el factor de conversión 0.3621 para darlo como óxido de magnesio, ya que hasta ahora se tiene como pirofosfato. También puede efectuarse la conversión para darlo como óxido.

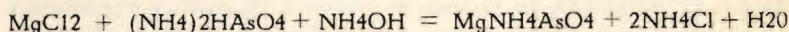
SEGUNDO METODO

Precipitación del magnesio al estado de arseniato amónico-magnésico para luego obtenerlo como piroarseniato por calcinación.

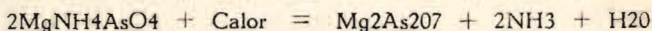
Este método, aunque muy escasamente usado, yo lo ensayé con resultados bastante satisfactorios. Lo anotaré a continuación a título de información para que, llegado el caso, se

pueda usar observando si las condiciones inherentes a su proceso. Este método es aplicable para aquellos casos en que no se tengan los fosfatos disódicos, potásico o amónico. Puede emplearse cualquiera de los tres arseniados: el de sodio, potasio, aunque hay cierta preferencia por el de amonio.

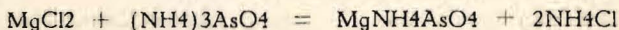
Su fundamento es el siguiente: al tratar el cloruro de magnesio en presencia de amoníaco y cloruro de amonio por una solución de arseniato, se precipitará aquel en la forma de arseniato amónico-magnésico, el cual al ser calcinado pasará a piroarseniato. El arseniato que se use debe ser, como el fosfato, dimetálico, aunque si se usa el de amonio puede, como con el fosfato, usarse el trimetálico. Usando el arseniato diamónico las reacciones serán:



y al calcinar, se tendrá:



Si se usa el triamoníaco, las reacciones están explicadas por la siguiente ecuación:



este arseniato, como se ha visto, pasa a piroarseniato al calcinarlo.

Este método tiene una causa de error y es la reducción que puede sufrir el arseniato en presencia del CO que resulta de la materia orgánica del filtro al calcinarlo junto con el precipitado, pues hará pasar una pequeña porción a arseniato y aun hasta arsénico libre, dando así un ligero error por defecto en el peso.

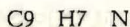
Este error es tan pequeño que puede despreciarse, ya que la acción del óxido de carbono es muy rápida y, por consiguiente, su acción reductora para oxidarse a anhídrido carbónico, es muy ligera. Si no quiere pecarse por falta de gran precisión, puede separarse el precipitado por lavados, recogiendo el agua resultante en cápsula y evaporándola a baja temperatura, para luego calcinarlo. Yo no recomiendo esta última operación por juzgarla de poca importancia. Otra advertencia importante a

observar en este método es la baja temperatura que debe tener la solución magnésica en el momento de agregar la solución de arseniato, lo cual puede fácilmente obtenerse por adición de un poco de alcohol etílico a tal solución o por sumersión del recipiente que la contiene en agua con hielo.

TERCER METODO

Método de δ —Hidroxyquinoline

Teniendo a disposición este reactivo, que es un derivado hidroxilado de la quinolina, el cual, como todos sus derivados, participa del carácter básico de la quinolina y del carácter de acidez del fenol, siendo la quinolina un compuesto considerado como un naftalena en el cual el grupo CH, que corresponde a la posición α (alfa) es reemplazado por un átomo de nitrógeno, presentando así la siguiente fórmula condensada:



Disponiendo, como atrás decía, de este reactivo, el método es bastante recomendable por la economía de tiempo que proporciona sin detrimento de la precisión.

Siguiendo las completas indicaciones consignadas por el Dr. Antonio Durán A. en su magnífico trabajo titulado "Análisis químicos de las rocas de Antioquia", tuve oportunidad de practicar este método en el Laboratorio Departamental del Valle del Cauca, con resultados francamente satisfactorios.

A continuación lo describiré, advirtiendo que él debería vulgarizarse para análisis de suelos, ya que uno de los pequeños inconvenientes que se le han señalado es el de la voluminosidad del hidroxiquinolato de magnesio formado en la precipitación, hecho este que no debe tenerse en cuenta toda vez que el tenor de los suelos en magnesio es siempre inferior a 3% y precisamente la voluminosidad del precipitado es un poco engorrosa cuando se trata de muestras con un tanto por ciento mayor al ya anotado, lo cual tampoco es cuestión de mucha consideración, toda vez que puede tomarse una alícuota y hacer la determinación sin mayor precisión.

El filtrado resultante en la determinación del calcio como oxalato se reduce por evaporación a unos 150 a 200 cc.; des-

pués se agrega un poco de amoníaco y se acidula el líquido con unos 3 cc. de ácido clorhídrico, procurando que al hacer esta acidulación el líquido tenga una temperatura entre 60 y 70°C. Entonces se procede a agregar la solución de 8—hidroxyquinoline en una cantidad que puede variar entre 5 y 10 cc., según el tenor de magnesio que se juzgue en la muestra, lo cual puede apreciarse al iniciar la precipitación: la adición debe hacerse con agitación continuo. Terminada ésta, se inicia la adición de una solución no muy concentrada de hidrato de amonio, acompañada también de agitación. El fin de la precipitación se apreciará por el color amarillo que toma la solución por exceso de reactivo, por una reacción francamente alcalina, y por último, cuando pasado un momento de reposo suficiente para que el precipitado se haya depositado en el fondo del vaso y quede un líquido transparente en la parte superior, no ocurrirá más precipitación al agregar con suavidad unas gotas del reactivo.

Se continúa la operación filtrando y lavando el precipitado con una solución de amoníaco al 2 ó 3 por ciento en caliente.

La más importante de las recomendaciones que se prescriben en este método es la filtración en crisol de Cooch, usando de preferencia el de platino. En su defecto usé el de sílice fundida opaca ("Vitreosil") con magníficos resultados. El peso de estos crisoles debe determinarse previamente calentando entre 120 y 140°C para luego hacer las deducciones.

Advirtiendo que, como no siempre se tienen a mano estos elementos, yo ensayé la filtración en papel de filtro previamente tarado a 115°C, obteniendo resultados ampliamente satisfactorios.

