

ANALISIS DE SALES SOLUBLES

EN

SUELOS

R.58281

"ANALISIS DE SALES SOLUBLES EN SUELOS"



Zaragoza, Julio 1974

Ramon Aragüès Lafarga  
Dpto. Edafologia  
Est. Exp. "AULA DEI"  
CRIDA 03

## INDICE

### --Extracto Saturado y otros Extractos acuosos

Introducción.....	1
Principios.....	1
Método.....	3

### --Calculo de las sales solubles por medio de la Conductividad

#### Eléctrica

Principios.....	4
Método.....	5

### --Constituyentes solubles en extractos Acuosos

Introducción.....	7
Carbonatos y Bicarbonatos (Método Volumétrico)	
Caracteres Analíticos.....	9
Método.....	10
Discusión.....	13
Cloruros (Método Volumétrico de Mhor)	
Caracteres Analíticos.....	16
Método.....	18
Discusión.....	19
Sulfatos (método Fotocolorimétrico)	
Caracteres Analíticos.....	21
Método.....	21
Discusión.....	26
Sodio (fotometria de llama)	
Caracteres Analíticos.....	30
Método.....	32
Discusión.....	35
Calcio y Magnesio(valoracion complexométrica)	
Caracteres Analíticos.....	37

Metodo..... 40

Discusión..... 43

--Bibliografía..... 47

## I-. EXTRACTO SATURADO Y OTROS EXTRACTOS ACUOSOS

### I-1. Introducción

El término "sales solubles", referido al suelo, se refiere a los constituyentes inorgánicos del suelo apreciablemente solubles en el suelo. La determinación de las sales solubles consiste esencialmente en dos etapas: 1. La preparación de un extracto acuoso del suelo y 2. La medida de la concentración de las sales en el extracto.

La elección del método de preparación del extracto acuoso del suelo y de la medida de la concentración de las sales disueltas en él, depende del propósito de la determinación y de la precisión que se requiera. En general, a mayor contenido de agua utilizado en el extracto, mayor es la facilidad para solubilizar las sales en el extracto, pero menor es la representatividad de dicho extracto como solución del suelo en la que las raíces de las plantas ejercen sus funciones vitales. Por lo tanto si el propósito del análisis es correlacionar las sales solubles y su concentración con el crecimiento de las plantas, el extracto deberá obtenerse con un contenido en agua similar al del cultivo en las plantas. De la misma manera, si el propósito de la experiencia es encontrar cambios en el contenido en sales según tiempo y tratamiento, y sin tener en cuenta para nada el crecimiento de las plantas, puede usarse un extracto con mayor contenido en agua.

### I-2. Principios

El cultivo de plantas y su crecimiento están directamente influenciados por la salinidad de los suelos, y más concretamente por la presión osmótica de la solución del suelo. Dada una cierta cantidad de sal, disuelta en el suelo, su concentración varía inversamente con el contenido de agua del suelo. El contenido de agua de los suelos varía entre el más bajo valor, en el que las plantas marchitan irreversiblemente, -porcentaje de marchitez permanente-, y el más alto, que para un número de suelos es aproximadamente el doble del contenido en agua para el límite inferior. Estos dos valores varían directamente con el

grado de fineza de un suelo. Asi, un suelo arcilloso puede contener , hasta cinco veces el contenido en agua de un suelo arenoso. Si estos dos suelos tienen el mismo contenido en sales solubles, expresado con base a suelo seco, es evidente que debido a la relación inversa entre concentración en sales y contenido en agua, la concentración salina de la solución del suelo, tanto en el límite superior como inferior será alrededor de cinco veces mayor para el suelo arenoso que para el suelo arcilloso.

Las cantidades absoluta y relativa de los diferentes constituyentes salinos(iones), extraídos del suelo, vienen influenciados en mayor o menor medida por la cantidad de agua con la que se ha realizado la extracción (Reitemeier, 1946). La cantidad total de algunos iones aumenta con un aumento en la cantidad de agua, mientras la de otros puede disminuir; normalmente los valores obtenidos de contenido total en sales, aumentan con un aumento del agua utilizada en la extracción. Los procesos responsables del cambio en contenido total y relativo de constituyentes solubles disueltos con un aumento del contenido en agua son: reacciones de cambio en las que los cationes divalentes reemplazan a los cationes monovalentes adsorbidos, decrecimiento en la adsorción negativa de iones, e incremento en la disolución del yeso y carbonatos alcalino-térreos, cuando están presentes.

Evidentemente, para un auténtico valor de contenido salino de un determinado suelo, debe utilizarse un extracto lo más representativo posible de la solución del suelo. Un método ideal consistiría en calcular la concentración salina en un extracto obtenido con una cantidad de agua idéntica a la que tuviera ese suelo en el campo. Desgraciadamente, el método es irrealizable dada la dificultad de obtener el extracto partiendo de tan poca agua. Por esto suele utilizarse como método más representativo aquel en el que el suelo se mezcla con una cantidad suficiente de agua que lo haga saturado(pasta saturada).

La cantidad de agua necesaria para alcanzar la pasta saturada es aproximadamente cuatro veces la cantidad de agua retenida por el suelo en el estado de marchitez permanente. Por esto la concentración salina del agua en la pasta es de una a cuatro veces menor que la concentración de la solución del suelo cuando éste se encuentra en el más bajo

valor de contenido en agua, y de una a media vez menor que la concentración en el límite superior. En otras palabras, la concentración de sales solubles del extracto de saturación tiende a ser casi la mitad de la concentración de la solución del suelo en el límite superior de humedad, y casi la cuarta parte de la concentración en el límite inferior de humedad.

### I-3. Metodo

#### I-3.1 Reactivos

- Solución al 0,1 % de hexametáfosfato sódico.

Disolver 0.1 g. de hexametáfosfato sódico en agua desionizada y enrasar a 100 ml.

#### I-3.2 Procedimiento

I-3.2.1 Extracto saturado: Pesar 200 g. de suelo secado al aire y cuyo contenido en agua es conocido, y colocarlo en un recipiente con taponado. Pesar recipiente y muestra. Adicionar agua desionizada hasta alcanzar el punto de saturación, removiendo con una espátula. Dejar reposar por una hora y comprobar la saturación de la pasta. Pesar de nuevo. La diferencia de pesadas será el agua añadida. (También puede calcularse añadiendo el agua desde una probeta y anotando los mililitros consumidos). Calcular el porcentaje de saturación del agua a partir del peso de la muestra seca en estufa y la suma de los pesos de agua añadida y del agua que contenía la muestra secada al aire.

Después de dejar reposar la pasta 4 o más horas transferirla a un bűchner o Richards(1949) y filtrar con papel de filtro de alta retención a vacío. Adicionar al filtrado 1 gota de hexametáfosfato sódico por cada 25 ml. de extracto.

I-3.2.2 Extractos 1:1 y 1:5 (suelo:agua): Pesar una cierta cantidad de muestra y transferirla a una botella. Adicionar la cantidad que corresponda de agua, según el tipo de extracto utilizado 1:1 ò 1:5, y agitar en un agitador mecánico durante 1 hora. Filtrar la suspensión con papel de poro fino. Adicionar 1 gota de hexametáfosfato sódico por cada 25 ml. de filtrado.

### I-3.3 Comentario

En condiciones normales, se obtiene 1/3 - 1/4 del agua añadida al suelo, por lo que, según el tipo y objetivo del análisis a efectuar pueden tomarse de 200 a 1000 g. de suelo.

La muestra del suelo no debe secarse en estufa antes de preparar el extracto acuoso pues a 105° C. parte de Yeso  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pasa a  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , que tiene mayor solubilidad en el agua.

Es recomendable dejar reposar la pasta 24 horas y comprobar la saturación pasado este tiempo.

El motivo por el que se añade hexametáfosfato sódico al extracto es el de prevenir la precipitación de Carbonato Cálcico. La cantidad de hexametáfosfato Sódico añadido aumenta la concentración en sodio menos de 0.5 ppm., cantidad insignificante comparada con la que se perdería de carbonato cálcico si no se añadiese.

## II-. CALCULO DE LAS SALES SOLUBLES POR MEDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

### II-1. Principios

El agua pura es muy poco conductora de la corriente eléctrica, mientras que el agua que contiene sales solubles conduce la corriente aproximadamente en proporción a la cantidad de sales presentes. Basados en este hecho, la medida de la conductividad eléctrica de un extracto, nos da una indicación de la concentración total de los constituyentes iónicos.

La determinación de la conductividad eléctrica se realiza midiendo la resistencia eléctrica entre electrodos paralelos sumergidos en la solución del extracto. De esta forma la solución entre los electrodos, se convierte en un conductor eléctrico al que son aplicables las leyes físicas correspondientes. Así:

$$R = \frac{r \cdot L}{A}$$

R= resistencia eléctrica en Ohmios

L= distancia entre los electrodos en cm.

A= area de la sección electrodoica en cm cuadrados

r= resistividad eléctrica = RA/L = ohm. x cm.



$$\frac{1}{R} = \text{CONDUCTANCIA ELÉCTRICA} = \text{ohm.}^{-1}$$

$$\frac{1}{r} = \text{CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (CE)} = (\text{ohm} \times \text{cm})^{-1} = \text{mhos} \times \text{cm}^{-1}$$

mmhos/cm = mmhos  $\times$  cm<sup>-1</sup> es la unidad standar para la CE en suelos salinos. Las siguientes relaciones son interesantes :

$$\text{mhos} \times \text{cm}^{-1} = \text{CE}$$

$$\text{mmhos} \times \text{cm}^{-1} = \text{CE} \times 10^3$$

$$\text{micromhos} \times \text{cm}^{-1} = \mu\text{mho} \times \text{cm}^{-1} = \text{CE} \times 10^6$$

La conductividad eléctrica de las soluciones salinas aumenta con la temperatura, aproximadamente un 2% por cada grado centrigado. La temperatura standar de referencia para la CE es T = 25°C.

## II-2. Método

### II-2.1 Aparatos especiales

- Puente de Wheatstone; corriente alterna adecuada para medidas de conductividad: puede ser un puente de c.a. de 1000 ciclos con teléfono receptor; un puente de c.a. de 60 ciclos y galvanómetro o un puente más moderno con tubo de rayos catódicos como indicador nulo.

- Celula de conductividad con electrodos de platino platinado: la cte de la célula debe ser aproximadamente 10 cm. recíprocos. Si deben analizarse suelos muy salinos es deseable disponer de una segunda célula de 10 cm. recíprocos. Deben platinarse los electrodos periódicamente ( o cuando se encuentren errores de lectura ) ; con una solución conteniendo 1 g. de cloruro de platino y 0.012 g. de acetato de plomo en 100 ml. de agua se llena la célula de conductividad, se conectan los electrodos a una batería seca de 1.5 v. y se hace pasar la corriente de la batería a la célula. Ajustar la corriente hasta que solo se produzca una pequeña cantidad de gas. Invertir la dirección del flujo de corriente con frecuencia. El proceso termina cuando los electrodos se han recubierto de un precipitado negro de platino. Vaciar la célula y guardar la disolución para futuras platinaciones. Lavar abundantemente la célula con agua destilada y dejarla llena de agua destilada si no se va a utilizar.

## II-2.2 Reactivos

- Soluciòn 0.01 N. de cloruro potàsico.

Disolver 0.7456 g. de Cloruro Potàsico en agua destilada y diluir a 1 litro. Esta es la soluciòn standar de refernecia. A 25°C. tiene una CE = 0.0014118 mhos por cm

## II-2.3 Procedimiento

Llevar la soluciòn 0.01 N. de KCl y el extracto de agua del suelo a una temperatura uniforme, cuidando de que ambas tengan idèntica T y a ser posible comprendida entre 20 y 30°C., y preferentemente a 25°C. Llenar la cèlula de KCl 0.01 N y anotar R standar en ohmios. Llenar la cèlula con el extracto una vez secada antes con acetona y aire. Anotar la R del extracto en ohmios. Calcular la conductividad elèctrica del extracto en mhos por cm. a 25°C. por medio de la ecuaciòn:

$$CE(\text{mhos por cm}) \text{ a } 25^\circ\text{C} = \frac{0.0014118 \times R \text{ standar}}{R \text{ extracto}}$$

## II-2.4 Comentario

Se ha encontrado una excelente correlaciòn entre la conductividad elèctrica, la concentraciòn total de cationes o aniones y la presiòn osmòtica del extracto del suelo. Asi :

concentraciòn de sal en mg. por litro = 640 x CE (mmhos por cm.)

concentraciòn cationica total, me. por litro = 10 x CE (mmhos por cm.)

presiòn osmòtica, en atm. = 0.36 x CE (mmhos por cm)

La tabla adjunta fue propuesta por Scofield en una comunicaciòn al United States National Resources Planning Board (1942) y posteriormente modificada por el U.S. Salinity Laboratory (1954). En ella se muestra la relaciòn entre el comportamiento de las plantas y las sales solubles presentes en base a la CE del extracto saturado

---

CE del extracto  
saturado, en  
mmhos/cm. a 25°C

Comportamiento de la planta

---

0-2 ..... Efecto despreciable de la salinidad  
2-4 ..... Restricciòn del crecimiento en plan--

CE del extracto  
saturado, en  
mmhos/cm. a 25°C

Comportamiento de la planta

	tas muy sensibles a las sales
4-8 .....	restricciòn del crecimiento en plantas sensibles a las sales
8-16.....	solo crecen plantas con tolerancia a las sales
mayor de 16 .....	muy pocas plantas muy tolerantes a <u>sa</u> les crecen satisfactoriamente

### III-. CONSTITUYENTES SOLUBLES EN EXTRACTOS ACUOSOS

#### III-1. Introducciòn

Los principales constituyentes encontrados en extractos de sue los salinos son: Calcio, Magnesio, Potasio, Sodio, Carbonatos, Bicarbonatos, Sulfatos, Cloruros y Boro.

