

agita el matraz K. Se abre seguidamente la pinza J, y si quedase CO₂, se verá burbujeante aire a través de la mixtura de digestión, en cuyo caso se repite el proceso. Se desconecta el matraz de absorción en J. Se quita el trozo de varilla, se agregan 4 ó 5 gotas del indicador azul de timol (al 0,2 por 100 en alcohol del 50 por 100), utilizando un cuentagotas medicinal, y se inserta la extremidad de la bureta que contiene el ácido. Se valora el exceso de Ba(OH)₂ con HCl 0,2N hasta que cambie el color del azul al amarillo. La ejecución de cada análisis, incluyendo el pesado de la muestra y la valoración, requiere unos veinticinco minutos. No es necesario limpiar el aparato con aire privado de CO₂, antes de hacer una determinación, porque el volumen del aparato es pequeño, y se hace un ensayo en blanco. El ensayo en blanco, tratándose de suelos, se hace utilizando un suelo no calizo bien calcinado.

OBSERVACIÓN.— Se acelera el ataque poniendo en el embudo 3 c. c. de H₂O₂ al 5 por 100 y dejándolos caer sobre la mixtura en reacción a la velocidad de una gota por segundo, una vez que la reacción ha llegado a su máxima intensidad.

Esto permite aumentar la velocidad del aire dentro del aparato, sin disminuir el CO₂ obtenido. Se ha visto que pueden emplearse tres o cuatro burbujas por segundo durante la primera parte de la digestión, y ocho a diez durante la segunda parte. Este aumento de la velocidad reduce la duración del análisis a menos de veinte minutos.

MÉTODOS RÁPIDOS

a) SCHOLLENBERGER [7].

Se tratan 0,5 gr. del suelo en un tubo de ensayo de PIREX, seco, con suficiente cantidad de K₂Cr₂O₇, pulverizando, para que subsista al final de la reacción, de 10 a 20 c. c. de disolución 0,2N. Se agregan 10 c. c. de H₂SO₄ concentrado, se agita la mezcla con un termómetro y se calienta de modo que alcance la temperatura de 170-175° en un tiempo de 90-120 segundos. Se enfriá el tubo al aire durante un mi-

nuto y después en agua. Se pasa la mezcla a un Erlenmeyer que contiene 100 c. c. de agua fría y 5 gr. de NaF, valorando con sulfato ferroso amónico 0,2N, empleando como indicador la difenilamina (2 ó 3 gotas de la disolución al 5 por 100 en H₂SO₄ al 75 por 100).

b) DEGTJAREFF [8].

Disoluciones requeridas: 1.^a *Disolución de peróxido de hidrógeno al 0,3 por 100.* — A cada litro de la disolución se agregan 25 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

2.^a *Disolución de ácido crómico.* — Se agregan 16 gr. de CrO₃ a un litro de ácido sulfúrico concentrado (la disolución se prepara calentando a 165° C.).

3.^a *Disolución de sulfato ferroso amónico Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O.* Se agregan 79,8 gr. de esta sal a un litro de una disolución de ácido sulfúrico que contiene 40 c. c. de ácido por litro.

4.^a *Difenilamina.* — Se disuelve 0,5 gr. en 100 c. c. de ácido sulfúrico concentrado y 20 c. c. de agua.

Modo de operar. — Se pone en una vasija de 100 c. c. de fondo oval y cuello largo (puede ser un matraz-Kjeldhal) de 0,2 a 0,15 gr. de suelo desecado al aire, finamente molido y tamizado a 0,25 mm. Se agrega sobre éste 10 ó 15 c. c. de una disolución de peróxido de hidrógeno, y después, por las paredes de la vasija, 10 ó 15 c. c. de la disolución de ácido crómico. Se agita vigorosamente, a mano, durante un minuto, con movimiento circular. El desarrollo de calor es considerable y se verifica una oxidación completa de la materia orgánica del suelo.

Se pasa el contenido de la vasija a un vaso, diluyendo con agua hasta formar 200 c. c., y se valora el exceso de ácido crómico con la disolución ferrosa en presencia de la difenilamina.

Se hace un ensayo en blanco, y la diferencia entre la cantidad de disolución ferrosa empleada en la titulación en blanco y la utilizada en la muestra del suelo, es una medida de la cantidad de carbono contenido en la materia orgánica del suelo.

c) WALKLEY BLACK [9].