Teniendo el precipitado debidamente filtrado y lavado, se pasa a la estufa para desecarlo a 110 o 120°C por una hora aproximadamente y luego al desecador para que se enfríe, después de lo cual se pasa multiplicando el dato hallado por el factor 0.1291 para darlo en términos de óxido, ya que al pesarlo se tiene como quinolinato de magnesio $(C_9H_6ON)_2Mg$.

Si se quiere pesar directamente como óxido se incinera iniciando la operación con calentamiento suave. Mas esto no es necesario, pues es un gasto inoficioso de tiempo, ya que los resultados al pesar como quinolinato son prácticamente iguales a

los obtenidos al llevar el magnesio a la forma de MgO por incineración.

METODO VOLUMETRICO

El filtrado obtenido en la determinación gravimétrica del calcio se lleva a volumen conocido. Se toma una alícuota, por ejemplo de 50 cc. y se neutralizan exactamente usando como indicador el ácido iosólico, la tintura de guayaco, la alizarina, el parnitrofenol o el tornasol, la fenocetolina, etc., que son los indicadores más apropiados para valorar bases fuertes, ya que, por ser ácidos débiles, forman sales poco estables o hidrolizables. Si no se tienen éstos a la mano, puede usarse la fenolftaleína, la tropeolina 00 o la curcuma.

Hecha la neutralización, se agregan 50 cc. de hidrato de sodio o potasio decimonormal y se calienta a unos 70°C, después de lo cual se filtran unos 10 cc. por papel de filtro seco y se bota el filtrado resultante; después se toman exactamente 20 cc. y se filtran. Una vez hecho esto, se titula el exceso de álcali con ácido clorhídrico decimonormal; se hacen las operaciones del caso y se multiplica por 0.002016 que es el equivalente de MgO para dar el dato en términos de óxido de magnesio.

FOSFORO

(Método gravimétrico).

El método que a continuación detallaré y que es comúnmente conocido como el de la mixtura magnésiana o método de Schmitz, da resultados muy satisfactorios si en su ejecución se observan las precauciones prescritas. Su fundamento es la precipitación del fósforo como fosfato amónico-magnésico para después pesarlo como pirofosfato de magnesio, usando como precipitante, una mezcla de cloruro de amonio, cloruro de magnesio, hidróxido de amonio y agua en las proporciones que adelante señalaré, denominada mixtura o mezcla magnésiana. Particularmente yo me permito recomendar la ejecución de este método cuando se disponga de tiempo para hacerlo.

Al determinar el magnesio he señalado las causas de error que pueden ocurrir en la precipitación por formaciones de fosfatos que no pasan a la forma de pirofosfatos, que es lo primordial.

En éste se opera así: de la solución que resulte al determinar la sílice y que se llevó a un volumen determinado, se toma una porción exactamente medida. No hay necesidad de nuevas adiciones de ácido clorhídrico, toda vez que la solución debe llevar un ligero exceso de este ácido. Se neutraliza la solución, previamente diluida, con hidróxido de amonio y se agregan unos 10 cc. de una solución al diez por ciento de cloruro de amonio y en seguida se agrega la mezcla magnesiada hasta la completa precipitación. Se deja en reposo por una media hora y se hace una adición de hidrato de amonio concentrado. Las adiciones de amonio deben calcularse en un volumen igual a un quinto del volumen de la solución después de la precipitación. Se deja el vaso con el precipitado en un lugar de reposo por espacio de unas tres horas agitando fuertemente con la varilla cada media hora. Después se filtra, lava, incinera y pesa, observando las mismas precauciones dadas para el magnesio en la determinación como pirofosfato.

Mezcla Magnesiada. — Preparación.

Dilúyense 55 gramos de cloruro de magnesio cristalizado y 140 grs. de cloruro de amonio en agua; se añaden luego 130 cc. de hidrato de amonio G. e. 0.90 y se completa con agua destilada hasta 100. Esta solución es estable y por consiguiente, puede guardarse bastante tiempo, aunque a veces ataca el vidrio del recipiente haciendo precipitar sílice hidratada en forma de grumos blancos procedentes del silicato de que está hecho el frasco. En tal caso debe clarificarse la solución por filtración. Si no se dispone de frascos buenos para guardar la mezcla, lo más aconsejable es preparar una pequeña porción para hacer el trabajo que se desea.

Segundo método.

A estado de pirofosfato después de haber precipitado el fósforo como fosfomolibdato de amonio.

Una vez precipitado el fósforo con el molibdato de amonio, filtrado y lavado se disuelve el fosfomolibdato en hidrato de amonio, y una vez correctamente lavado el filtro, se agrega un poco de ácido clorhídrico con lentitud. Luego se precipita con

la mezcla magnesiada y se continúa la operación en la forma anteriormente descrita.

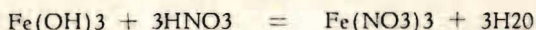
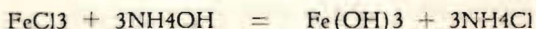
A decir verdad, este método no me ha parecido tan ventajoso que merezca preferirse al gravimétrico o al volumétrico por separado. La precisión que ofrece es más o menos igual a los anteriores, siendo quizás más peligroso, ya que se involucran en uno las causas de error que acuden en dos métodos.

Método volumétrico de Sonnenschein o del molibdato de amonio.

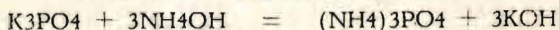
Se basa en la modificación de los fosfatos solubles, monometálicos y los di o trimetálicos, mediante el hidrato de amonio para llevarlos a la forma de fosfato de amonio, por la adición de éste y la consiguiente de ácido nítrico para llevar a nitratos los hidratos que se precipiten y crean un medio nítrico.

Teniendo, pues, el fósforo como fosfato de amonio, éste pasará a la forma de fosfomolibdato de amonio mediante la adición del molibdato de amonio, que es una sal del ácido molibdico, H_2MoO_4 , y en presencia de ácido nítrico libre.