El analisis semimicro es satisfactorio para la determinaciòn cuantitativa de estos constituyentes, si exceptuamos el Sulfato, a ana lizar por gravimetria o fotocolorimetria, como Sulfato de bario, o por diferencia entre los cationes y los demàs aniones.

Pueden localizarse errores en el anàlisis de estos constituyen tes conociendo ciertas interrelaciones entre los iones. Las relaciones son:

- Para extractos con CE menor de 10 mmhos por cm. , la CE expre sada en milimhos/cm multiplicada por 10 es aproximadamente igual a la suma de cationes o de aniones expresados en milieq. por litro.

- La suma de cationes debe ser igual a la suma de aniones

- Si existen carbonatos en cantidades titulables, el pH del extrac to debe ser 8.5 o mayor. La concentraciòn de bicarbonatos rara vez ex cede de 10 me/l en ausencia de Carbonatos, y a pH menor o igual a 7

rara vez excede de 3-4 me/l-

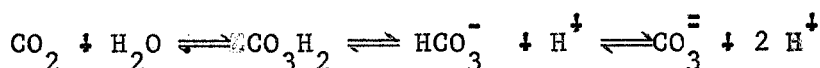
- La concentraciòn de Calcio mas Magnesio rara vez excede de 2 me por litro para pH mayores de 9. Si hay Carbonatos, la concentraciòn de Calcio mas Magnesio es baja, y si hay concentraciones elevadas de bicarbonatos la suma de los cationes calcio y magnesio da valores bajos.

### III-2. Carbonatos y Bicarbonatos

#### III-2.1. Caracteres analíticos

El anión Carbonato es un ión incoloro, básico y poco estable. Solo tiene existencia en medio básico (  $\text{pH} > 9$  ). Al disminuir el pH primero se transforma en anión Bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , anfótero, y posteriormente en ácido Carbónico  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ácido muy débil que se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$

Los equilibrios químicos



se encuentran muy poco desplazados hacia la derecha, esto es, los carbonatos se descomponen por los ácidos, desprendiendo  $\text{CO}_2$ .

Los carbonatos alcalinos son solubles en agua, salvo el de Litio, comunicando a las disoluciones reacción alcalina por hidrólisis. Los demás carbonatos son insolubles en agua.

Con los bicarbonatos ocurre al revés; los bicarbonatos alcalinos son poco solubles, mientras que los alcalino-térreos son solubles en agua.

Los carbonatos alcalinos funden por el calor sin descomposición, y los bicarbonatos alcalinos liberan  $\text{CO}_2$  y se transforman en  $\text{CO}_3^{2-}$ , esto es, en carbonatos. Todos los demás carbonatos, calentados, desprenden  $\text{CO}_2$  y dejan óxido o metal, según sea la nobleza del catión.

Siendo el  $\text{CO}_3\text{H}_2$  un ácido débil, los carbonatos se disolverán fácilmente en los ácidos; la mayoría lo hará ya en el Ac. Acético y sólo los procedentes de cationes muy ácidos necesitarán la acción de un ácido mineral.

Acción de los reactivos: Todas las reacciones de identificación de carbonatos se fundamentan en el ataque por ácidos para liberar  $\text{CO}_2$ , e identificar éste gas, bien recojiéndolo sobre agua de barita,  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , para dar un precipitado de Carbonato de Bario,  $\text{CO}_3\text{Ba}$ , bien haciéndolo actuar sobre una solución diluida de Carbonato Sódico,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  coloreada de rojo con fenolftaleína; el  $\text{CO}_2$  forma bicarbonato, el cual por su menor alcalinidad decolora la fenolftaleína.

Interferencias : Los sulfitos y tiosulfatos perturban el ensayo

con agua de Barita, porque el  $\text{SO}_2$  liberado precipita Sulfito de Bario, blanco. En este caso debe oxidarse previamente el problema con un cristal de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , dicromato potásico, o  $\text{CrO}_3$  o bien con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En el ensayo con fenolftaleína interfieren todos los aniones, que liberen gases y den reacción ácida al ser recojidos sobre agua, como son los sulfitos, tiosulfatos, cianuros, nitritos, sulfuros y grandes cantidades de Acetatos y fluoruros.

La interferencia producida por tiosulfatos, sulfuros y sulfitos se elimina añadiendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  al problema. La de Cianuros añadiendo  $\text{AgNO}_3$  (formación del complejo  $\text{AgCN}$ , precipitado blanco-muy fácilmente soluble en exceso de reactivo (iones  $\text{CN}^-$ ) por formarse el complejo  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ).

Diferencias entre Carbonatos y Bicarbonatos: Tanto el ión carbonato  $\text{CO}_3^{--}$ , como el ión Bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  desprenden  $\text{CO}_2$  por la acción de los ácidos. Se distinguen principalmente en reacciones de precipitación, pues la solubilidad de los bicarbonatos alcalino-tèrreos, es mayor que la de los carbonatos. Así, con ion  $\text{Ca}^{++}$  o  $\text{Ba}^{++}$  precipitan solo los carbonatos.

El  $\text{HCO}_3^-$  se convierte en  $\text{CO}_3^{--}$  por la acción de los álcalis, o prolongada ebullición. Una disolución de Bicarbonato desprende  $\text{CO}_2$  por ebullición, cosa que no le sucede a la de carbonato.

### III-2.2. Metodo

#### III-2.2.1. Material y Aparatos

Agitador Magnetico	Pipeta graduada 1 ml.	Cuentagotas
Microbureta, 10 ml.	2 frascos, 100 ml.	Vidrio reloj
Erlenmeyer, 100 ml.	1 frasco, 1000ml.	Matraz, 1 l.

#### III-2.2.2. Reactivos

##### -A. Indicador Fenolftaleína 1%

Disolver 1 g. de fenolftaleína en 100 ml. de alcohol del 60% (aprox. 60 ml. Alcohol 98° + 40 ml. de agua desionizada).

##### -B. Indicador Naranja de Metilo

Disolver 0.1 g. de Naranja de Metilo en <sup>100</sup>ml. de agua

## -C. Acido Sulfùrico 0.01 N

Añadir a un matraz de litro 0.3 ml. de  $H_2SO_4$  de densidad 1.84 y enrasar con agua desionizada a 1 litro.

Este Sulfùrico debe valorarse con NaOH y naranja de Metilo como indicador, segun el procedimiento usual.

Calculos para la preparaciòn de un  $H_2SO_4$  0.01 N.

$$N = \frac{\text{eq.}}{L.} = \frac{\text{grs/p. eq.}}{L. \text{ disol.}} = \frac{\text{grs.} \times \text{riqueza/Pm:valencia}}{L. \text{ disolucion}}$$

$N = 0.01$ ; valencia = 2;  $L. = 1$ ;  $Pm = 98$ ; riqueza = 0.98

$$\text{grs.} = \frac{0.01 \times 98}{2 \times 0.98} = 0.5 \text{ gramos}$$

densidad = grs/ml;  $ml = \text{grs} / \text{densidad} = 0.5 / 1.84 = 0.27 \text{ ml.}$  esto es , aprox. 0.3 ml.

III-2.3. Procedimiento

1. Pipetear una alicuota del extracto saturado del suelo( si la-GE es mayor de 5 mmhos/cm tomar 0.5 ml.; si es menor 1,2,...5 ml. de a llicuota (A)) en el erlenmeyer.

2. Diluir con agua desionizada y agregar dos gotas de fenolfta leina (reactivo A)

3. Colocar el erlenmeyer en el aparato de titulaciòn y con agi taciòn valorar la soluciòn con el Ac. Sulfùrico titulado(reactivo C), dejàndolo caer gota a gota de la bureta hasta desapariciòn del color rosa violeta, aproximadamente cada dos o tres segundos( en el caso de que al añadir fenolftaleina no aparezca el color rosa-violeta, prueba que no existen carbonatos en el problema, por ser el pH menor de 9). A- notar el volumen consumido de Ac. Sulfùrico (V).

4. A la disoluciòn decolorada por la anterior valoraciòn, o bien a la disoluciòn original si no se produjo color con fenolftaleina, aña- dir 5 gotas de anaranjado de metilo(reactivo B) y continuar la valora- ciòn con  $H_2SO_4$  0.01 N (reactivo C) hasta el punto de viraje del naran- ja de metilo( naranja a rosa-naranja). La bureta no debe enrasarse a cero en la segunda valoraciòn, sino que se continua en el volumen que

se haya consumido en la primera valoración con fenolftaleina.

Designar la nueva lectura como  $V'$  (suma de  $V$  y del volumen que se haya gastado en la segunda titulación con naranja de metilo)..

5. Determinar el volumen consumido para un ensayo en blanco, utilizando agua exenta de  $\text{CO}_2$  en lugar de problema (agua desionizada y hervida).

### III-2.4. Calculos

$$\text{me. de } \text{CO}_3^{--} \text{ por litro} = \frac{1000}{\text{ml. alic.}} \times 2 \times V \times N \text{ del } \text{H}_2\text{SO}_4$$

donde  $V$  = ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  necesarios para llegar al punto de viraje de la fenolftaleina.

$$\text{me. de } \text{HCO}_3^- \text{ por litro} = \frac{1000}{\text{ml. alic.}} \times (V' - \text{blanco} - 2V) \times N \text{ del } \text{H}_2\text{SO}_4$$

donde  $V'$  = ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  necesarios para llegar al punto de viraje del naranja de metilo.

$V$  = ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  necesarios para llegar al punto de viraje de la fenolftaleina

blanco = ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  consumidos en el ensayo en blanco.

La valoración de los iones Hidroxido, Carbonato y Bicarbonato,, en presencia de los indicadores fenolftaleina y naranja de metilo se entiende esquemáticamente a partir del siguiente cuadro-resumen:

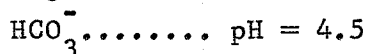
resultado de la valoración	Valor de la valoración referida a cada ion		
	Hidroxido	Carbonato	Bicarbonato
$V = 0$	0	0	$V'$
$V < 1/2 V'$	0	$2V$	$V' - 2V$
$V = 1/2 V'$	0	$2V$	0
$V > 1/2 V'$	$2V - V'$	$2(V' - V)$	0
$V = V'$	$V'$	0	0



### III-2.5. Comentario

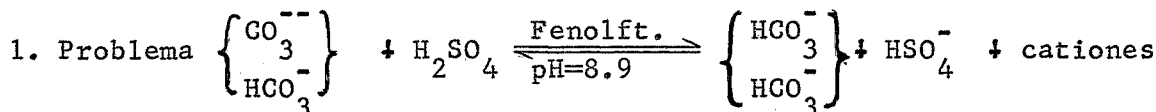
Los resultados de la valoración son satisfactoriamente reproducibles, siendo la precisión de 0.1 miliequivalentes/litro

Los extractos de saturación de agua de suelos sódicos son a menudo de un color tan oscuro que es difícil o imposible valorar los Carbonatos y Bicarbonatos con indicadores de cambio de color. Bajo estas circunstancias la valoración puede efectuarse con un pH-metro con electrodo de vidrio, sustituyendo a los indicadores. Los Carbonatos son valorados hasta un pH de 8.2 y los Bicarbonatos hasta un pH de 4.5



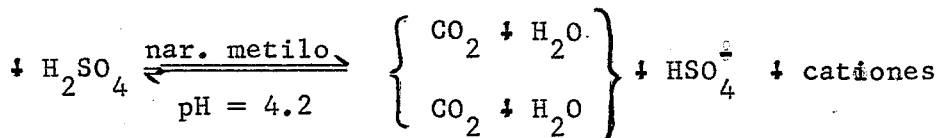
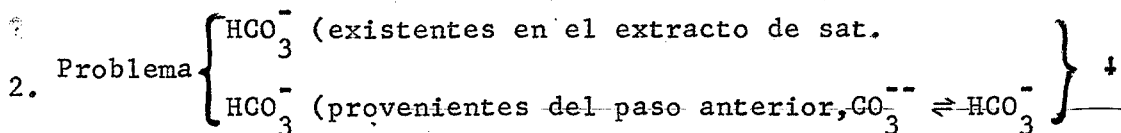
La valoración se hace como antes, y los cálculos son los indicados anteriormente.