Se ponen 10 gr. del suelo tamizado a 0,5 mm. en un Erlenmeyer de 500 c. c. (es conveniente que contenga de 10 a 25 mgr. de carbono). Se agrega con una bureta 10 c. c. de dicromato potásico normal y a continuación, con una pipeta automática, 20 c. c. de ácido sulfúrico concentrado (no inferior al 96 por 100). Se agita la mezcla durante un minuto y se deja en reposo treinta minutos. Se agregan 200 c. c. de agua, seguido de unos 10 c. c. de H_3PO_4 al 85 por 100 y de 1 c. c. de difenilamina al 0,5 por 100. El color no es siempre púrpura al agregar el indicador, sino que casi siempre se cambia a púrpura o azul en el momento en que se va a alcanzar el punto final. El mejor procedimiento para la valoración es agregar la disolución normal de sulfato ferroso hasta que el color sea púrpura o azul, y continuar la adición en volúmenes de 0,5 c. c. hasta que se note el cambio a verde. Se agrega 0,5 c. c. de la disolución $K_2Cr_2O_7$ n/1 y se termina la valoración agregando gota a gota la disolución de $FeSO_4$ n/1. Se ha visto que puede determinarse siempre con una gota el punto final. Con frecuencia no se forma nuevamente el color azul al agregar los 0,5 c. c. de $K_2Cr_2O_7$ n/1, pero reaparece en seguida después de agregar una o dos gotas de $FeSO_4$. Si se reducen más de 8 c. c. del $K_2Cr_2O_7$, debe repetirse la determinación con menos suelo. El coeficiente de corrección varía algo con el tipo de suelo y los detalles de técnica, y debe determinarse por comparación con los resultados que dé el método de combustión seca aplicado a suelos similares. El autor da como coeficiente medio de corrección 1,3, y según éste:

$$1 \text{ c. c. } K_2Cr_2O_7 \text{ n/1} = 1,3 \times 3,0 = 3,9 \text{ miligramos de C.}$$

OBSERVACIONES. — 1.^a En el caso de que el suelo tenga cloruros debe efectuarse una reducción, para lo que se resta 1/9 del contenido por 100 de cloro del tanto por 100 de carbono. Es decir, que si el contenido aparente de C es el 0,473 por 100 y el de Cl el 1,06 por 100, el C real será:

$$0,473 - 1,06 \times 1/9 = 0,355 \text{ por 100.}$$

Esta corrección es valedera hasta $\text{Cl} : \text{C} = 10$.

2.^a Si el suelo no contiene cloruros en gran cantidad, no se les suele determinar, y en este caso, para evitar su efecto, se disuelve en el ácido sulfúrico 25 gr. de Ag_2SO_4 por litro, siendo esta concentración suficiente hasta para los suelos que tengan una relación $\text{Cl} : \text{C}$ no superior a 1. También pueden eliminarse los cloruros por un lavado previo.

3.^a Los nitratos hasta el 5 por 100 del contenido de carbono y los carbonatos hasta el 50 por 100 del peso de suelo no originan ninguna perturbación.

4.^a El bióxido de manganeso hasta en cuantía de 3-4 veces el contenido de carbono no afecta al procedimiento.

5.^a Es aconsejable el empleo de FeSO_4 n/1 en H_2SO_4 n/2 aproximadamente, en lugar de la aconsejada anteriormente, de sulfato ferrosoamónico más diluida.

Ambas disoluciones se conservan bajo una atmósfera de hidrógeno en frascos cerrados por buretas enrascables al cero automáticamente.

d) TIURIN [10, 11].

Técnica. — Se toman en un Erlenmeyer de 100 c. c. de 0,3 a 0,5 gramos de la muestra desecada en la estufa, y hasta 1-2 gr., si es muy arenosa.

Se agregan 10 c. c. de la solución de ácido crómico y se cubre el matraz con un embudo pequeño que actúa como condensador, colocándolo sobre una placa eléctrica hasta alcanzar el punto de ebullición y manteniendo ésta suavemente durante cinco minutos exactos. Se deja enfriar y se pasa el contenido a un vaso de 250 c. c., empleando 75 c. c. de agua destilada, teniendo cuidado de arrastrar hasta el vaso todo el material adherido al embudo.