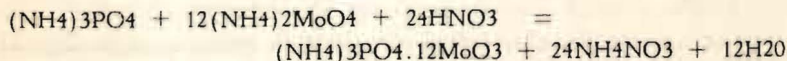
Las reacciones que se operan son así para la formación y disolución de los hidratos, tomando cualquiera de los cloruros presentes:



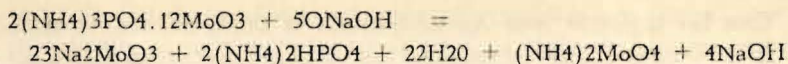
y para la formación del fosfato de amonio, así:



Al agregar el molibdato de amonio en presencia de ácido nítrico, se opera la siguiente reacción, que exige una temperatura de 65°C para ser completa:



Al agregar el hidrato de sodio para disolver el fosfomolibdato y titular el exceso de base con un ácido que la práctica corriente ha adoptado al sulfúrico, se suceden las siguientes reacciones:



Este exceso de hidrato de sodio es el que se titula.

El número de centímetros cúbicos de ácido sulfúrico N/10 gastados se multiplica por su factor de normalidad y luego se resta del número de centímetros cúbicos de NaOH empleado y la diferencia se multiplica por el factor de conversión 0.0003085 para obtener el dato en P205 directamente.

También se puede operar así, tomando números al azar:

NaOH N/10 de F 1.01 agregados previamente 15 cc.

H₂SO₄ N/10 de F 1.00 gastados para neutralizar 10 cc.

Se multiplican por sus factores las cantidades compuestas:

$$\text{NaOH N/10} \quad 15 \times 1.01 = 15.15$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N/10} \quad 10 \times 1.00 = 10.00$$

Diferencia entre las cantidades 15.15 — 10.00 = 5.15 y se hacen las operaciones teniendo en cuenta que:

$$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 : \text{P205} : 2 :: P : X$$

reemplazando por los pesos atómicos y el dato hallado:

$$1877 : 71 :: 5.5 : X$$

$$X \text{ \% de P205}$$

POTASIO

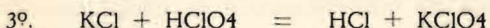
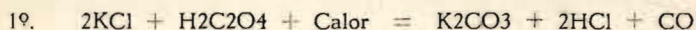
(Método gravimétrico de Schlosing-Wense).

Este se basa en la conversión de las sales de potasio en carbonato, luego en cloruro y por último en perclorato para aprovechar la solubilidad del perclorato de sodio en alcohol etílico y separarlos, previamente purificados, mediante tratamiento con este alcohol.

Con la primera evaporación que se practica en este método, sólo se persigue la completa fijación de las sales de potasio.

Con la segunda, una vez adicionado el ácido oxálico, se obtiene la formación de carbonatos con cationes metálicos de los metales que había en la muestra, para luego aprovechar la solubilidad de los carbonatos de sodio y potasio y separarlos de los restantes por filtración. Con la tercera evaporación, seguida como la segunda, de calentamiento fuerte, se consigue la completa purificación de los carbonatos de sodio y potasio después de diluir, desintegrar y filtrar; el ácido clorhídrico se agrega para convertir los carbonatos en cloruros, según el principio que dice: "Un ácido reacciona con una sal cuando éste es más fijo que el de la sal". Los cloruros pasan a percloratos en presencia de ácido perclórico, ya que "un ácido reacciona con una sal, cuando resulta una sal más insoluble que la empleada".

Por ecuaciones químicas este método se verá claro, así:



Obtenido el potasio como perclorato se puede calentar con confianza hasta 120° o 130°C para desecarlo, ya que su paso a cloruro con liberación de oxígeno por calentamiento no se efectúa a menos de 170 a 180°C.

El dato obtenido puede multiplicarse por el factor de conversión 0.3399 para darlo en términos de óxido de potasio K₂O o se pueden hacer las conversiones del caso de la manera ya indicada para otros casos.

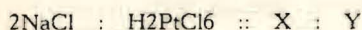
Segundo Método.

Al estado cloroplatinato potásico.

Para la ejecución de este método se puede usar la solución resultante en la determinación de los óxidos totales del calcio y el magnesio, siempre que este último se haya determinado con fosfato de amonio. Si no se puede o no se quiere usar esta solución, es preciso tomar una cantidad determinada de la original y eliminar las sales de hierro, aluminio, calcio y magnesio y si se presume abundancia de bario, eliminarlo por precipitación con ácido sulfúrico (el magnesio se precipita con fosfato de amonio), para purificar los cloruros de sodio y po-

tasio de los otros elementos por precipitaciones y luego por calentamiento para expeler las sales de amonio, lo cual se puede hacer en cápsula de platino calcinado a baja temperatura. Hecho esto, se deja secar, se agrega un poco de caldo clorhídrico diluido, se evapora a sequedad, se calcina a baja temperatura y se pesa después de enfriar, anotando cuidadosamente este dato.

Después se hace de cuenta que todo este cloruro hallado es de sodio y se hacen los cálculos para saber cuánto reactivo debe usarse, así:



X peso hallado.

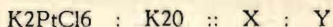
Se hace una solución al 10% de ácido cloroplatínico, comúnmente llamado cloruro de platino y se usa de acuerdo con el dato hallado y la dilución hecha.

Sabiendo cuánto reactivo debe usarse, se diluyen los cloruros en un poco de agua, y si se ha usado la cápsula de platino, transfíeranse cuidadosamente a una de porcelana. Se agrega la cantidad de reactivo hallada y se lleva al baño maría para concentrar hasta consistencia siruposa. Luego se deja en reposo hasta que se enfríe y se agrega un exceso de alcohol metílico o en su defecto el etílico, lo más puro posible, agitando con una varilla; se deja decantar y se filtra agregando alcohol al filtrado por 2 ó 3 veces más. En caso de que sobre el filtro se noten puntos de un color más intenso que el del cloroplatinato de potasio, es porque aún queda allí cloroplatinado de sodio $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que hay necesidad de hacerlo pasar al filtrado por lavado con alcohol. Si sobre el precipitado del filtro aparecen cristales blancos o manchas del mismo color, es señal de que hay cloruro de sodio libre y por consiguiente que el cálculo para la cantidad de reactivo ha resultado erróneo, caso en el cual hay que eliminar el alcohol del filtrado por evaporación, sin llegar a la sequedad para no perder tiempo y agregar nuevamente reactivo para completar la precipitación.