### III-3. Discusión



Volumen consumido de  $\text{H}_2\text{SO}_4 = V$  ml. Dado que con fenolftaleína como indicador valoramos el paso  $\text{CO}_3^{--} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ , los milieq. por litro de Carbonato serán el doble de los obtenidos en la valoración (esto es, serán los correspondientes al paso  $\text{CO}_3^{--} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , para cuya titulación el volumen consumido sería el doble que para el paso  $\text{CO}_3^{--} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ , esto es  $2V$ ). Por lo tanto:

$$\text{miliequivalentes de } \text{CO}_3^{--} \text{ por litro} = 2 \times V (\text{Sulfurico}) \times N(\text{Sulfurico}) \times \frac{1000}{\text{ml. alicuota}}$$



$$\text{Volumen consumido de } \text{H}_2\text{SO}_4 = V \text{ ml.}$$

De la gràfica adjunta se deduce que  $V' = V'' + V$   
 Donde  $V''$  es el volumen consumido de Ac. Sulfurico necesario para pasar todos los  $\text{HCO}_3^-$  que hay en el matraz de reacciòn ( que son los que existian en el extracto mas los producidos en la valoraciòn con fenolftaleina) a  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

El volumen consumido correspondiente a los  $\text{HCO}_3^-$  que existian ùnicamente en el extracto saturado ( esto es, sin contar los producidos en la valoraciòn con fenolftaleina), serà :

$$V''' = V'' - V$$

Donde V es el volumen consumido en la valoraciòn con fenolftaleina.....

Por lo tanto:

$$\left. \begin{array}{l} V''' = V'' - V \\ V' = V'' + V ; V'' = V' - V \end{array} \right\} V''' = V'' - V = (V' - V) - V = V' - 2V..$$

Por lo tanto:

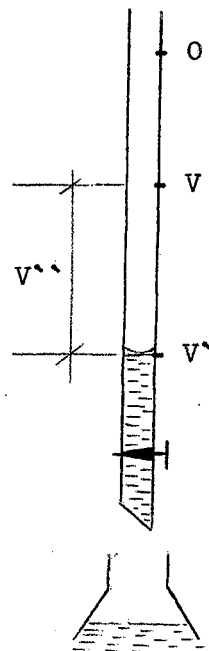
$$\begin{aligned} \text{miliequivalentes de } \text{HCO}_3^- \text{ por litro} &= V''' \times N \times \frac{1000}{A} = \\ &= (V' - 2V)_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1000}{\text{aliquota}} \end{aligned}$$

En el caso de que despuès de la titulaciòn con fenolftaleina, en--- rasaramos de nuevo la bureta a cero, los càculos serian:

$V'''$  = volumen consumido en la valoraciòn con naranja de metilo, me-  
 nos volumen consumido en la valoraciòn con fenolftaleina ( esto es, al vo-  
 lumen obtenido en la segunda valoraciòn le restarìamos el correspondien-  
 te a los  $\text{HCO}_3^-$  provenientes de la primera titulaciòn, obteniendo asi , el  
 volumen consumido para valorar los  $\text{HCO}_3^-$  ùnicamente del extracto satura-  
 do).

Por lo tanto  $V''' = V' - V$  y:

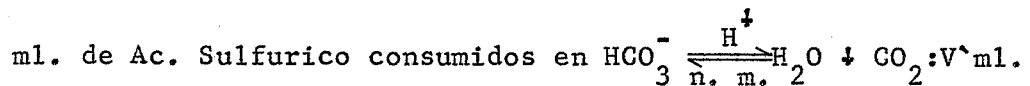
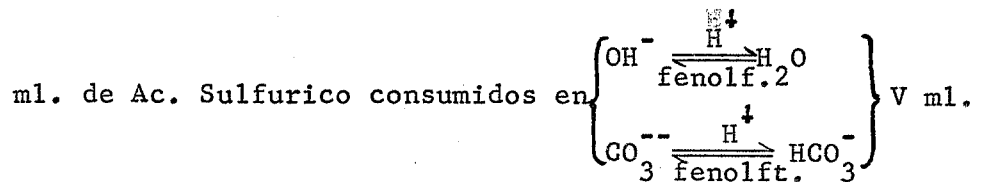
$$\text{milieq. por litro de } \text{HCO}_3^- = (V' - V)_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1000}{\text{alic.}}$$



## 3. Discusiòn del cuadro I (pg. 12).

Los casos (1), (2), y (3) equivalen a lo explicado màs arriba.

Caso (4).  $V > 1/2 V^*$  ; entonces  $\text{HCO}_3^- = V^* - 2V$  valor menor que cero lo que significa que no existen bicarbonatos en el problema



Por lo tanto  $V^* - V$  serà el volumen de Ac. Sulfùrico necesario para pasar los  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Por lo tanto el volumen que se consumirà <sup>para</sup> pasar los Carbonatos a  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  serà el doble, esto es  $2(V^* - V)$ .

El volumen consumido para pasar los  $\text{OH}^-$  a  $\text{H}_2\text{O}$  serà:  
 $V$ -volumen consumido para pasar los  $\text{CO}_3^{--}$  a  $\text{HCO}_3^-$  (pues con fenolftaleina como indicador solo valoramos el paso  $\text{CO}_3^{--}$  a  $\text{HCO}_3^-$ ) =  $V - (V^* - V) = V - V^* + V = 2V - V^*$

Caso (5).  $V = V^*$ ; entonces, de aqui se deduce que no hay iones bicarbonato en disoluciòn, pues  $\text{HCO}_3^- = V^* - 2V = 0$ .

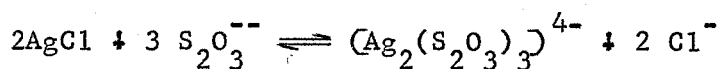
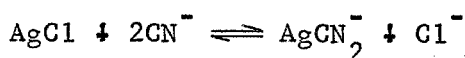
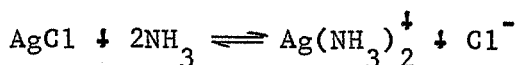
Ademas, dado que con naranja de metilo no se ha consumido volumen, esto significa que no ha habido paso de iones bicarbonato a  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; y por lo tanto tampoco puede haber iones Carbonato, pues en el caso de que los hubiera habido, al valorar con fenolftaleina los hubièramos convertido el iones Bicarbonato, y èstos habrian consumido un cierto volumen de Ac. Sulfùrico al valorarlos con naranja de Metilo.

### III-3 CLORUROS

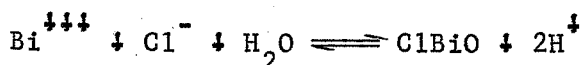
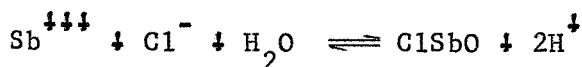
#### III-3.1. Caracteres Analíticos

El anion Cloruro,  $\text{Cl}^-$ , precipita Cloruros insolubles de color blanco con los cationes pertenecientes al primer grupo de la clasificacion analitica :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Hg}_2^{++}$ , y  $\text{Tl}^+$ .

El Cloruro de plata  $\text{AgCl}$ , se disuelve en los reactivos que forman complejo estable con el cation  $\text{Ag}^+$ :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ , segun:



El Cloruro de Plomo,  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y el Cloruro de Talio,  $\text{ClTl}$ , se disuelven en agua caliente, porque con la temperatura aumenta grandemente el valor de sus productos de solubilidad. Tambien precipita este anion oxiclорuros de Sb y Bi, de color blanco en disoluciones acuosas, no muy acidos, de nitratos de Sb y Bi, ya que los cloruros formados se hidrolizan segun:



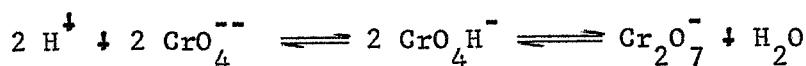
Como indican las ecuaciones, estos precipitados se disuelven en exceso de acido.

Tienen interes analitico los complejos que forman  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Ag}^{--}$  y  $\text{Cl}_4\text{Pb}^{--}$ , que explica la disolucion de los cloruros correspondientes en  $\text{HCl}$  concentrado, en el que la concentracion de Cloruros,  $\text{Cl}^-$ , es suficiente para ello.

Los metales nobles, oro y platino, forman los complejos  $\text{AuCl}_4^-$ , y  $\text{PtCl}_6^{--}$ , que explica la disolucion de estos metales en el agua regia.

El metodo propuesto por Mhor para la determinacion de Cloruros,  $\text{Cl}^-$  y Bromuros,  $\text{Br}^-$  se basa en la utilizacion de un cromato alcalino como indicador. En el punto final, los iones cromato se combinan con el exceso de iones Plata,  $\text{Ag}^+$ ; ORIGINANDO UN PRECIPITADO ROJO DE  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ . La disolucion problema debe ser neutra o ligeramente alcalina, pues si es demasiado alcalina, se

precipita AgOH, mientras que si su pH es menor de 5, el punto final aparece muy lentamente y de manera poco clara, debido a la disminución de los iones cromato presentes:



El pH debe mantenerse entre 6.5 y 9 (añadiendo disolución reguladora o adicionando  $\text{CO}_3\text{Ca}$  en exceso). Al ir añadiendo a la disolución problema (en la que ya hemos echado el  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ ) disolución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , se precipitará en primer lugar AgCl, y el Cromato de Plata  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  empezará a precipitar justamente cuando estén en equilibrio ambas sales con la disolución, es decir, cuando:

$$K_s \text{AgCl} = K_s \text{Ag}_2\text{CrO}_4$$

$$(\text{Ag}^+) = \frac{K_s \text{AgCl}}{(\text{Cl}^-)} = \frac{K_s \text{Ag}_2\text{CrO}_4}{(\text{CrO}_4^{--})} \quad ; \quad \frac{(\text{Cl}^-)}{\text{CrO}_4^{--}} = \frac{K_s \text{AgCl}}{K_s \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{6.15 \times 10^{-12}} = 6.28 \times 10^{-5}$$

En el punto de equivalencia,  $(\text{Cl}^-)^2 = K_s \text{AgCl} = 1.56 \times 10^{-10} = 1.25 \times 10^{-5}$

$$(\text{CrO}_4^{--}) = \frac{(\text{Cl}^-)}{6.28 \times 10^{-5}} = \frac{1.25 \times 10^{-5}}{6.28 \times 10^{-5}} = 3.96 \times 10^{-2}$$

Para fines agrícolas es más práctica la determinación volumétrica del ión  $\text{Cl}^-$  que la gravimétrica. El punto final en la valoración de una solución con iones  $\text{Cl}^-$  haciendo uso del Nitrato de Plata,  $\text{AgNO}_3$ , puede determinarse de varias formas como por ejemplo por la aparición de un precipitado rojo de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  en el método de Mhor, o por medida del potencial desarrollado en un sistema electrométrico. (Kolthoff y Kuroda, 1951; Piper, 1953.)

Hay otros procedimientos volumétricos para la determinación de halógenos; por ejemplo, el método indirecto de Volhard con tiocianato, y la valoración mercurimétrica. Esta última depende de la formación del soluble pero muy poco disociado  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  (Cloruro Mercurico) y la determinación del punto final por la formación de un compuesto coloreado con el exceso de ion mercurico y un reactivo tal como la difenilcarbazona.

Johnson y al. (1958) han modificado el método potenciométrico de Kolthoff y Kuroda (1951), y se describe éste en la sección 81-3 del Methods of Soil Analysis, Part 2, Agronomy, pg. 1127, No 9.

Los Cloruros de Calcio, Magnesio, Potasio y Sodio son muy solubles. El Cloruro es frecuentemente el anión principal en los extractos de suelos

salinos, y sus concentraciones pueden alcanzar varios cientos de miliequivalentes por litro.

El ión Cloruro es específicamente tóxico a algunos árboles y vides. Es además más tóxico cuando se encuentra como  $\text{CaCl}_2$  que como  $\text{NaCl}$ .

El método volumétrico de Mohr es satisfactorio para la determinación de Cloruros en extractos acuosos de suelos.

### III-3 -2. Método

#### III-3 -2.1. Material y aparatos

-Agitador Magnético	-Pipeta graduada, 1 ml.	-Matraz, 1 l.	-2 frascos
-Microbureta de 10 ml.	-Cuentagotas	-Matraz, 100 ml.	100 ml.
-Erlenmeyer, 100 ml.	-Vidrio Reloj		-1 frasco, 1 l.

#### III-3 -2.2. Reactivos

- A. Solución de Cromato Potásico al 5% : Se disuelven 5 g. de Cromato Potásico,  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  en 75 ml. de agua. Añadir solución saturada de Nitrato de Plata,  $\text{AgNO}_3$ , hasta la aparición de un pequeño precipitado rojo de Cromato de Plata,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; guardar la solución en la oscuridad durante 24 horas. Filtrar para separar el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  y diluir el filtrado con agua hasta un volumen final de 100ml
- B. Solución Standard de Nitrato de Plata,  $\text{AgNO}_3$  0.005 N. :  
Disolver 0.8495 g. de  $\text{AgNO}_3$  previamente secado en estufa, en agua y diluir a 1 l. en matraz aforado. Determinar la normalidad exacta por valoración con cloruro potásico,  $\text{KCl}$ , 0.01 N, patron primario (disolver 0.7456 g. de  $\text{KCl}$  en 1 l. de agua a 25°C. Su conductividad eléctrica es 0.0014118 mhos por cm.)
- C. Solución Saturada de Bicarbonato Sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) : renovar la disolución cada pocas semanas, pues tiene tendencia a perder  $\text{CO}_2$  y hacerse alcalina

Advertencia: La disolución de  $\text{AgNO}_3$  0.005 N. deberá guardarse en botella color ambar y sin exponer a la luz.