Se agregan 2,5 c. c. de ácido fosfórico de densidad 1,7 y 5 a 10 gotas del indicador (el líquido tomará generalmente un color azul intenso), valoraremos el exceso del cromato, agregando con una bu-

reta solución de sulfato ferrosoamónico hasta coloración verde, pudiendo, si ello es preciso, titularse nuevamente en retorno, hasta la coloración azul intensa. Restando la cifra de titulación de la del contenido (10 c. c. de solución de ácido crómico) y multiplicando por 0,6 se obtiene el contenido de carbono del peso de suelo empleado.

Este método puede usarse también para determinar el contenido de materia orgánica de las disoluciones. Una porción de 10 c. c. de la disolución (la cantidad dependerá del contenido de materia orgánica) se coloca en un vaso de 100 c. c.; se agregan 10 c. c. de 0,4 NCrO₃ disuelto en H₂SO₄ concentrado (d. 1,84), 0,1 gr. de Ag₂SO₄ y una pizca de suelo calcinado. Se hierve la disolución durante cinco minutos y se titula con disolución de sulfato ferrosoamónico 0,2 N en presencia de difenilamina como indicador.

Un centímetro cúbico de la disolución 0,2 N corresponde a 1,6 mg. de oxígeno necesarios para la oxidación de 0,6 mg. de carbón oxidable, y es equivalente a 5,3 calorías.

REACTIVOS.

I. *Disolución 0,4 N (aproximada) de CrO₃.* — Se disuelven 20 gramos de K₂Cr₂O₇ ó 16 gr. de CrO₃ en 500 c. c. de agua, agregando 500 c. c. de ácido sulfúrico concentrado (por ejemplo, 1,84).

II. *Disolución 0,2 N de sulfato ferrosoamónico.* — Se disuelven 80 gr. de la sal en un litro de agua que contenga 20 c. c. de ácido sulfúrico concentrado; la solución se valora con KMnO₄, n/10; 1 c. c. de aquella solución corresponde a 0,6 mg. de carbono o a 1,034 mg. de humus.

III. *Indicador.* — Se disuelve 0,5 gr. de difenilamina en 100 c. c. de ácido sulfúrico concentrado + 20 c. c. de agua.

EJEMPLO. — I.^o *Valoración de la disolución de dicromato.* — Se toman 10 c. c. de la disolución de dicromato, se diluye con 75 c. c. de agua, se agregan 2,5 c. c. de ácido fosfórico y 5 gotas del indicador.

Se agrega de la disolución 0,2 N de sulfato ferrosoamónico hasta color verde, necesitándose 22,5.

2.^o *Valoración del carbono y humus.* — Se opera con 0,5 gr. de la muestra y se necesita 6,2 c. c. de sulfato ferrosoamónico para reducir el remanente del dicromato:

$$22,5 - 6,2 = 16,3 \text{ c. c.}$$

$$\frac{16,3 \times 0,6 \times 200}{1.000} = 1,95 \text{ por 100} \quad \frac{16,3 \times 1,034 \times 200}{1.000} = 3,37 \text{ por 100.}$$

TIURIN modificado [12].

Se ponen en un matraz Erlenmeyer de 100 c. c. 0,1 a 0,5 gr. de la muestra de tierra, agregando 5 c. c. de H_2SO_4 (1:1) y 0,1 gr. de Ag_2SO_4 , y dejando en contacto una hora, agitando de vez en cuando.

Se agregan 10 c. c. de una disolución 0,4-0,45 N de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en ácido sulfúrico (1:1, $d = 1,525$), cubriendo el matraz con un embudo pequeño que actúe de condensador, haciendo hervir durante cinco minutos.

Se diluye la disolución y se titula con sulfato ferrosoamónico 0,1 N, en presencia de 2,5 c. c. de H_3PO_4 ($d = 1,7$), utilizando como indicador la difenilamina.

e) ALTEN, WANDROWSKY y KNIPPENBERG [13].