Cuando la operación sea completa, se calienta el filtro con el precipitado de cloroplatinato de potasio en la estufa a unos 80°C y después se pasa a un cristalizador o cápsula previamen-

te tarados, usando un poco de agua para desprender lo poco que queda adherido al filtro. Después se calienta a unos 170°C, se enfría y se pesa.

En seguida se hacen los cálculos teniendo en cuenta la proporción:



X peso hallado.

Se reemplazan por los pesos atómicos y se da el dato en términos óxido de potasio K₂O.

También, se puede multiplicar el peso hallado por el factor de conversión 0.1931 para hallar el K₂O.

Habiendo practicado la purificación de los cloruros como lo dejé anotado, se me ocurrió purificarlos siguiendo el método que se sigue en la determinación del potasio por el ácido perclórico y lo practiqué con magníficos resultados y un gran ahorro de tiempo.

Operé así: evaporé la porción de solución original, la traté con ácido oxálico, haciendo las dos evaporaciones seguidas de calentamiento y luego llevé el sodio y potasio a la forma de cloruro por adición de un poco de ácido clorhídrico. Evaporé y calciné y de allí seguí las operaciones ya descritas.

Personalmente opino que este método no debe practicarse como el más corriente, dado lo largo que resulta y el costo del reactivo. Mas si se desea efectuar, yo insinúo purificar los cloruros en la forma que acabo de indicar, pues ello dará magníficos resultados y ahorrará tiempo.

METODO VOLUMETRICO DE G. JARAMILLO MADARIAGA

Entre los tres métodos practicados para la determinación del potasio, el que me dió resultados más uniformes y satisfactorios fue el ideado por el doctor Guillermo Jaramillo Madariaga, distinguido profesional colombiano, actualmente Jefe del Departamento de Investigaciones Químicas de la Facultad Nacional de Agronomía. El mejor elogio que se puede hacer de este método es decir que en varias Universidades Norteamericanas ha sido acogido por la rapidez con que se puede

ejecutar, por la sencillez de su proceso y por la gran eficiencia que asegura.

El fundamento de este método es el siguiente: Al agregar a una solución de una sal de potasio, otra de ácido fosfomolibdico, evaporar y luego agregar un poco de agua, se obtiene un residuo insoluble de fosfomolibdato de potasio, el cual, tratado con una solución valorada de NaOH, sin filtrar el exceso de ácido fosfomolibdato disuelto y usando como indicador la fenoltaleína, permite conocer la cantidad de ácido fosfomolibdico que no alcanzó a reaccionar con el potasio presente en la muestra.

La ecuación química es así:



La reacción que se opera en la titulación es la siguiente:



Como la titulación que se hace con la solución de NaOH es preciso hacerla a la temperatura de ebullición y a ésta el ácido fosfomolibdico deja un residuo insoluble, es necesario hacer algunos ensayos preliminares con la solución del ácido para saber cuánto hidrato de sodio gasta el residuo insoluble y estar en la seguridad de un dato correcto.

Para determinar el equivalente volumétrico del ácido fosfomolibdico se opera así: Se toman 2.5 c.c. de la solución del ácido preparado como adelante indicaré y se evaporan en cápsula de porcelana al baño maría hasta que deja de percibirse olor a ácido nítrico; se deja enfriar a la temperatura ambiente y se agregan 5 cc. de una solución al 10% de sulfato de sodio y una gota de fenoltaleína. Luego se neutraliza la porción disuelta con solución décimormal de NaOH con agitación continua y operando con prontitud. Se toma la cantidad de cc. gastados y luego se calienta hasta la ebullición para titular el remanente insoluble.

En las veces que practiqué esta operación obtuve en términos generales y estableciendo un promedio con los reactivos que he usado, todos de la misma certificación, un valor de 9.475 para el residuo insoluble de 2.5 cc. de la solución de ácido en términos de NaOH N/10 de $F = 1.002$ a la temperatura am-

biente de 25 grados próximamente (temperatura del salón en las horas de la tarde). Es claro que el dato que he obtenido no sirve para otras determinaciones, pues él se debe fijar antes de cada análisis, y dependerá de varios factores, tales como pureza de reactivos, factor personal, temperaturas, etc.

Para hallar el dato de potasio en K20 equivalente a cada centímetro de NaOH N/10 de $F = 1$ se usa una solución de nitrato de potasio, tomando porciones que representen unos 5 a 6 mgrs. de óxido. Este dato puede fluctuar en términos generales entre 0.00050 a 0.000520.

Antes de continuar anotaré la preparación de la solución de ácido fosfomolibdico usada como reactivo:

| | |
|----------------------------|-----------|
| Acido fosfomolibdico | 10 grs. |
| Agua hasta | 100 c. c. |

Se agregan luego 2 ó 3 cc. de ácido nítrico concentrado, se hierve y si hay residuo se separa por filtración.

Teniendo en cuenta el dato hallado del óxido de potasio equivalente a cada centímetro de NaOH N/10 de $F = 1$ debe procurarse que la muestra por analizar no contenga más de 6 miligramos de óxido, lo cual puede alcanzarse por disolución y tomando alicuotas en caso de abundancia de potasio en la muestra.

Es un requisito que no debe pasarse inadvertido la purificación de las sales de potasio y sodio por eliminación de sus acompañantes, sobre todo de las de amonio, ya que ellas pueden precipitar como fosmolibdato de amonio y perjudicar la veracidad de los resultados, aunque en términos generales, la presencia de calcio y magnesio en pequeñas proporciones no perjudica la exactitud de la determinación. Teniendo, pues, las sales de potasio y sodio en forma de residuo, se les agrega un poco de agua y 2.5 cc. de solución de ácido fosfomolibdico, se agita y se lleva al baño maría para evaporar hasta que no se perciba olor de ácido nítrico; después se retira y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Entonces se agregan 10 cc. de la solución de sulfato de sodio al 10% usada para determinar el equivalente volumétrico del ácido fosfomolibdico y cuidando que ella tenga la misma temperatura que marcó cuando se hizo la determinación del equivalente citado; en mi

caso 25° C. Se ponen luego unas pocas gotas de fenolftaleína y, obrando con prontitud se neutraliza con NaOH N/10 el exceso de ácido fosfomolibdico. Se anota la cantidad de álcali gastado en esta operación y se pone a calentar la cápsula de porcelana con su contenido hasta la ebullición. Alcanzada ésta se continúa el ensayo volumétrico del fosfomolibdato de potasio hasta que la coloración roja sea permanente.