### III3-2.3. Procedimiento

1. Pipetear un alícuota del extracto saturado del suelo, ( 0.5, 1, ò 2 ml., según la conductividad) en un erlenmeyer.

2. Diluir<sup>&</sup> con agua desionizada y ajustar el pH con NaHCO<sub>3</sub> (reactivo C.), de tal forma que esté entre 6.5 y 9. ( Esto es, la solución será al calina al anaranjado de metilo y àcida a la fenolftaleina). Normalmente una sola gota de Bicarbonato es suficiente.

3. Agregar indicador Cromato Potàsico, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (reactivo A.), una gota por cada 5 ml. de alícuota, y valorar la solución con Nitrato de Plata, AgNO<sub>3</sub> 0.005 N (reactivo B.), agregàndolo desde una microbureta de 10 ml. y con agitaciòn, hasta la apariciòn de un color rojizo estable.

4. Determinar el volumen consumido de AgNO<sub>3</sub>, valorando un determinado volumen de agua desionizada exenta de Cloruros ( Añadir una gota de reactivo A. y titular con reactivo B. hasta apariciòn del color rojizo). La correcciòn del ensayo en blanco suele ser de 0.02 a 0.05 ml. dependiendo del volumen final. (Aumenta de 0.02 a 0.2 ml. para aumentos de volumen de 2 a 12 ml ).

5. Puede hacerse necesaria la valoraciòn con un AgNO<sub>3</sub> de mayor concentraciòn en el caso de suelos salinos con elevada concentraciòn de iones Cloruro. En tal caso se suele utilizar AgNO<sub>3</sub> 0.025 N , disolviendo 4.2472 gramos de Nitrato de Plata a 1 l. de agua, hacièndose la valoraciòn como antes.

### III3-2.4. Calculos.

$$\text{miliequivalentes por litro de Cloruros, Cl}^- = \frac{1000}{\text{ml. alic.}} \times N_{\text{AgNO}_3} \times (\text{ml. de AgNO}_3\text{-blanco})$$

### III32.5. Discusiòn

& En el punto 2. del procedimiento, deben anotarse los ml. de agua con que se diluye el problema, y realizar el ensayo en blanco sobre un volumen similar de agua desionizada, con el fin de descontar el volumen de AgNO<sub>3</sub> que consume sobre una cantidad idèntica a la de diluiciòn del problema.

El punto final de la valoración se aprecia mejor si la titulación se realiza bajo una luz amarilla.

En general la reproducibilidad y precisión es del orden de 0.05 meq. por litro en la alícuota valorada.

Se han encontrado dificultades en la valoración de soluciones coloreadas, como suele ocurrir en extractos provenientes de suelos sódicos ;En este caso es aconsejable la valoración potenciométrica usando un electrodo Ag-AgCl y el otro de quinhidrona. (Este método se describe en la sección 81.3 del libro AGRONOMY, vol. 9, Methods of soil Analysis, part 2, pg 1127 ).



### III-4. SULFATOS

#### III-4.1. Caracteres Analíticos

El anión Sulfato,  $\text{SO}_4^{--}$ , es incoloro, neutro, procedente del ácido fuerte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Precipita Sulfatos de color blanco con el Pb y cationes alcalino-tèrreos. La precipitación del Calcio y del Plomo se hace mejor en medio hidro-alcohólico.

Excepto el Sulfato Càlcico,  $\text{SO}_4\text{Ca}$ , que es algo soluble en agua fría, y mas en Acido Clorhídrico concentrado, los demas sulfatos precipitados son prácticamente insolubles, incluso en el agua regia. El sulfato càlcico es tambien soluble en soluciones concentradas de sulfato amónico,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , por formación de la sal doble poco disociada  $(\text{SO}_4)_2\text{Ca}(\text{NH}_4)_2$ .

Los sulfatos pueden solubilizarse por la acción del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (formación de bisulfatos solubles), pero precipitan al diluir. La mejor manera de solubilizar cualquier Sulfato insoluble es mediante disgregación, por fusión con Carbonato Sódico,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .



El fundido se extrae con agua caliente hasta eliminar los Sulfatos, y el residuo se trata por Acido Acético, que disolverà el Carbonato correspondiente.

Las sales solubles de Bario originan precipitado blanco, pulverulento, de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ , insoluble en los ácidos minerales, incluso a ebullición.

La determinación turbidimétrica de Sulfatos como sales de Bario, es de buena sensibilidad, y se utiliza en extractos de suelo claros, en los que las posibles interferencias se han eliminado.

#### III-4.2. Metodo

##### III-4-2.1. Material y aparatos

- Colorímetro a 436  $\mu$  de longitud de onda o filtro correspondiente.
- Centrifugadora
- Matraces de 1.000 y 500 ml.
- Pipetas de 0.5;1;2;3;y 5 ml.

- Tubos de centrifuga de 10 cm
- Cuatro frascos de plàstico de 1 litro de capacidad.
- Advertencia: en el caso de utilizar fotocolorimetro Spekker, utilizar para la lectura filtro No. 601. La lectura se realiza en cubeta pequeña, y se utiliza el cero de la standard como referencia para ajuste del aparato. El fotocolorimetro deberà estar conectado a la red al menos 2 horas antes de efectuar las lecturas.

### III-4-2.2. Reactivos

- A. Soluciòn "A" standard de Sulfatos (1 miligramo de sulfatos por ml.) :  
 Disolver 0.7393 g. de sulfato sòdico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), previamente secado en estufa a 105°C. durante 24 h., y diluir a 500 ml. Esta soluciòn contiene 1 mg. de sulfato por mililitro de disoluciòn.
- B. Soluciòn "B" standard de Sulfatos (3 miligramos de sulfatos por ml.) :  
 Disolver 2.2179 g. de sulfato sòdico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), previamente secado en estufa a 105°C durante 24 h. , y diluir a 500 ml. Esta soluciòn contiene 3 miligramos de sulfato por ml. de disoluciòn.
- C. Soluciòn de Cromato Bàrico,  $\text{BaCrO}_4$ , 0.1 N : Disolver 12.667 g. de  $\text{BaCrO}_4$  en 150 ml. de HCl al 25% y diluir a 1 litro. Mantener en agitaciòn unos minutos y filtrar a traves de papel de poro fino.
- D. Soluciòn de Amoniaco al 25% : diluir 250 ml. de Hidròxido Amònico concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.) a 1 l. en agua desionizada.

### III-4-2.3. Procedimiento

1. Preparaciòn de la curva standard: debe realizarse con extremo cuidado y meticulosidad, utilizando reactivos p.a. y material perfectamente limpio y seco.

Para la realizaciòn de la curva se toman 11 puntos, esto es, 11 concentraciones diferentes de iones sulfato,  $\text{SO}_4^{--}$  :

ml. sol "A"	ml. sol. "B"	ml. Agua	mgrs. $\text{SO}_4^{--}$
0.0	0.0	3.0	0.0
0.5	0.0	2.5	0.5
1.0	0.0	2.0	1.0
1.5	0.0	1.5	1.5
2.0	0.0	1.0	2.0
2.5	0.0	0.5	2.5
3.0	0.0	0.0	3.0
0.5	1.0	1.5	3.5
1.0	1.0	1.0	4.0
1.5	1.0	0.5	4.5
2.0	1.0	0.0	5.0

2. Pipetear una alicuota del extracto saturado del suelo (0.5; 1.0; 2.0;...) segun conductividad del extracto), a un tubo de centrifuga de 10 ml.
3. Adicionar 5 ml. de soluciòn Cromato de Bario,  $\text{BaCrO}_4$  0.1 N (reactivo C.) Agitar unos minutos.
4. Agregar 2 ml. de soluciòn de Amoniaco al 25% (Reactivo D.). Agitar para que se mezclen bien los reactivos.
5. Adicionar agua desionizada hasta obtener un volumen final de 10 ml.
6. Centrifugar a 3.000 rpm. durante 5 minutos.
7. Decantar el líquido que sobrenada a otros tubos limpios y secos.
8. Determinar la densidad óptica en el fotocolorímetro a 436 m $\mu$ o colocando el filtro correspondiente.
9. Para el desarrollo del color de las standards preparadas en l., se siguen las etapas 2. en adelante.
10. La lectura en todos los casos se hara en cubeta pequeña, y se utilizarà el cero de la standard como referencia para el ajuste del aparato.
11. Un ejemplo de una curva de calibraciòn se encuentra en la hoja No. 24. calculada para la determinaciòn de un suelo, realizada en su extracto saturado.

EJEMPLO DE UNA CURVA DE CALIBRACION

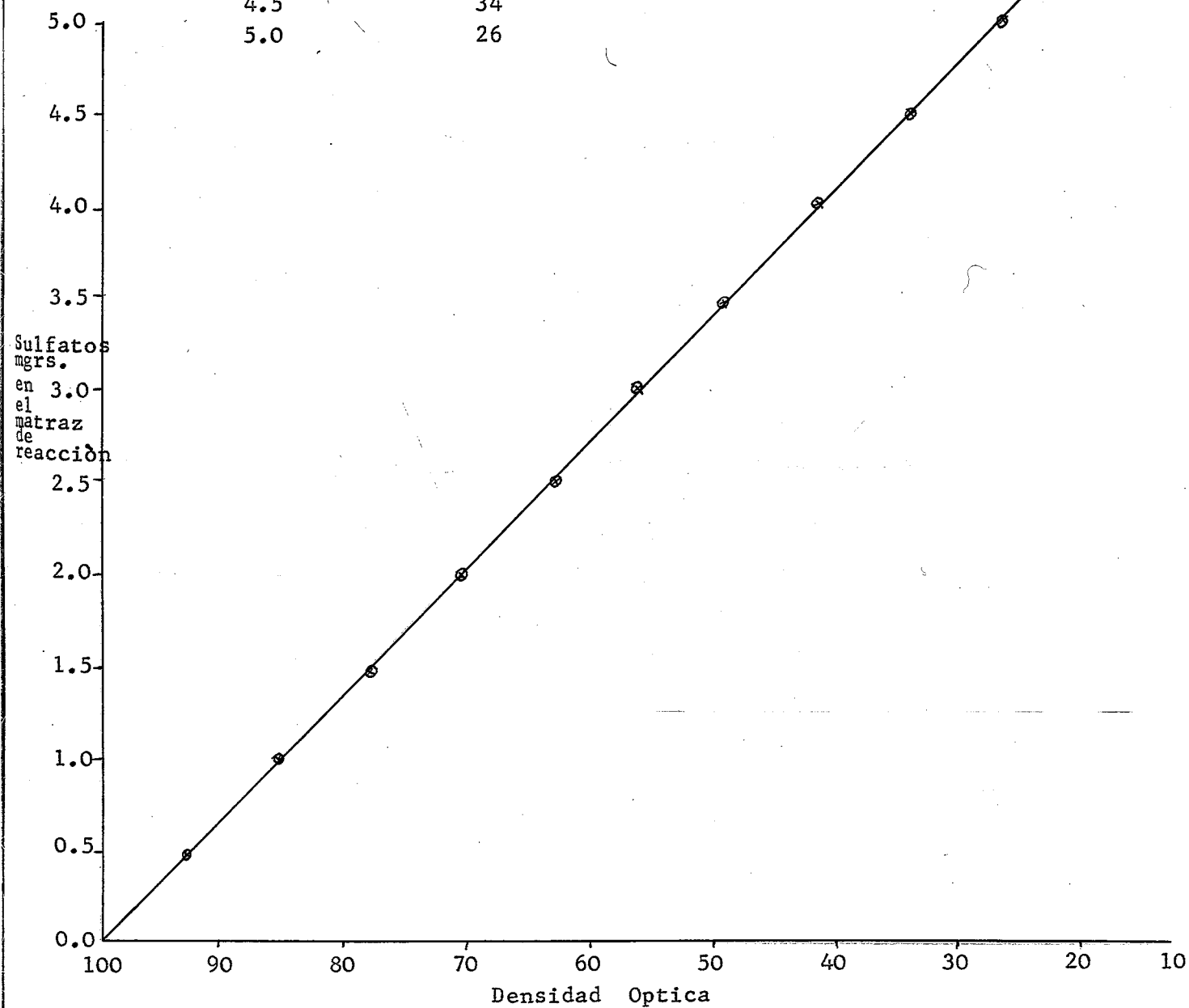
Curva standard para sulfatos. Suelo No. 3438

Fotocolorimetro Spekker (Hilger y Watts). Filtro No. 601

Cubeta 10 mm. (espesor)

Tª ambiente = 23°C.

mgrs. $\text{SO}_4^{--}$	Lectura
0.0	100
0.5	93
1.0	86
1.5	78
2.0	70
2.5	63
3.0	56
3.5	49
4.0	42
4.5	34
5.0	26



III-4-2.4. Calculos

$$\text{miliequivalentes de Sulfato por litro} = \text{mlgrs. SO}_4^{--} \times \frac{1.000}{A} \times \frac{2}{96}$$

mlgrs. de Sulfato : se obtienen a partir de la lectura obtenida en el colorímetro para el problema, y de la curva standard. (Por ej. en la curva representada, para una lectura de 67 se obtiene un valor de 2.25 mlgrs.