Se pone de 1 a 5 gr. de la muestra (según el contenido aproximado de humus evaluado por el color) en un matraz aforado a 250 c. c., agregando 40 c. c. de ácido sulfúrico concentrado. Se deja actuar el ácido cinco-diez minutos a la temperatura ambiente y, después, se adiciona lentamente y enfriando bien 25 c. c. de una disolución de bicromato potásico 2 N calentando en baño maría hirviendo, durante una hora y media exactamente. Se enfriá el contenido del matraz y se completa a 250 c. c. No es preciso efectuar ninguna corrección de volumen, ni aun en el caso de haberse partido de 5 gr. de suelo (pobre en humus), pues aquélla no llegaría ni al 1 por 100 del total. Se diluyen a 200 c. c. 25 c. c. de la disolución sobrenadante (no filtrada), agregando 5 c. c. de una disolución de yoduro potásico al 20 por 100, para reducir el bicromato no gastado. El yodo equivalente puesto en

libertad se valora con una disolución de tiosulfato sódico n/10. Para terminar la valoración es conveniente agregar un poco de una disolución de almidón. Para cada serie de determinaciones se hace un ensayo en blanco, sin suelo, con las mismas cantidades de ácido y bicromato y operando en iguales condiciones de temperatura y tiempos. No es necesario que las disoluciones de bicromato y de tiosulfato estén valoradas exactamente de antemano, una respecto de la otra. La diferencia entre las cantidades de tiosulfato empleadas en el ensayo en blanco y en la disolución que se analiza da el oxígeno empleado en la oxidación.

EJEMPLO. — Supongamos que se ha empleado 1 gr. de suelo. Que para 25 c. c. de la disolución en blanco se han necesitado 50 c. c. de tiosulfato, y para 25 c. c. de la disolución que se analiza, 20 c. c. El oxígeno consumido equivaldría a $50,0 - 20,0 = 30,0$ c. c. de bicromato n/10, que correspondería a 300 c. c. para 1 gr. del suelo. Como 1 c. c. de la disolución n/10 equivale a 0,0003 gr. de C, el contenido de este elemento será:

$$0,0003 \times 300 \times 100 = 9 \text{ por } 100, \text{ y al de humus } 9,0 \times 1,72 = 15,5 \text{ por } 100.$$

Este método da resultados concordantes para el carbono con los del análisis elemental.

OBSERVACIONES DE CARÁCTER GENERAL PARA TODOS LOS MÉTODOS QUE UTILIZAN LA OXIDACIÓN POR EL ÁCIDO CRÓMICO.

1.^a La disolución de sulfato ferrosoamónico puede conservarse durante un mes inalterada, siempre que se la mantenga en atmósfera de hidrógeno en una bureta enrasable automáticamente al cero, pero se ha visto que esta disolución puede reemplazarse ventajosamente por una disolución normal de FeSO_4 en H_2SO_4 aproximadamente medio normal.

2.^a Es preciso tener en cuenta que la difenilamina no produce a veces el color azul en presencia de un gran exceso de ácido crómico; pero, en caso de ocurrir esto, aquél aparece cuando se agrega la pri-

mera gota, aumentando de intensidad al adicionar las dos o tres gotas siguientes.

También debe tenerse presente que un exceso de difenilamina puede producir un producto de oxidación verde, en vez del azul.

f) VAGELER y ALTEN [14].

Se toma un gramo de tierra desecada al aire en un Erlenmeyer de unos 250 c. c. Se agregan 50 c. c. de agua destilada, agitándolo, y 20 c. c. de ácido sulfúrico al 50 por 100, agitando nuevamente.

La materia orgánica se valora agregando permanganato potásico, décimonormal, exactamente medido. Para esto, se añade primero 10 c. c., y se hace hervir hasta que cese el desprendimiento de gases (unos veinte minutos). Si desaparece la coloración roja, se agregan otros diez, haciendo hervir nuevamente, y así sucesivamente hasta que la coloración del líquido permanece bien roja, continuando la ebullición hasta veinte minutos. Después se titula el exceso de permanganato por el ácido oxálico, décimonormal, en las condiciones ordinarias. (Véase TREADWELL.)

El carbono orgánico se calcula en la siguiente forma:

$$\text{c. c. N/10 KMnO}_4 - \text{c. c. N/10 C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \times 0,06 = \text{C por 100 gramos de tierra seca al aire}$$

Si la tierra es muy rica en materia orgánica, puede pesarse medio gramo, haciendo la corrección adecuada. En el cálculo anterior sería preciso multiplicar por 2.

Para pasar del carbono a la materia orgánica se multiplica la cifra de éste por 1,724, según WAKSMAN, admitiendo que contiene ésta un 58 por 100 de carbono.

g) KOTZMANN [16].