A continuación mostraré algunas observaciones consignadas por el doctor Antonio Durán A. en su magnífico trabajo de Tesis presentada a la Escuela Nacional de Minas de Medellín, con el título de "Análisis químicos de las rocas de Antioquia". Estas observaciones de alto valor, deben ser acogidas con gran esmero. Ya que las he anotado y estudiado, me permito recomendarlas para una más clara apreciación del método volumétrico Jaramillo Madariaga para la determinación rápida del Potasio:

"Los resultados dados en seguida representan determinaciones duplicadas hechas por el método del ácido cloroplatínico; comparado con los resultados obtenidos por nuestro método volumétrico.

| | <i>Mét. cloroplatinato.</i> | <i>Mét. volumét.</i> |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Fertilizador alemán | 12.89% K ₂ O | 12.85% K ₂ O |
| Cenizas de madera | 10.40% " | 10.60% " |
| Fertilizador mixto | 0.40% " | 0.45% " |
| Tierra No. 1 | 0.27% " | 0.27% " |
| Tierra No. 2 | 0.23% " | 0.26% " |
| Tierra No. 3 | 0.23% " | 0.21% " |

La exactitud del método volumétrico propuesto puede juzgarse por los resultados obtenidos para las muestras ricas en potasio. Para los dos primeros materiales hallados en las tablas, usamos de la misma solución un volumen equivalente a un gramo de muestra por el método gravimétrico, y un volumen equivalente a 0.2 grms. por el método volumétrico. A pesar de esta gran diferencia en los tamaños de las muestras tomadas para el análisis, los resultados no están tan distantes como pudiera haber sucedido si el método gravimétrico hubiera sido hecho también con la pequeña muestra. El método como queda descrito, sin embargo, es más adecuado para la de-

terminación de potasa en suelos y sustancias de bajo contenido de potasa. Usando una mayor cantidad de reactivo y una solución de hidróxido de sodio de más alta normalidad, los resultados para sustancias ricas en potasa pueden hallarse más exactamente porque mayores muestras se pueden usar para el análisis.

Pequeñas cantidades de calcio y de magnesio no ponen obstáculo.

Altos resultados se obtienen en presencia de muchos fosfatos. El tiempo requerido para una determinación duplicada, después de la volatilización de las sales de amonio, es alrededor de 15 minutos.

La cantidad teórica de K₂O equivalente a 1 cc. de N/10 NaOH, según la reacción dada antes, es de 0.000588 gramos. Como el mayor error esperado al determinar este equivalente consiste en que alguno de los fosfomolibdatos de potasio es actualmente disuelto por la solución de sulfato de potasio y también por la solución alcalina antes de que se confirme el punto final, la cantidad de K₂O equivalente a 1 cc. de solución alcalina standard debe ser más alta que la cantidad teórica; desde que el valor que hemos obtenido (0.000512 grms. de K₂O) es 12.9% más bajo, debemos admitir que una considerable porción de ácido molibdico libre se precipita con el fosfomolibdato de potasio".

REACCION

Es la condición creada por la concentración de iones de hidrógeno en la solución del suelo que se manifiesta por diversos comportamientos ante los indicadores; así, cuando existe una fuerte concentración de iones de H en la solución, un papel tornasol puesto en ella se volverá rojo, y se dirá que ella es ácida; en cambio, cuando esta concentración es inferior a la de los oxidrilos (OH) el papel se cambiará en azul y podrá decirse que la solución es básica o alcalina; el tercer caso o sea el de la neutralidad, es el que no implica ningún cambio en el color del papel y entonces se dirá que existe una armonía especial entre las concentraciones de H y OH que impide cualquier superioridad en uno u otro.

Otros definen la reacción como el aspecto químico de un

estado eléctrico que se manifiesta por los efectos producidos ante los indicadores y que resulta de la composición química del suelo y la acción compuesta de fenómenos electroquímicos y fisico-químicos. Es capital la importancia que esta cuestión tiene en relación con la exigencia de las plantas; así vemos que mientras unas plantas exigen reacción neutra para su óptimo desarrollo, otras no prosperan sino en medios ácidos y otras, por último, requieren una condición de basicidad que es preciso proporcionársela mediante la acción de los tan conocidos correctivos. También podemos hallar las exigencias de cierta alcalinidad para un gran número de bacterias y de basicidad para hongos, lo mismo que la liberación a que podemos llegar de un gran número de organismos indeseables para el suelo con el solo cambio de su reacción.

Comprendo que no debo extenderme más en esta cuestión, toda vez que para hablar siquiera sea de una manera somera sobre la importancia de la reacción del suelo y sus relaciones fito-agrológicas, sería necesario un volumen.

Existe una porción indefinida de compuestos que, por su propiedad de disociarse en elementos de carga eléctrica contraria llamados iones, se les ha denominado electrolitos. Estos iones que, por su condición eléctrica positiva o negativa concurren a los polos cargados de una corriente eléctrica contraria a la suya, son distinguidos así: Cationes los que estando cargados de electricidad positiva van al polo negativo o cátodo y Aniones los de carácter negativo que se dirigen al polo positivo o ánodo. En los ácidos, por ejemplo, el H metálico es el catión y el residuo halógeno es el anión; en las bases el oxidrilo (OH) es el anión y el metal el catión y en las sales también el metal es el catión y el residuo halógeno es el anión. La representación gráfica de los cationes se hace por medio del signo \pm (positivo) o por puntos y los aniones por el signo $-$ (menos) o por comas. En el caso de un ácido como el HCl se representa así: $H^{\pm} Cl-$ o también $H. Cl'$. Esta disociación puede ser acusada por corrientes eléctricas o por disoluciones del electrolito que en nuestro caso, es el HCl. Hay que tener presente que no todos los cuerpos solubles en agua son electrolitos, pues para que haya solución iónica se necesita que la molécula se disuelva; en el caso del azúcar la solución es molecular porque la molécula queda entera, ni

tampoco todos los electrolitos lo son en igual grado. Explicaré a continuación qué es lo que significa pH. Veamos primero el valor internacional de una molécula de HCl:

| | |
|-------------------------|---------|
| 1 átomo de Cl | 35,475 |
| 1 átomo de H | 1,0078 |
| 1 molécula de HCl | 36,4648 |

Disolviendo el HCl en agua destilada sin reacción, se establecerá una disociación de este electrolito con la consiguiente aparición de los iones químicos.