A : mililitros de alícuota tomada

$$\frac{2}{96} = \text{factor de paso de mlgrs. a milieq. como se deduce de la definición de meq.; Meq.} = \frac{\text{mlgrs.}}{\text{Peso eq.}} = \frac{\text{mlgrs.}}{96/2} = \text{mlgrs} \times \frac{2}{96}$$

III-4-2.5. Comentario

Los resultados de la fotocolorimetría son satisfactoriamente reproducibles y en condiciones óptimas del aparato, reactivos y laborante el error no va más allá de un 1-2%

A veces, y dependiendo del posible contenido en sulfatos del suelo, y del fin perseguido en la determinación fotocolorimétrica, es interesante realizar la extracción a partir de una determinada relación suelo:agua, en lugar de a partir de la pasta saturada.

Así:

% Yeso > 1.079% .....extracción...1:5 (suelo:agua)  
 % Yeso > 4.12%.....extracción...1:20(suelo:agua)  
 %Yeso > 19.7%.....extracción...1:100(suelo:agua)

Los cálculos para conocer los miligramos de Sulfato referidos a 100 gramos de suelo se reducen a la fórmula:

$$\text{mlgrs. SO}_4^{--} \text{ por } 100 \text{ g. de suelo} = (\text{mlgrs, SO}_4^{--}) \times \frac{V}{A} \times \frac{100}{P}$$

mlgrs. SO<sub>4</sub><sup>--</sup> : a partir de la lectura en la curva standard

V : ml. de agua utilizados en el extracto:

extracto 1:5 ⇒ 25 g. suelo y 125 ml. agua : V= 125 ml..

extracto 1:20 ⇒ 5 g. suelo y 100 ml agua : V= 100 ml.

extracto 1:100 ⇒ 2 g. suelo y 200 ml. agua: V= 200 ml.

P : gramos de suelo utilizados en el extracto:

extracto 1:5..... P = 25 g.

extracto 1:20..... P = 5 g.

extracto 1:100.... P = 2 g.

- Otra forma de plantear la fórmula anterior es :

$$\text{mlgrs. SO}_4 \text{ por 100 g. de suelo} = \frac{(\text{mlgrs. de SO}_4)}{A} \times \frac{1}{E} \times 100$$

En donde:

$$E = \frac{P}{V} = \text{extracto.....}$$

extracto 1:5.....	E = 1/5
extracto 1:20.....	E = 1/20
extracto 1:100....	E = 1/100

A = alicuota tomada

mgs. Sulfato = a partir de la lectura en la curva standard.

### III-4-3. Discusión

En las fotocolorimetrías es preciso considerar la fuente productora de energía radiante o "radiador", el objeto sobre el que incide la radiación que es absorbida parcialmente por éste, y el observador de éstos fenómenos. De la intensidad de la absorción producida, se deduce la concentración de la solución.

Los métodos absorciométricos se aplican a la determinación de compuestos coloreados o incoloros, pues estos últimos se convierten en coloreados por reacción con un reactivo adecuado. Así, el Sulfato,  $\text{SO}_4^{--}$ , es un anión incoloro, pero añadiendo cromato a la disolución, el Sulfato,  $\text{SO}_4^{--}$ , desplaza al Cromato,  $\text{CrO}_4^{--}$ , dando  $\text{SO}_4\text{Ba}$  y  $\text{CrO}_4\text{Ca}$ , y dado que se echa Cromato Bórico en exceso, el  $\text{CrO}_4^{--}$  sin reaccionar es el que da el color a la disolución, determinando así de forma indirecta la concentración de sulfatos en disolución.

A partir de la ley de Lambert-Bouguer y de la ley de Beer, se llega a la ley fundamental de la absorciometría de la luz, la ley de Lambert-Beer representada por la ecuación:

$$\log \frac{I_0}{I} = A$$

$I_0$	: intensidad del rayo luminoso incidente
$I$	: intensidad del rayo que sale del medio.

$$\text{Absorb.} = A : \text{cte} = axbxc$$

a: índice de extinción  
 b: espesor del material  
 c: concentración

Entonces  $A = axbxc$  ; de donde  $c = A/axb$

Como en la práctica se opera con células de espesor constante, y en las mismas condiciones experimentales, entonces  $axb = \text{cte.} = B'$ , por lo que  $c = B' \times A$

Realizando la representación gráfica en papel milimetrado de  $c$  en función de  $A$ , se obtendrá una recta que pasa por el origen, pues la ecuación anterior es del tipo  $y = bxX$ , ecuación típica de una recta que pasa por el origen.

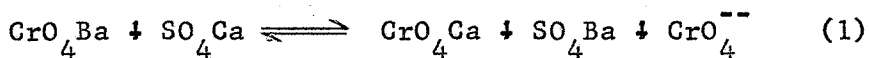
Una vez trazadas estas gráficas (ver figura pg. 24) el valor de la concentración  $c$  se deduce a partir de la lectura en el absorciómetro.

En la práctica lo que se hace es preparar una serie de disoluciones de concentración exactamente conocida, en nuestro caso de Sulfato, y siguiendo el método operativo llegar al desarrollo del color. Ajustado el aparato, se leen las diversas disoluciones y se representa en papel milimetrado (seis u ocho puntos suelen ser suficientes; esto es, seis u ocho disoluciones de concentraciones escalonadas, y a ser posible dentro del rango de concentración que tendrá el problema, teniendo en cuenta diluciones). En ordenadas se coloca concentración de sulfatos y en abcisas Absorbancia o densidad óptica (también pueden representarse Transmitancias). El paso siguiente es tomar una alícuota determinada y desarrollar el color siguiendo el método operativo. Se lee en el fotocolorímetro y se lleva la lectura a la recta calibrada para obtener así la correspondiente concentración.

#### Resolución química del problema

Con un fin meramente ilustrativo, vamos a inferir que "ocurre" en el matraz de reacción al desarrollar el método propuesto, y cómo obtener los gramos de Sulfato por litro de disolución de forma deductiva. Quede bien claro que lo que sigue es puramente teórico y que su concreción práctica no se ha llevado a cabo, dado que es prácticamente lo dicho más arriba, con otras palabras.

La reacción simplificada que se produce en el matraz de reacción es:

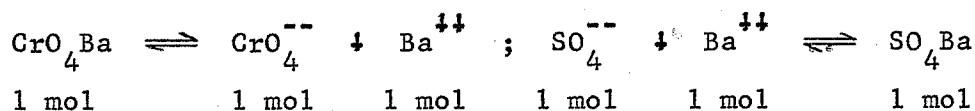


El Cromato  $\text{CrO}_4^{--}$  que no ha reaccionado, nos da la coloraci3n del problema, y por lo tanto el valor correspondiente en el fotocolorimetro.

La reacci3n antes indicada, est3 totalmenete desplazada a la derecha, dado el m3dio basico en el que trabajamos.

De (1) se deduce que:

1 mol de  $\text{CrO}_4^{--}$  puesto, equivale a un mol de  $\text{Ba}^{++}$  puesto y equivale a 1 mol de  $\text{SO}_4^{--}$ . Pues:



Adem3s:

Cromato reaccionado = Cromato puesto - Cromato no reaccionado } De donde:  
Cromato reaccionado = Sulfato presente

$\text{SO}_4^{--}$  presente =  $\text{CrO}_4^{--}$  puesto -  $\text{CrO}_4^{--}$  no reaccionado =  $\text{CrO}_4^{--}$  reaccionado.

$\text{Pm CrO}_4^{--} = 122$  } Si 1 mol de  $\text{CrO}_4^{--}$  equivale a 1 mol de  $\text{SO}_4^{--}$  } (2)  
 $\text{Pm SO}_4^{--} = 96$  } A moles de  $\text{CrO}_4^{--}$  reaccionado equivaldr3 a x moles de  $\text{SO}_4^{--}$  }

Moles de  $\text{CrO}_4^{--}$  reaccionado = A = moles de  $\text{CrO}_4^{--}$  puesto - moles de  $\text{CrO}_4^{--}$  no reaccionado

moles de  $\text{CrO}_4^{--}$  puesto:  $\text{CrO}_4\text{Ba}$  0.1 N = 0.1 x 2 Molar = 0.2 moles/litro

moles de  $\text{CrO}_4^{--}$  no reaccionado: proporcional a la intensidad de coloraci3n de la disoluci3n; por lo tanto representando A (Absorci3n) frente a moles de  $\text{CrO}_4^{--}$  no reaccionado y leyendo en el fotocolorimetro podr3amos obtener los moles buscados

De (2):  $\left. \begin{array}{l} 122(\text{CrO}_4^{--}) \\ A \end{array} \right\} \frac{96(\text{SO}_4^{--})}{x} \left. \right\} x = A \cdot \frac{96}{122}$  g. de  $\text{SO}_4^{--}$  en la vasija de reacci3n que est3 ban en la alicuota tomada

Por lo tanto:  $\left. \begin{array}{l} x \text{ --- ml. tomados (aliquota)} \\ y \text{ --- 1 litro} \end{array} \right\} \text{grs. SO}_4^{--} \text{ por litro} = \frac{x}{\text{aliquota}} \cdot 1.000$

En donde,  $x = A \cdot 96/122$  y  $A = 0.2$  - Lectura curva de calibraci3n



La fórmula final será pues:

$$\text{grs. Sulfato por litro de disolución} = (0.2 - \text{Lectura}) \cdot \frac{1000}{\text{alícuota}} \cdot \frac{96}{122}$$

En donde:

Lectura = lectura curva de calibración densidad óptica frente a cromato no reaccionado.

### III-5. SODIO

#### III-5.1. Caracteres Analíticos

El catión Sodio,  $\text{Na}^+$ , es incoloro, neutro, y forma hidróxidos fuertes muy estables. Muy reductor, se oxida rápidamente al aire y descompone el agua a la temperatura ordinaria con liberación de hidrógeno y formación de NaOH. Por eso, hay que conservarlo bajo líquidos inertes.

Los reactivos principales del Sodio son:

- A. Acetato de Uranilo: produce un precipitado cristalino de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COONa}$ , que al microscopio se observa como una amalgama de tetraedros amarillos.
- B. Acetato de Uranilo y Cinc(reactivo de Kolthoff), y Acetato de Uranilo y Magnesio(reactivo de Blanchetière), que con Sodio producen cristales.
- C. Coloración a la llama: da color amarillo. Sensibilidad excesiva, no es una prueba excesiva.

En muchos suelos, gran parte del Sodio total está presente como minerales insolubles de Silicatos. Sin embargo en suelos salinos y en suelos sódicos grandes cantidades de Sodio se hayan presentes en forma soluble y en forma intercambiable. El Sodio total es normalmente menor de un 2%. El Sodio intercambiable varia desde trazas hasta elevadas cantidades, dependiendo de la saturación del Sodio y de la capacidad catiónica de cambio. El Na soluble en agua varia análogamente desde trazas a elevados valores, dependiendo de la salinidad del suelo.

El Sodio intercambiable del suelo es el extraído por la solución neutra  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (Acetato Amónico) 1.0 N menos el Sodio soluble en agua.

Aunque el Sodio no es un elemento esencial en el suelo para el desarrollo vegetativo, puede jugar un importante papel como substituyente parcial del Potasio, cuando éste se haya en baja proporción. Así pues, el sodio tiene un efecto negativo en el crecimiento de las plantas cuando se ha ya presente en grandes cantidades en forma intercambiable, o soluble en agua.

El mejor índice de disponibilidad del sodio en suelos no salinos es

el Sodio total en extracto Acetato Amónico. El Sodio suele expresarse en ppm. , me. por 100 g. , y como por ciento de saturación de la capacidad de cambio catiónica. El efecto del Sodio intercambiable en las propiedades físicas del suelo está mas relacionado con el por ciento de saturación que con la cantidad presente total.

En los suelos salinos, la cantidad de Na en la solución del suelo es el mejor índice de su toxicidad; de esta manera el Sodio en el extracto de saturación u otros extractos acuosos del suelo en los que la cantidad de agua es menor que la de saturación, nos proporciona un índice de toxicidad. Una determinación del Sodio soluble (que es la que sigue a continuación en el método), y del Sodio intercambiable (ver capítulo 72 del AGRONOMY) , es recomendable para estimar el Sodio tóxico y la dispersión previsible del suelo al extraer las sales en un proceso de recuperación de suelos salinos.