Se tratan 0,2 a 1,0 gr. del suelo con agua, KMnO_4 N/10 (aproximadamente 2 c. c. por mg. de C), y 20 c. c. de H_2SO_4 al 30 por 100, regulando la cantidad de agua agregada de manera que se obtenga

una concentración final del KMnO_4 , aproximadamente N/40. Despues de hacer hervir durante quince minutos, se agrega un exceso de ácido oxálico N/10 y se valora en retorno con KMnO_4 .

Se ha encontrado experimentalmente que 1 c. c. de KMnO_4 n/10 equivale a 0,51 mg. de C.

Multiplicando el tanto por ciento de C por 1,72, se deduce el contenido de humus de la muestra.

DETERMINACIÓN CONJUNTA DEL CARBONO Y DEL NITRÓGENO (ROBINSON (J. W.); MC LEAN (W.) Y WILLIAMS (R.) [17, 18]).

Aparato. — Consiste en un matraz Kjeldahl de vidrio "Pirex", con cuello largo (longitud. 30 cm.), provisto de un tapón de goma, a través del cual pasa un tubo corto de vidrio, cerrado en su extremidad por una pieza de tubo de goma y una pinza de tornillo. También atraviesa el tapón otro tubo que se conecta con el aparato de absorción. Éste se compone de un juego de tubos enlazados en forma de V: el elemento corto se compone de un tubo grande de un diámetro aproximado de 7,5 cm.; el elemento largo consta de 10 tubos de unos 4,5 centímetros de diámetro.

El matraz se une al tubo grande, y el elemento largo, con los tubos más pequeños, se fija de modo que forme un ángulo de unos 15° con el horizonte. A juicio de los autores, es más conveniente emplear una torre Reiset con discos de porcelana perforados. Éstos son fabricados por C. L. Muller, 6 Parton Street, Londres, W. C. 1.

Técnica operatoria. — Se ponen en el dispositivo de absorción 50 c. c. de una disolución n/2 de yodo, diluyendo con 100 c. c. de agua destilada hervida. Debe triturarse la muestra del suelo que se va a analizar, de modo que pase por el tamiz de 0,2 mm., y se pone en el matraz un peso suficiente para que contenga de 0,02 a 0,05 gr. de carbono (1 gr. de tierra, para los suelos agrícolas corrientes). Se agrega al suelo 25 c. c. de ácido sulfúrico, 15 gr. de sulfato potásico calcinado y de 0,3-0,4 gr. de sulfato de cobre, conectando el matraz con

el aparato de absorción. Se cierra firmemente con la pinza de tornillo el tubo de goma del tubo de vidrio corto. Se calienta el matraz con cuidado, y una vez que ha pasado todo peligro de formación de espuma, se aumenta suficientemente la llama, para mantener el contenido del frasco en ebullición vigorosa. Si el calentamiento es demasiado enérgico, existe el peligro de quemar el tapón de goma; pero operando con cuidado no se produce esto ni aun al cabo de muchas determinaciones. Se prosigue el ataque durante una hora más, a partir del momento en que el contenido del matraz ha alcanzado su color final (se suelen tardar noventa minutos en el ataque). Se disminuye la llama del gas y se deja enfriar el matraz, aproximadamente, medio minuto, para obtener una presión negativa en el matraz. Se abre la pinza y se introduce por el tubo de vidrio otro largo, cuyo diámetro sea tal que quede bien ceñido por el tubo de goma y cuyo extremo inferior quede próximo a la superficie del contenido del matraz. Se une el aparato a un aspirador. Al final de la aspiración se valoran los contenidos de la torre de absorción con una disolución n/2 de tiosulfato sódico. La apreciación del punto final se ve bien sin emplear almidón. De vez en cuando se hace un ensayo en blanco y se sustrae el volumen de disolución n/2 de yodo (generalmente, 0,6-0,9 c. c.) del volumen de la disolución de yodo reducida (valoración con el tiosulfato).

Teóricamente $C = 2SO_2 = 41$, y por consiguiente, 1 c. c. de la disolución normal de yodo = 0,003 gr. de carbono. Prácticamente se ha visto que el porcentaje del carbono, determinado de este modo, es el 89,6 por 100, aproximadamente, del carbono encontrado por el procedimiento de la combustión seca. Por esto, debe multiplicarse el resultado obtenido por $100/89,6 = 1.116$.

El contenido del Kjeldahl puede utilizarse para la determinación del nitrógeno. Aunque el peso de suelo que se utiliza es menor que el corrientemente empleado en el método de Kjeldahl, se obtienen resultados muy precisos valorando con un ácido n/50.