Al hacer una solución N/10 de HCl y teniendo en cuenta que de los 3.646 gramos de ácido que se emplean para cada litro de solución, 3.5457 son de cloro y los 0.10078 restantes son de H, se creará que estos son los pesos precisos de los iones disociados, lo cual es un error; pero si se aplican los procedimientos electroquímicos para averiguar los pesos de los iones formados, se verá que sólo el 92% del HCl dispersado, se ha disociado en iones y que el peso de estos iones guardará relación con su formación, que será proporcional al tanto por ciento de disociación iónica del ácido dispersado. Entonces se busca el peso de los iones de H por esta simple proporción:

Si en una dispersión se acusa una disociación iónica del 100%, el peso de los iones H será 0.10078; pero si en tal dispersión sólo hay una disociación del 92%, el peso de los iones será X.

$$\begin{array}{ccc} 100 & & 0.10078 \\ 92 & & X \end{array} \quad \text{de donde}$$

$$X = \frac{0.10078 \times 92}{100} = 0.0927176$$

$$\text{Peso de H} = 0.0927176 \text{ grs.}$$

Esta cifra es la que representa la concentración de iones de hidrógeno.

Es indispensable advertir que el tanto por ciento de disociación de un ácido varía con la concentración de la solu-

ción, pues es cuestión perfectamente establecida que este mismo ácido se disocia en 15.5% en una solución de 10N; en una solución N el 78%; en una N/10 el 92% y en una N/100 el 97%, lo que hace pensar que en soluciones de escasa concentración la disociación será completa más o menos. Esto explica por qué un ácido concentrado no obra como tal, sino más bien como oxidante y reductor.

Del porcentaje de disociación que es más o menos regular para cada ácido y diferente en relación con los demás, se establecen las denominaciones comunes de ácidos fuertes y débiles, teniéndose según esto una serie en orden descendente que principia con el clorhídrico y termina con el agua que a la vez que se considera como una base debilísima, se tiene como un ácido de la misma condición. La serie es esta:

Porcentaje de disociación en soluciones N/10

| | | | |
|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------------|
| HCl | 92% | H ₂ CO ₃ | 0.117% |
| HNO ₃ | 92% | H ₂ S | 0.07% |
| H ₂ SO ₄ | 61% | H ₃ BO ₃ | 0.01% |
| H ₃ PO ₄ | 27% | HCN | 0.001% |
| HT | 13% | etc. | |
| HCOO.CH ₃ | 1.3% | H ₂ O | 0.0000002% |

Las cifras que representan la concentración iónica de H. se pueden considerar como el producto de un factor variable por una potencia negativa de 10. Entonces para la solución de clorhídrico tratada atrás, tenemos:

$$(1) \quad H = 0.927176 = 9.27176 \times 10^{-2}$$

Pero la práctica ha aconsejado no tomar esta cifra como concentración de iones de H., sino el logaritmo del inverso; en el caso que nos ocupa tenemos que el inverso de H es 1/H de donde reemplazando la expresión (1) por los inversos, se tiene:

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{9.27176 \times 10^{-2}} = \frac{10^{-2}}{9.272}$$

después de hechas las debidas operaciones; pero como se dice que se deben tomar los logaritmos de los inversos, quedará la ecuación así:

$$\log \frac{1}{H} = \log 10^2 - \log 9.272$$

Convencionalmente se ha determinado en sustituir la expresión $\log 1/H$ por pH, según la cual la ecuación queda así:

$$(2) \text{ pH} = \log 10^2 - \log 9.272$$

Como atrás dije que la práctica había aconsejado no tomar una cifra para anotar la concentración de iones de H, sino más bien el logaritmo del inverso y como por convención se sustituyó la expresión "log. del inverso" por la de pH., es claro concluir que pH quiere decir concentración de iones de hidrógeno, o mejor, "potencia del Hidrógeno".

Haciendo las operaciones indicadas en la ecuación (2) se llegará a la conclusión de que la potencia del Hidrógeno es una solución N/10 de HCl es aproximadamente 1.015, que se representará así: pH 1.015.

En otros términos esta expresión significa que para tener un gramo en iones activos de hidrógeno serian indispensables próximamente 10.15 litros de solución N/10 de HCl, toda vez que ellos se computan en gramos por litro.

Habiéndose hallado que el agua químicamente pura participa, como dije atrás, de las condiciones de ácido y base, ya que su infimo poder de disociación 0.0000002% denota un armónico equilibrio entre los H y los OH que son sus constituyentes químicos, se ha tomado como punto de partida entre las bases y los ácidos, o mejor la neutralidad, punto del cual se parte para la acidez o la alcalinidad.

Aplicando, pues, al agua un proceso algebraico como el anotado antes para la solución de HCl, se llegará a la conclusión que su $\text{pH}=7$ expresión con la cual se indica la neutralidad. Como para la solución N/10 de HCl, si quisiéramos hallar en el agua 1 gramo de hidrógeno en iones activos, serian indispensables 10'000.000 (10 millones) de litros de ella químicamente pura. Entonces un $\text{pH}=7$ indica la neutralidad

y una cifra mayor a ésta, $\text{pH}=8$ por ejemplo, denotará que el H está más disociado y que los OH se encontrarán más concentrados, siendo la solución entonces básica o alcalina y para hallar un grado de H en iones activos serían precisos 100'000.000 (100 millones) de litros de ella, lo que a las claras indica basicidad, pues ha sobrepujado la cantidad que se necesita de agua que (como está establecido marca la neutralidad), para hallar 1 gramo de H en iones activos. Contemplando el caso de una solución con $\text{pH}=3$, la concentración de iones de hidrógeno o la potencia de éste será tal que uno solo necesita 10.000 litros de ella para tener un gramo de H en iones activos.