Los métodos fotométricos de llama han reemplazado casi totalmente a los métodos químicos en la determinación de Na y K en extractos acuosos de agua, aunque éstos últimos pueden usarse en caso de falta del material adecuado.

Los métodos fotométricos de llama son rápidos, reproducibles y más precisos que los métodos químicos, especialmente para bajas concentraciones. La principal desventaja es que se precisa de instrumentación especial, y que antes de analizar las muestras es necesaria una calibración preliminar, a veces larga, hasta la perfecta puesta a punto del aparato.

La fotometría de llama es una puesta a punto cuantitativa, de gran precisión, del viejo método cualitativo de llama usado en la identificación de metales. Los metales alcalinos y alcalino-térreos son excitados a una emisión espectral en una llama de propano, acetileno, o gas natural. La intensidad de la línea espectral adecuada es medida con un fototubo apropiado, y el resultado se convierte en concentración por medio de la curva de calibración.

Todos los fotómetros de llama son sencillos y básicamente iguales, difiriendo en el diseño y detalles de operación. Los instrumentos de lectura directa no requieren mas tratamiento de la muestra que su adecuada dilución para alcanzar el rango de concentración adecuado a la lectura del aparato. Otros instrumentos hacen uso de un standard interno, usualmente Liti

o, que puede añadirse cuantitativamente a la muestra antes de llevarla al fotómetro. Hoy en día hay en el mercado excelentes instrumentos de ambos tipos.

### III-5-2. Metodo

#### III-5-2.1. Material y aparatos

- \* Fotómetro de llama y accesorios: acetileno, propano o gas natural; válvulas de regulación gas-aire, y un regulador de voltaje para el circuito eléctrico.
- Centrífuga con capacidad de giro de 3.000 rpm.
- Matraces aforados de 25 ml., 500 ml. y 1.000 ml.
- Pipetas aforadas de: 0.5; 2; 3; 5; 10; 50; 100 ml.
- 2 Botellas de plástico de 1 litro de capacidad.
- Tubos adecuados para la perfecta succión del problema por el aparato.

#### III-5-2.2. Reactivos

A. Solución de oxalato potásico 0.2 N : disolver 18.423 g. de Oxalato potásico  $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$  en agua y diluir a 1 litro.

B. Solución de NaCl 0.04 N : disolver 2.338 g. de Cloruro Sódico, NaCl en agua y diluir a 1 litro. El NaCl debe secarse previamente en estufa a 105°C durante 20 horas

#### III-5-2.3. Procedimiento

1. Preparación de la curva standard. Si la conductividad del extracto acuoso es mayor de  $EC > 5$  milimhos por cm. , la curva standard se realizará según los valores reflejados en 1.; si la  $CE < 5$  milimhos por cm. la curva se hará según 2.

meq./l Na	ml. NaCl 0.04 N	ml. Oxalato 0.2 N	ml. Agua (Vol. final)
0 .....	0 .....	60 .....	500
2 .....	25 .....	60 .....	500
4 .....	50 .....	60 .....	500
6 .....	75 .....	60 .....	500
8 .....	100 .....	60 .....	500
10 .....	125 .....	60 .....	500
12 .....	150 .....	60 .....	500

meq./l Na	ml NaCl 0.04 N	ml Oxalato 0.2 N	ml. Agua(Vol. final)
0.0	0.0	60	500
0.2	2.5	60	500
0.4	5.0	60	500
0.6	7.5	60	500
0.8	10.0	60	500
1.0	12.5	60	500

2. Pipetear una alícuota del extracto del suelo ( 1,2,3...ml. según conductividad) a un tubo de centrifuga aforado o matraz de 25 ml.
3. Adicionar 3 ml. de Oxalato Potásico 0.2 N (reactivo A.) y enrasar a 25 mililitros con agua desionizada. Agitar durante unos minutos.
4. Centrifugar 20-30 minutos a 3.000 rpm, para separar un líquido claro y sin turbidez.
5. Decantar el líquido que sobrenada a un recipiente adecuado para la succion y ajustar el fotómetro a la máxima sensibilidad con la standard mas concentrada, regulando a tal fin la válvula gas-aire.
6. Leer en el fotómetro, a ser posible con el mismo tiempo de lectura para todas las muestras.
7. Realizar la curva patrón (Un ejemplo de la curva de calibración se encuentra en pg. 34)

#### III-5-2.4. Cálculos

miliequivalentes de Na por litro = (meq. Na en el matraz de reacción) x  $\frac{D}{A}$

- meq. de Na en el matraz de reacción : a partir de la lectura del aparato y de la curva standard. (Por ej. en la curva representada, para una lectura de 77.5 se obtiene un valor de 0.8 meq. en el matraz de reacción.

-A : ml. de alícuota tomada

-D : dilución efectuada en el problema (normalmente y como se indica en III-5-2.3. punto 3, la dilución es de 25 ml.)

EJEMPLO DE UNA CURVA DE CALIBRACION

Curva standard para el Sodio

Suelo No. 3438

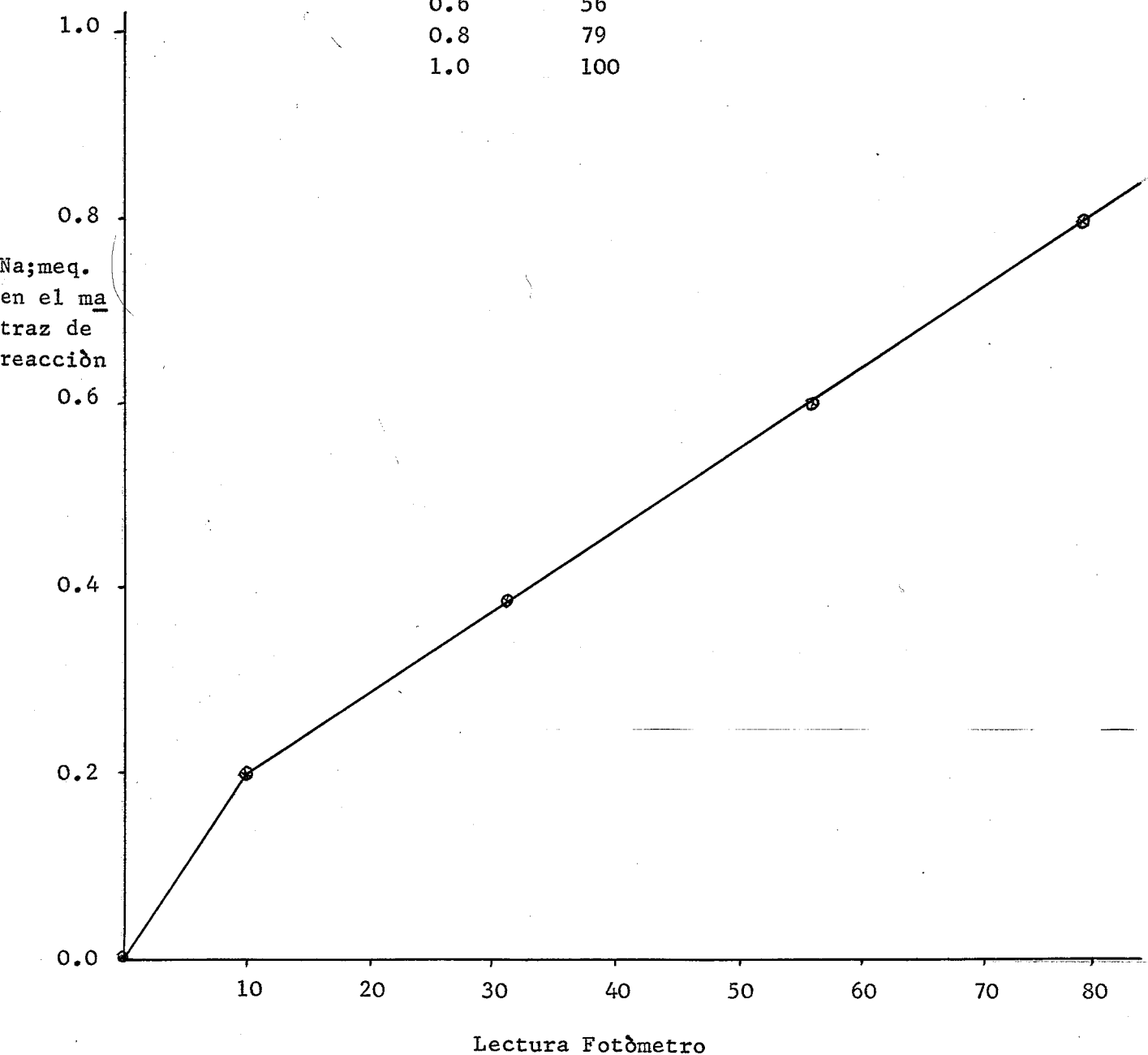
Fotómetro de llama (DR.B. LANGE BERLIN)

Gas butano

Filtro específico para lectura de Sodios

Temperatura = 24°C. (T<sub>a</sub> ambiente)

meq. Na	Lectura
0	0
0.2	10
0.4	31
0.6	56
0.8	79
1.0	100



### III-5-2.5. Comentario

El instrumento debe estar ubicado en un cuarto exento de corrientes de aire, polvo o humos, y no debe fumarse en sus proximidades.

Las standards deben guardarse en botellas de polietileno para evitar contaminaciones.

El Sodio interfiere la determinación fotométrica de llama del Potasio pero la interferencia puede eliminarse por calibración (Ver AGRONOMY, pg. 945)

### III-5-3. Discusión

- Cálculo de las standard; un ejemplo. Obtención de una disolución, que contiene 0.2 meq./l. de Na, a partir de una disolución de NaCl 0.04 N

Una disolución 0.04 N de NaCl tiene  $0.04 \times 1000 = 40$  meq. de  $\text{Na}^+$  y 40 meq. de  $\text{Cl}^-$  por litro de disolución. En 2.5 ml. tendré:

$$\left. \begin{array}{l} 40 \text{ Na} \text{ ——— } 1.000 \text{ ml.} \\ x \text{ Na} \text{ ——— } 2.5 \text{ ml.} \end{array} \right\} x = \frac{2.5 \times 40}{1.000} = 0.1 \text{ milieq. en 2.5 ml.}$$

Como diluyo con agua desionizada y oxalato hasta un volumen final de 500 ml. seguiré teniendo 0.1 milieq. de Na en el nuevo volumen final, esto es, 500 mililitros. Luego por litro tendré el doble que en los 500 ml., es decir,  $0.1 \times 2 = 0.2$  meq./l.

- El problema puede plantearse a la inversa: ¿Cuántos ml. de NaCl 0.04 N debo tomar para obtener una disolución que contenga 10 meq./l. de Na, si el volumen final ha de ser 500 ml.?

NaCl 0.04 N ——— 40 meq./litro

Como el volumen final ha de ser 500ml., deberá obtenerse una disolución, que contenga 5 milieq. en 0.5 litros (500 ml.), pues de esta manera, por litro serán  $5 \times 2 = 10$  milieq./litro

Así pues, si tenemos 40 meq. en 1 litro, para tener una disolución que contenga 5 meq. deberé tomar:

$$\left. \begin{array}{l} 40 \text{ ——— } 1.000 \text{ ml.} \\ 5 \text{ ——— } x \text{ ml.} \end{array} \right\} x = \frac{5 \times 1.000}{40} = 125 \text{ ml.}$$

Luego debo diluir 125 ml. de NaCl 0.04 N a 500 ml. de agua. De esta manera, tendré 5 meq. por 500 ml., esto es, 10 meq. por litro.

Ejemplos de la resolución de problemas:

1. He tomado una alícuota de 1 ml. y me ha dado una lectura de 43.5; cuántos meq./l. de Na tengo, si consideramos que hemos seguido el método operativo ?

Una lectura de 43.5, me da 0.45 meq./l. de Na en el matraz de reacción (ver gráfica pg. 34). Como he tomado una alícuota de 1 ml. y lo he diluido a 25 ml. , el valor real será 0.45 meq./l de Na por la dilución efectuada ( $25/1 = 25$ ) =  $0.45 \times 25 = 11.25$  meq./l. de Na

2. Alícuota = 2 ml. Dilución = 25 ml. Lectura = 85 ¿ meq./l. de Na?  
 meq./l. de Na en el matraz de reacción = 0.83  
 Dilución :  $25/2 = 12.5$  veces  
 meq./l. reales =  $0.83 \times 12.5 = 10.38$  meq./l.

3. Alícuota = 0.5 ml. Dilución = 100 ml. Lectura = 32 ¿ meq./l. de Na?  
 meq./l. en el matraz de reacción = 0.40  
 Dilución :  $100/0.5 = 200$  veces  
 meq./l. reales =  $0.40 \times 200 = 80$  meq./l.