Con estos ejemplos se puede fácilmente comprender el por qué de la representación paradójica del pH que se inicia en cero y termina en 7 para la acidez, o sea en la neutralidad, y que es tanto mayor cuanto inferior sea la cifra que lo representa.

(Aquí el gráfico).

Aclarados un poco los conceptos de acidez, neutralidad y alcalinidad, veamos ahora cómo se determina el pH de un suelo, ya que la importancia de esta cuestión en lo relacionado con la agricultura, a nadie es ajena y que puede decirse que un análisis químico que no muestre entre sus datos la determinación de la acidez, es un análisis incompleto.

Pero antes de continuar aclararé algunos conceptos que acuden al tratar estas cuestiones y que revisten una especial importancia en la determinación del pH y la aplicación de los correctivos.

En una muestra de suelo ácido se presentan iones de H de intensidad en su actividad diferente, y que es preciso acogerlos en dos grupos según estén en acción o se hallen retenidos como cationes absorbidos por la materia orgánica. Los primeros se hallan en la solución del suelo y determinan la acidez actual o activa y los segundos que se hallen en inactividad, crean una condición de acidez que se denomina potencia, virtual o latente, y que a medida que se van sucediendo complejísticas oxidaciones y reducciones en el suelo, van abandonando su posición y pasando a suplir los vicios que vayan de-

jando los que se hallen en actividad y que han seguido a cumplir otras funciones, toda vez que su movilidad es inagotable en virtud de una sabia ley natural; los inactivos constituyen, en otros términos, la acidez de reserva de donde la naturaleza suplirá sus desgastes de iones de hidrógeno activos. Unos y otros constituyen la acidez compleja o total.

Es muy fácilmente comprensible la importancia de estos conceptos, toda vez que si es cierto que hay procedimientos para la investigación de la acidez total, también existen muchos que sólo determinan la actual y si de acuerdo con estos últimos se aplican los correctivos al suelo, la labor no será completa, pues con el tiempo el suelo volverá a ser ácido por la actividad de la acidez potencial que, como dije, pasará a actividad y que romperá la neutralidad creada por la aplicación del correctivo. Entonces para evitar este error hay que aplicar los correctivos, teniendo en cuenta que, al mismo tiempo que se corrija la acidez actual se constituya una reserva para controlar la potencia.

DETERMINACION DEL pH

Acidez actual.

La determinación de esta clase de acidez se lleva a efecto midiendo directamente el pH de la solución acuosa de que está embebido el suelo o tomándolo a las soluciones que con agua destilada se obtengan de la muestra por análisis, y por último, de las soluciones salinas que se usen para hacer el extracto.

Según la bondad de los resultados, los métodos para estas determinaciones se clasifican en exactos y aproximados. Los resultados con los primeros son muy buenos y ellos se dan en pH con bastante precisión; en cambio los que se obtienen con los segundos son bastante deficientes, hasta el punto de que sus resultados sólo pueden expresarse con los términos acidez fuerte o débil, entendiéndose por las primeras las que tienen un pH de 5 o mayor, y por las segundas las que oscilan entre 5 y 7.

¿Y cuáles son los métodos exactos? Aquellos que utilizan procesos que permitan expresar en cifras, más o menos a-

proximadas, el pH de la muestra que se analiza. Entre éstos va a la cabeza el procedimiento eléctrico que permite dar los resultados hasta en centésimas, según los aparatos empleados; siguen en orden de precisión una serie de procedimientos colorimétricos, entre los que ya hay algunos muy buenos.

Entre los procedimientos aproximados se tienen varios colorimétricos y los papeles que existen en el comercio para tal objeto.

El procedimiento eléctrico se basa en la determinación del pH por la de la diferencia de potencial usado para tal operación, aparatos llamados potenciómetros, cuya construcción es muy variada; esto hace que no me detenga a describir ninguno de ellos, ni su funcionamiento, pues aunque conozco y he hecho ensayos con el de Trenel, me parece engorroso entrar en explicaciones que serían difíciles de comprender no teniendo el aparato a la vista. El uso de los potenciómetros se ha ido reduciendo a trabajos que exigen mucha exactitud, pues su delicadeza y cuidados para el manejo no están al alcance de todos.

Entre los procedimientos usados para la determinación del pH en extractos acuosos del suelo, se tienen muchísimos, de los cuales H. del Villar recomienda el iconoscopio fabricado por el Instituto de Sueroterapia de Berna, el cual consta de un colorímetro de cuatro series de tubos cerrados, cada uno de los cuales contiene una solución de coloración correspondiente a la que ha de dar el reactivo para cada pH, escalonados de dos en dos, decimos: pH 4 : 4.2 : 4.4 : 4.6 : etc.; de un comparador, que es una cajita de madera de color negro con los orificios para la coloración de los tubos y el campo para la visibilidad comparativa; y los cuatro reactivos que son:

| | | |
|-----------------------|---|------------------------------------|
| Dinitrofenol α | : | para valores de pH entre 2.8 y 4.4 |
| Dinitrofenol β | : | para valores de pH entre 4 y 5.4 |
| paranitrofenol | | para valores de pH entre 4.5 y 7.0 |
| Metanitrofenol | | para valores de pH entre 6.8 y 8.4 |

Para usar este método se toma una muestra sin searla al aire ni a la estufa, y procurando que ella esté tan húmeda que permita tamizarla por 2 mm.; de ella se separan 24 grms.; se ponen en una cápsula de porcelana, se les agregan 60 cc. de agua destilada neutra; otras cantidades de tierra y agua se

pueden tomar, procurando que la cantidad de la primera en gramos sea igual a la de la segunda en cc., 101 es 2.5 Se agita el contenido de la cápsula y se deja en reposo durante 24 horas, procurando una temperatura ambiente entre 20 y 25° C.; al cabo de este tiempo se filtra con mucho cuidado. Antes de iniciar la operación débese proveer de tubos de ensayo, lo más semejantes a los del colorímetro, y numerarlos. Acto seguido se toman 6 cc. del filtrado y se ponen en el tubo No. 1, y otros 6 cc. en el tubo No. 2; al tubo No. 3 se le agrega 1 cc. de agua destilada y al No. 1 un cc. del reactivo que se juzgue apropiado, según el pH probable de la muestra; en seguida se ponen los tubos en el comparador, agregando un nuevo tubo con agua destilada y el del colorímetro que servirá de comparación; si la coloración dada por el tubo No. 1 no corresponde al pH que se creyó para la muestra y de acuerdo con lo cual se puso el reactivo, se repite la operación con un nuevo reactivo. Como puede verse, estas cuestiones con la práctica y un criterio sencillo, se harán muy fáciles. Este método tiene la ventaja de que los reactivos son suministrados por la misma institución que los fabrica (Serum and Impfiastitud—Berna). Como toda prueba de análisis, estas también se hacen por duplicado.

Otro método colorimétrico para determinar el pH es el que se hace en una solución salina del suelo, el cual se opera obteniendo un extracto de 20 gramos de suelo en 100 cc. de una solución normal de KCl (74.5 grms. de KCl por 1.000 cc. de agua) y se trabaja con cinco reactivos en vez de cuatro como el anterior; siendo los mismos más el Dinitrofenol γ (gema); la técnica de éste no la describiré por considerar innecesarias tantas descripciones.

Existe en el comercio una serie casi interminable de aparatos y reactivos para la determinación colorimétrica del pH activo del suelo, por lo cual me abstengo de hablar de ellos.

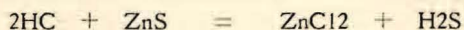
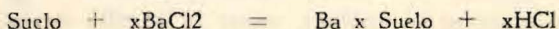
DETERMINACION DE LA ACIDEZ TOTAL

Los métodos más o menos exactos son los que se basan en la titulación de la acidez y expresión de ella en libras o toneladas de cal necesarias para neutralizarla.

Los aproximados son varios; entre ellos se tienen el co-

nocido con la común denominación de Método del Sulfuro de Zinc. Este se basa en la coloración tomada por un papel impregnado de acetato de plomo, mediante el ácido sulfhídrico. Esta se lleva a cabo así: se toman 10 grms. de la muestra por analizar y se colocan en un Erlenmeyer cónico; se les agrega un exceso de cloruro de bario neutro, sulfuro de zinc y unos 75 cc. de agua. La mezcla se calienta hasta la ebullición cuidando de controlar ésta y la espuma que se produce; se coloca una tira de papel impregnado de acetato de plomo, de preferencia seco, sobre la boca del frasco una vez iniciada la ebullición, y se mantiene allí durante tres minutos y cuidando que aquella sea constante.

Las reacciones que se suceden se expresan en las siguientes ecuaciones:



El H₂S se expela por ebullición y al ponerse en contacto con el papel impregnado de acetato de plomo se opera la siguiente reacción:



La intensidad de la coloración morena que tome el papel dependerá del sulfuro de plomo formado, el que a su vez depende del ácido sulfhídrico que reaccione; éste, del HCl que haya intervenido y el HCl del ión H que se haya liberado del suelo. De aquí se concluye que la intensidad atrás anotada será el índice de la acidez. Para conocer el dato numéricamente, se compara el color del papel con el de tablas fabricadas para tal fin.

METODO JARAMILLO MADARIAGA

Este se basa en el tratamiento de la muestra por un indicador hecho a base de azul bromo-timol y en la observación de la coloración resultante.

Para la consecución del indicador, lo mismo que la de la

solución N/250 para la determinación del requisito de cal de la tierra que se analiza, se debe dirigir a la Facultad Nal. de Agronomía, donde se suministran no sólo las soluciones mencionadas, sino el equipo completo para esta clase de determinaciones. En el laboratorio la solución azul bromo-timol se puede preparar así: si no se dispone de agua destilada libre de CO₂, se consigue sometiéndola a una continua ebullición por un tiempo no menor de media hora en un ambiente lo más escaso posible de este gas. Una vez fría se prepara una solución al 0.02% de azul bromo-timol y se agrega por cada gramo empleado 3.2 cc. de solución de NaOH N/20 preparada con hidrato de sodio al 100%. Pero como en la práctica esto se tiene como imposible, se agrega un poco más de la solución de NaOH hasta conseguir un pH de 7, lo que se conoce con la comparación con las soluciones patrones.

Para efectuar el análisis, véase la cartilla de indicaciones que con el equipo reparte la Facultad Nacional de Agronomía.

APENDICE

A título de información, copiaré a continuación los datos fijados por algunos autores y Congresos como promedios para la consideración de la fertilidad de los suelos. Es claro que éstos no deben ser considerados como normas, sino más bien como cuestión informativa.

F. A. Mazza considera como tierras normales las que acusan un análisis alrededor de los siguientes datos:

| | |
|---------------------------|-----------|
| Agua | 14 a 15 % |
| Anhídrido fosfórico | 0.1% |
| Óxido potásico | 0.2% |
| Nitrógeno | 0.1% |
| Óxido de Calcio | 1 a 5 % |

En cuanto a su tenor de Anhídrido Fosfórico, este mismo autor los clasifica así:

| | |
|--------------------------|--------------|
| Ricas | 0.1 % o más. |
| Medianamente ricas | 0.05 a 0.1 % |
| Pobres, menos de | 0.05% |

El doctor José Casares Gil considera que: si la proporción de óxido de Potasio es inferior a 0.15%, la tierra es pobre y necesita, por consiguiente, abonos potásicos. Si la proporción es de 0.5 o superior, la tierra se considera como rica.

Para el Anhídrido Fosfórico opina:

| | |
|-----------------------|--------------|
| Pobre, menos de | 0.087% |
| Regular | 0.1 % |
| Ricas | 0.2 % o más. |

Para el Nitrógeno considera ricas las que tienen más del 0.1%.

El Cuarto Congreso de Técnicos Azucareros reunido en Puerto Rico en marzo de 1932, acogió por unanimidad las conclusiones del Honorable H. A. Ballou, comisionado de Agricultura por las Indias Británicas Occidentales, que dice: "Entonces para la caña están bien indicados los suelos cuyo % de Oxido de Calcio no sea más del doble del % del Magnesio y también cuando este último es inferior del 0.06%. El Acido Fosfórico es muy bueno cuando su % no es inferior al 0.01%".

(Conclusión de los Nros. 4, 5, 6 y 7).