Aplicando la fórmula escrita en III-5-2.4. tendríamos para los tres casos descritos mas arriba:

1. meq./l. Na =  $0.45 \times 25/1 = 11.25$
2. meq./l. Na =  $0.83 \times 25/2 = 10.38$
3. meq./l. Na =  $0.40 \times 100/0.5 = 80$



### III.6 CALCIO Y MAGNESIO

#### III-6.1. Caracteres Analíticos

Tanto el ion Calcio,  $\text{Ca}^{++}$ , como los demás elementos del grupo de la columna 2a tienen propiedades analíticas parecidas. Forman cationes incoloros de elevado radio iónico, y por consiguiente, poco ácidos. Por esta razón sus hidróxidos son bases fuertes, solubles mas o menos en agua, aumentando la solubilidad al disminuir la acidez del catión; es decir, del  $\text{Ca}^{++}$  al  $\text{Ba}^{++}$ .

Su elevado volumen atómico, justifica su escasa tendencia a formar complejos.

Para la separación e identificación de los cationes se aprovecha la diferente solubilidad en agua o en ciertos reactivos y disolventes de algunas sales o derivados y precipitados. La solubilidad en agua de los carbonatos y oxalatos aumenta con la menor acidez del catión, o sea, del Calcio al Bario. La de los sulfatos y cromatos, al revés, hasta el punto que el Sulfato y el cromato de calcio son mas o menos solubles en agua. En razón a estas solubilidades próximas, en ocasiones se encuentran dificultades para la identificación de estos cationes por vía química. En realidad el análisis espectral es el mejor medio para lograr dicha identificación.

El ion Magnesio,  $\text{Mg}^{++}$ , es un catión incoloro, poco ácido, pero más que los alcalino-térreos, por cuya razón su hidróxido es mas insoluble. Este hidróxido no es anfótero y lo solubilizan o impiden su formación las sales amónicas (efecto del ion común). El fosfato y el oxinato son las únicas sales de Magnesio que son mas insolubles que el hidróxido en medio alcalino.

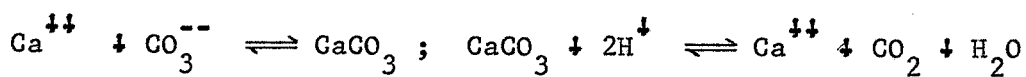
El metal Magnesio es sumamente reductor y como tal tiene aplicación, en análisis. El elemento Magnesio se disuelve facilmente en todos los ácidos e incluso es atacado lentamente por el agua formando primero  $\text{MgO}$  y precipitando luego  $\text{Mg(OH)}_2$

#### Acción de los reactivos

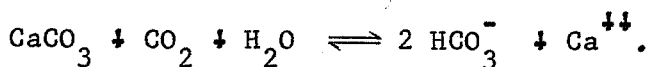
##### 1. Calcio

1.A- Carbonato Amónico : precipitado blanco de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Recientemente

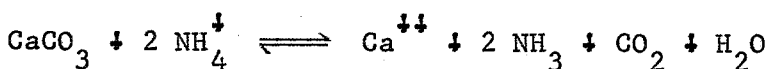
precipitado es coposo y con el tiempo o por ebullición se hace cristalino, disminuyendo notablemente de volumen. El  $\text{CO}_3\text{Ca}$  es soluble en  $\text{AcH}$  y en cualquier ácido mineral:



Si se hace pasar corriente de  $\text{CO}_2$  sobre una suspensión de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , éste se disuelve apreciablemente por formación de bicarbonato :



Las sales amónicas en gran exceso también actúan solubilizando parcialmente dicho carbonato o impidiendo su precipitación total, en virtud de la reacción:



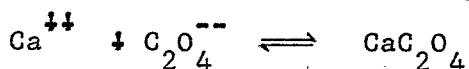
Así pues, para lograr una completa precipitación de  $\text{CaCO}_3$  y también de los carbonatos de los otros dos alcalino-térreos, es necesario evitar un exceso de sales amónicas y operar en presencia de un poco de Amoniaco.

El  $\text{CaCO}_3$  es soluble en  $\text{HNO}_3$  conc. ( $\rho = 1.4$ ), a diferencia de los de Sr y Ba, que cuando están bien secos no se disuelven en dicho ácido por formar nitratos insolubles en él.

1.B- Acido Sulfúrico: precipitado blanco de  $\text{SO}_4\text{Ca}$ . La precipitación no es total, y en soluciones diluidas no tiene lugar. Sin embargo, añadiendo alcohol suficiente se produce una precipitación cuantitativa. El sulfato Cálculo se disuelve lentamente en agua fría (en agua caliente la solubilidad decrece) y también es soluble en soluciones concentradas de sulfato Amónico por formación de la sal doble soluble  $(\text{SO}_4)_2 \text{Ca} (\text{NH}_4)_2$ .

1.C- Agua de Yeso (sol. sat. de Sulfato Cálculo): No precipita con el ión Cálculo. Con el  $\text{Sr}^{++}$  precipita  $\text{SO}_4\text{Sr}$  al cabo de cierto tiempo y con  $\text{Ba}^{++}$  precipita  $\text{SO}_4\text{Ba}$  inmediatamente.

1.D- Oxalato Amónico: en medio neutro o alcalino origina precipitado blanco pulverulento de los correspondientes oxalatos:



En frío se obtiene siempre un precipitado tan fino que es difícil de retener en el filtro. Por ebullición se obtienen cristales más grandes.

El oxalato Cálculo es el más insoluble de los tres; no se disuelve en el ácido Acético y sí en los Ácidos Minerales.

1.E- Cromato Potàsico : no precipita con soluciones diluidas. En soluciòn concentrada se forma lentamente, o màs rapidamente si se añaade cantidad abundante de alcohol( da  $\text{CrO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ). Pero basta diluir con agua, o añaadir un poco de Acido Acètico, para que se disuelva el precipitado.

1.F- Alcohol Absoluto : disuelve el Cloruro Càlcico  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y el Nitrato Càlcico,  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  , y es insoluble el Cloruro Bàrico,  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y el Nitrato Bàrico,  $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$

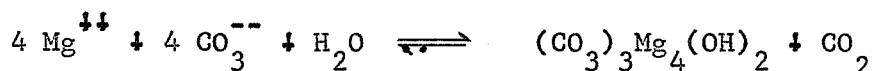
1.G- Coloraciòn a la llama : sales de  $\text{Ca}^{++}$  ..... rojo ladrillo  
 sales de  $\text{Sr}^{++}$  ..rojo carmin, poco persistente  
 sales de  $\text{Ba}^{++}$  ...amarillo verdoso.

## 2. Magnesio

2.A- Hidròxidos Alcalinos fuertes: precipitado blanco, gelatinoso , de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , insoluble en exceso de reactivo, soluble en àcidos y sales amònicas. Por consiguiente, en presencia de sales amònicas no precipitarà hidròxido de Magnesio, a no ser que se adicione un exceso de base fuerte, y se hierva para descomponerlas y eliminar amoniaco. Dichas sales amònicas , impiden la precipitaciòn de hidròxido porque por el efecto del ion comùn , disminuyen la concentraciòn de  $\text{OH}^-$  y no se alcanza el producto de solubilidad de dicho hidròxido, relativamente alto.

2.B- Hidròxido Amònico : en ausencia de sales amònicas precipita hidròxido Magnèsico, aunque no totalmente. Si existen dichas sales amònicas, no se alcanza el producto de solubilidad, y no hay precipitado

2.C- Carbonatos Alcalinos : el Carbonato Sòdico o el Carbonato Potàsico originan un precipitado blanco, voluminoso, cuya composiciòn depende de la temperatura y concentraciòn. La reacciòn mas probable es:



Este precipitado es soluble en àcidos y sales amònicas

El Carbonato Amònico  $(\text{CO}_3)(\text{NH}_4)_2$ , en ausencia de sales amònicas, precipita tambièn un Carbonato bàsico de composiciòn variable. En presencia de sales amònicas no hay precipitado como ya se ha indicado; èstas rebajan la concentraciòn de ion carbonato, en virtud de la reacciòn:



2.D- Fosfato Sòdico : en presencia de  $\text{ClNH}_4$  y  $\text{NH}_3$  origina con el  $\text{Mg}^{++}$  un precipitado blanco cristalino de  $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4)$

### III-6.2. Metodo

#### III-6.2.1 Material y aparatos

- |                      |                    |                 |
|----------------------|--------------------|-----------------|
| - Agitador Magnético | - Pipetas          | - Vidrios reloj |
| - Bureta(micro)      | - Matraces         | - Cuenta-gotas  |
| - Erlenmeyer         | - Frascos plástico |                 |

#### III-6.2.2 Reactivos

- A. Solucion Buffer  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_4\text{OH}$  : disolver 67.5 g. de  $\text{ClNH}_4$  (cloruro amónico) en 570 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.(15 N) y diluir a 1 litro, con agua desionizada.
- B. Solución de NaOH 4 N : disolver 160 g. de NaOH en 1 l. de agua desion.
- C. Sol. standard de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.02 N : disolver 1.0000 g. de Carbonato Cálcico  $\text{CO}_3\text{Ca}$  puro(cristales de Calcita) en 20 ml. de HCl 3 N (1 + 3) y diluir a 1 litro.
- D. Indicador Eriocromo Negro T : disolver 0.5 g. de Eriocromo Negro T y 4.5 gramos de hidrocloreuro de hidroxilamina en 100 ml. de alcohol etílico del 95%.
- E. Indicador Murexida : mezclar 0.5 g. de Murexida con 100 g. de Sulfato potásico  $\text{SO}_4\text{K}_2$  en polvo
- F. EDTA 0.02 N : disolver 3.7230 g. de EDTA . 2  $\text{H}_2\text{O}$  (sal disódica) y 0.05 g de  $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a un(1) litro con agua desionizada.  
 Titular esta solución de EDTA con la solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.02 N(reactivo C.) de la forma que se expone más abajo, frente a los indicadores Negro de Eriocromo T (reactivo D.) y frente a la murexida(reactivo E.) anotando la Normalidad exacta de la solución de EDTA para cada indicador  
 La Normalidad del EDTA con la Murexida suele ser un 3-5 % veces mayor que la obtenida en la titulación con el Negro de Eriocromo T
- G. Solucion de Cianuro Potásico KCN al 10 % : disolver 10 g. de KCN en 100 de agua.
- H. Trietanol Amina 1:3 :mezclar 1 volumen de trietanol-amina con tres (3) volúmenes de agua

### III-6.2.3. Procedimiento

1. La valoración del EDTA se efectúa siguiendo el procedimiento, sin más que tomar 5 ml. de solución standard de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.02 N (reactivo G.), en lugar de los correspondientes ml. del problema objeto de la determinación.

2. Pipetear 1, 2, ... 5 ml. de alícuota del problema; diluir a 25 ml. con agua desionizada y agitar con agitador magnético.

3. Añadir 10 gotas de KCN (reactivo G.)

4. Añadir 2 ml. de trietanol-amina (reactivo H.)

5. Determinación del Calcio

5.1.- Añadir 5 gotas de NaOH 4 N (reactivo B.)

5.2.- Añadir 50 mg. de Murexida (reactivo E.)

5.3.- Valorar con EDTA hasta el viraje rojo-naranja a azul pùrpura. Cuando el punto final se aproxima, adicionar el EDTA despacio (1 gota cada 10 sg.). En el punto final, la adición de un pequeño incremento de EDTA no debe causar un reforzamiento del color pùrpura.

Comparar el color con un blanco con 5 gotas de NaOH 4 N, 50 mg. de Murexida y unas gotas de EDTA

6. Determinación del Calcio mas el Magnesio

6.1.- Añadir 1 ml. de solución Buffer (reactivo A.)

6.2.- Añadir 1 ò 2 gotas de Negro de Eriocromo T (reactivo D.)

6.3.- Valorar con EDTA hasta el viraje rojo-vinoso a azul claro o verde. En el punto final no debe existir traza del color rojo.

### III-6.2.4. Calculos

$$\text{- meq./l. de (Ca + Mg)} = \frac{1000}{\text{alícuota}} \times V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}}$$

$V_{\text{EDTA}}$  = vol. consumido en el apartado 6.3.-

$N_{\text{EDTA}}$  = N obtenida en la titulación con el reactivo D. (N.E.)

$$\text{meq./l. de Ca} = \frac{1000}{\text{aliquota}} \times V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}}$$

$V_{\text{EDTA}}$  = vol. consumido en 5.3.-

$N_{\text{EDTA}}$  = N obtenida en la titulación con el reactivo E. (Murexida)

$$\text{meq./l. de Mg} = \text{meq./l. de (Ca + Mg)} - \text{meq./l. de Ca}$$

### III-6.2.5. Comentario

Las causas de error pueden ser debidas a :

1. Los indicadores : deben echarse exactamente las mismas cantidades en las distintas valoraciones : 50 mg. de Murexida y 2 gotas de Negro de Eriocromo.

2. El pH : para la determinación de Ca + Mg , el pH debe ser 9.8 (sol. Buffer). Para la determinación del Calcio hay que precipitar todo el Magnesio existente, lo que se consigue a un pH de 12 (sol. NaOH 4 N)

3. Falta de agitación enérgica en la valoración de Ca + Mg. El agitador Magnético debe estar funcionando constantemente a una velocidad adecuada.

4. Interferencias iónicas : principalmente cationes y aniones pesados. Interfiere el Cobre si su concentración es mayor de 0.3 ppm. También interfieren el Hierro, Niquel, Manganeso, y Cobalto, que se enmascaran por adición de Cianuro Potásico, KCN, y trietanolamina ( o también Clorhidrato de Hidroxilamina), que los reduce a valencia mas baja. No interfieren pequeñas cantidades de Magnesio, Estroncio y Bario, pero si sus concentraciones son altas, impiden el viraje claro del indicador. El Aluminio interfiere por encima de 20 ppm, y su acción se evita por adición de tartrato . Si la muestra contiene cantidades elevadas de Magnesio, éste puede precipitar al adicionar la disolución reguladora. En éste caso debe diluirse la muestra antes de alcalinizarla.

La influencia de la cantidad de Magnesio que se añade al preparar la solución con EDTA para que actúe sobre el indicador, se elimina automáticamente al realizar la valoración del EDTA contra una disolución patrón de Ca

### III-6-3. Discusiòn

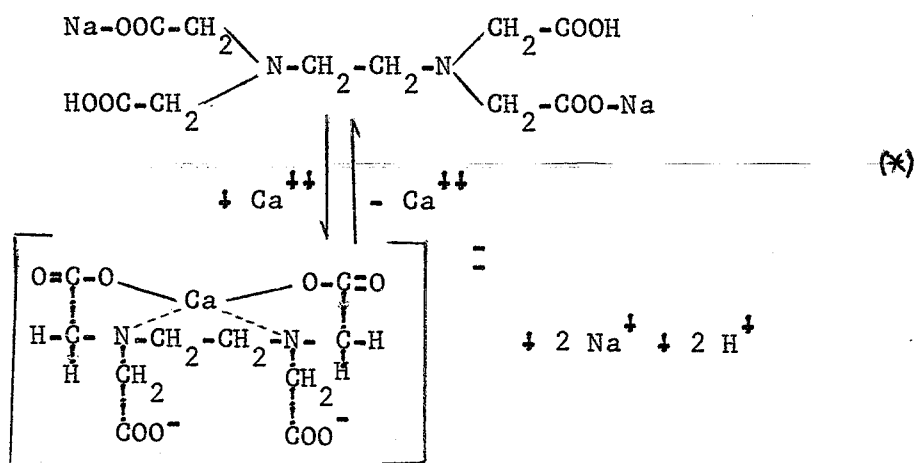
El EDTA forma un complejo estable con iones alcalino-tèrreos ligeramente ionizado e incoloro. El indicador murexida es pùrpura en ausencia de Calcio, pero en presencia de iones  $\text{Ca}^{++}$  forma un complejo rosado que tiene una constante de ionizaciòn mayor que la del complejo EDTA-Calcio. Asi pues, usando Murexida como indicador, EL  $\text{Ca}^{++}$  puede valorarse con EDTA aun en presencia de otros iones alcalino-tèrreos.

El indicador Negro de Eriocromo es azul brillante en ausencia de iones Magnesio, pero en su presencia forma un complejo rojo intenso, que tiene una constante de ionizaciòn mayor que la del complejo EDTA-Magnesio Usando Negro de Eriocromo como indicador, puede valorarse por lo tanto el  $\text{Mg}^{++}$  con EDTA, aun en presencia de otros iones alcalino-tèrreos.

El reactivo EDTA reacciona con Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Ba, Sr Ca, Mg, y otros metales. Aquellos que perjudiquen a la valoraciòn habrà pues, que enmascararlos.

El indicador Murexida reacciona con Sr, pero no con Mg o Ba. Sin embargo el punto final en presencia de Sr es muy lento. El Ba afecta de tal modo al indicador que pràcticamente no se obtiene punto final en la valoraciòn. Las interferencias de los Metales pesados es minimizada o eliminada por adiciòn de un reactivo que acompleja estos iones.

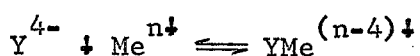
El EDTA forma compuestos quelatos solubles en agua. Presenta en su molècula por lo menos dos restos Acido Acètico, ligados a un solo à tomo de Nitrògeno.



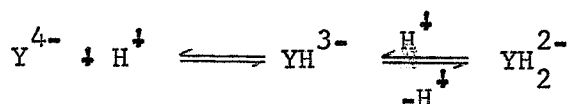
Las propiedades de los iones metálicos acoplejados de esta manera son alteradas tan profundamente que no muestran en manera alguna su comportamiento característico frente a los reactivos. Los iones Calcio anteriormente citados una vez complejados no pueden ser descubiertos por precipitación al estado de oxalato, de fosfato o de carbonato

El fundamento de la utilización del EDTA en el mejoramiento de la selectividad de las precipitaciones es debido a su capacidad de formar complejos como en (\*)

Designado el EDTA como  $YH_4$  podemos poner de forma general :

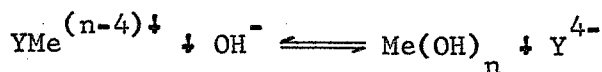


Una disminución del pH de la disolución afecta a la eficacia del EDTA porque aumenta la concentración de iones  $H^+$  y provoca una disminución del ion activo.



De lo que se infiere que el EDTA es mas activo en disoluciones alcalinas en las que la  $(Y^{4-})$  es mayor.

Al aumentar el pH de la disolución aparece un segundo factor que afecta la eficacia del complejante : la hidrolisis del complejo:



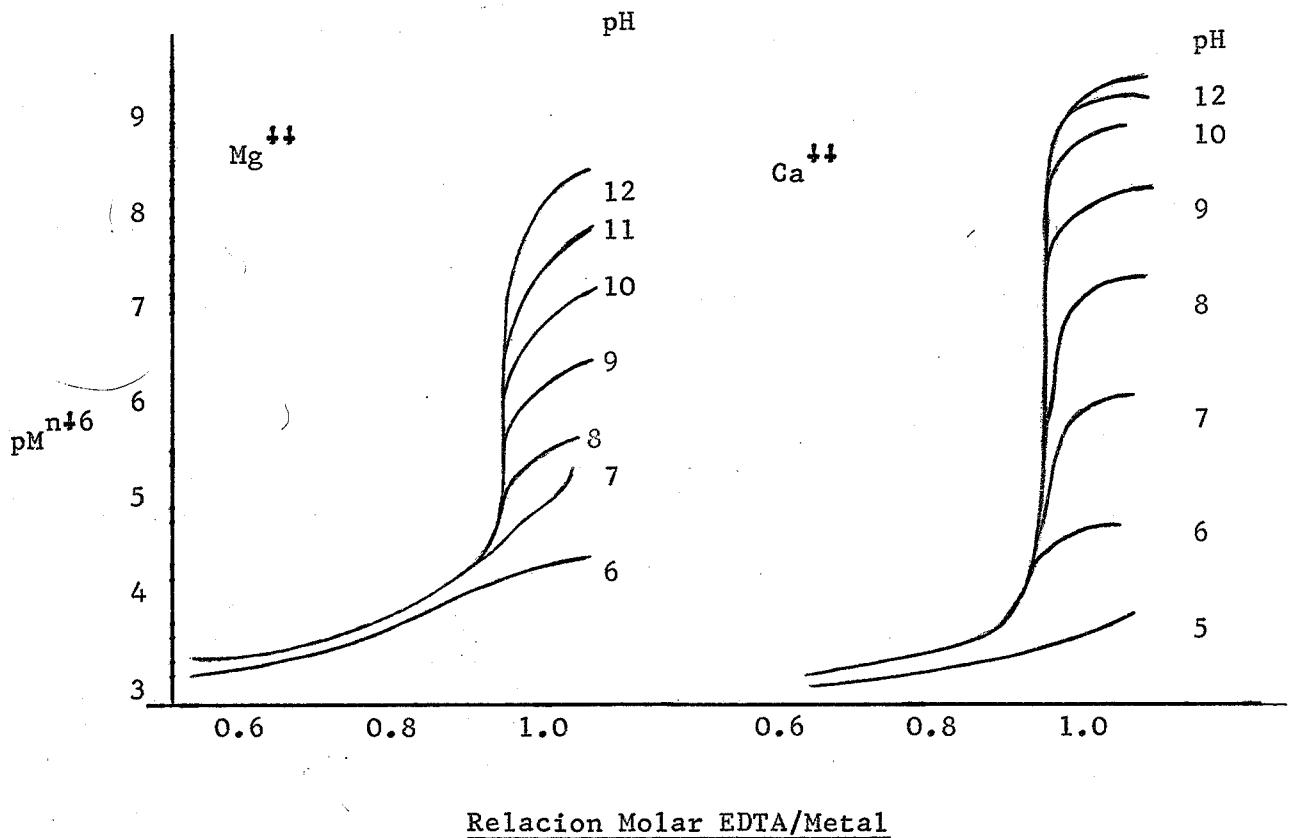
Un aumento en la concentración de iones  $OH^-$  tiende a favorecer la precipitación del hidróxido correspondiente.

De (\*) se deduce que la formación de los complejos del EDTA origina un aumento de acidez de las disoluciones; aumento que puede ser utilizado para la determinación volumétrica del EDTA o del catión ligado.

#### Valoración con disoluciones de EDTA

De manera similar a los demás tipos de Volumetrías, se pueden calcular teóricamente las curvas de valoración representándose en ordenadas los exponentes iónicos  $pM^{n+}$  y en abscisas el volumen de disolución formadora de complejos añadido.

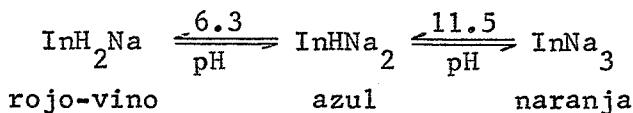




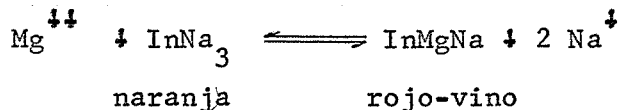
Como se observa en las dos figuras representadas, en el punto de equivalencia se produce una variación suficiente del  $pM^{n+}$  como para permitir ponerla de relieve mediante un indicador de metales. Lo más frecuente es utilizar indicadores coloreados para señalar el punto final de estas volumetrias. Estos indicadores son ciertos colorantes, que cambian de color cuando cambia el  $pM^{n+}$  ("indicadores de metales"). Schwarzerbach ha puesto de relieve que así como los indicadores ácido-base cambian de color dentro de un intervalo de 2 unidades de pH, los indicadores de metales tienen un intervalo de transición de su color, comprendido entre dos unidades de  $pM^{n+}$ . Como se observa los intervalos de viraje de los indicadores de metales dependen del pH, lo cual se debe a la liberación de protones durante la formación de los complejos.

Los indicadores de metales más utilizados son el anión purpurato de la Murexida, y el Negro de Eriocromo T. Son moléculas o iones, capaces de formar complejos con Ca, Cu, Ni, y otros metales. La formación de tales complejos implica un cambio de color.

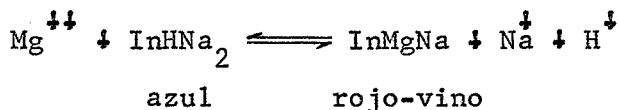
El más utilizado de estos indicadores es el Negro de Eriocromo T que es un ácido tribásico (abrev.  $InH_3$ ) que se disocia gradualmente cambiando de color:



De estas tres formas, solamente la última forma complejos robustos con el ion Magnesio:



La constante de estabilidad es tan grande ( $K=10^7$ ) que entre pH 8 y pH 10 la forma azul  $\text{InHNa}_2$  se convierte directamente en el complejo rojo-vinoso del derivado Magnésico:



Al añadir EDTA a la disolución anterior el Mg es extraído del complejo y el color cambia netamente del rojo-vino al azul.

El Negro de Ericromo T forma complejos con otros muchos cationes entre ellos el Calcio; pero el de éste no es lo suficientemente estable para utilizarlo como indicador, por lo que en muchas valoraciones lo que se hace es añadir el Mg a la disolución de EDTA antes de determinar la Normalidad de éste, y así, al irse realizando la valoración, se va introduciendo el Magnesio en cantidad suficiente.

El pH óptimo para el uso de este indicador es el de 10, ya que a pH superiores puede precipitar el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y además el indicador pasa a su forma más alcalina y en el punto final no se obtiene el color azul. A mayores acideces, el  $\text{Mg}^{++}$  no forma complejos robustos.

La murexida actúa de manera similar a lo expuesto cuando se utiliza en las determinaciones de Calcio.

IV-. BIBLIOGRAFIA

- +-- Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils.  
Agricultural Handbook No. 60 California.USA
- Quimica Analitica Cuantitativa  
F. Bermejo Martinez.Santiago de Compostela.
- Quimica Analitica Cualitativa.  
F. Bermejo et al. Madrid
- Agronomy.  
Methods of Soil Analysis. Part 2(Number 9) USA.
- Spectrometrie D`absorption Atomique  
M. Pinta. Applications a L`analyse Chimique. France
- Material y documentacion del Departamento de Edafologia  
de la Estacion Experimental de Aula dei (Zaragoza)