

CAMBIOS DE LOS POTENCIALES QUIMICOS DEL FOSFATO MONOCALCICO Y DEL HIDROXIDO CALCICO EN PRESENCIA DE MINERALES DE LA ARCILLA Y DE FOSFATOS CALCICOS CRISTALIZADOS

p o r

J. GARCIA DE LEANIZ y P. DE ARAMBARRI

S U M M A R Y

CHANGES OF PHOSPHATE AND LIME CHEMICAL POTENTIALS IN PRESENCE OF CLAY MINERALS AND CRYSTALIZED CALCIUM PHOSPHATES

Solutions originated in media in which clay minerals and stoichiometric calcium phosphates were suspended are used to study the reliability of the phosphate and lime chemical potential method applied to the identification of phosphates in soil-like systems.

In media in which considerable amounts of precipitated dicalcium phosphate (DCPD) are present the phosphate and lime potentials can vary between 1.5 and 1.8 and between 2.5 and 3.7 respectively. It is concluded that this method has only an orientative value.

Another method consisting in calculating the value of the solubility product of the phosphates in the media, has been applied to the same solutions. This method proves to be better in some aspects than that of the potentials.

Las ideas de Schofield sobre potenciales químicos (17, 18) abrieron una fructífera línea de investigación que ha sido ampliamente utilizada, con objeto de identificar la naturaleza de los fosfatos existentes en los suelos de labor y/o determinar cuánto fósforo del presente en los suelos puede ser asimilado por las plantas, Aslyng (4), Ulrich (21) y Wild (22). También uno de nosotros ha realizado con anterioridad trabajos sobre el tema (1).

De iguales características existen trabajos dedicados al potasio, difícilmente separables de los acabados de reseñar, Woodruff (23), Mengel (13), Beckett (7) y Oertli (15).

Recientemente se ha demostrado que puede usarse una función logarítmica de las concentraciones (5), e incluso la misma concentración de P en la solución del suelo, con objeto de obtener datos utilizables para predecir la cantidad de este nutriente suministrado a una planta. Estos

datos no se diferencian, en nivel de significación, de los obtenidos usando los potenciales químicos del ión monofosfato en el suelo.

Por otra parte, la evidencia presentada por Mattingly (12) muestra que la nutrición vegetal se explica mejor cuando se conoce además de la cantidad de nutriente en la solución del suelo, factor intensidad, la cantidad total de nutriente lábil, factor cantidad, presente en el suelo. Todo ello ha hecho que los potenciales químicos se usen cada vez menos en estudios de fertilidad.

Los potenciales químicos del fosfato monocálcico y del hidróxido cálcico suelen usarse en la forma propuesta por Aslyng (4), para tratar de determinar las clases de fosfato presentes en los suelos de labor. Parece lógico suponer que el fosfato en la solución de un suelo de labor provenga de una serie de fosfatos que pueden ser químicamente distintos: fosfatos naturales del suelo, restos de fertilizantes, fosfatos de nueva formación originados de los anteriores y fosfatos adsorbidos, los cuales no suelen estar en equilibrio entre sí. Suele admitirse que si uno de los fosfatos anteriormente reseñados es una especie química y existe en proporción predominante en el suelo estudiado, el método de los potenciales químicos es capaz de proporcionar un valor del potencial del fosfato monocálcico próximo o igual al teórico de dicho fosfato. Desgraciadamente ha sido posible pocas veces identificar en un suelo la existencia de un fosfato estequiométrico (14) (11), por lo cual el método que nos ocupa ha sido constatado en contadas ocasiones.

En experiencias, en que se hicieron reaccionar soluciones con iones fosfato a diferentes pH en presencia de un fosfato sólido y minerales de la arcilla, se consiguieron medios en los que pudo identificarse por análisis directo la existencia de fosfatos cálcicos estequiométricos cristalizados (2). Los medios resultantes de dichas experiencias son indudablemente menos complejos que los que resultarían de suspender suelos de labor en soluciones de fuerza iónica constante, pero creemos proporcionan un adecuado medio de estudio que permite verificar la bondad y fiabilidad del método de Aslyng aplicado a la identificación de la existencia de fosfatos específicos en suelos.

En consecuencia, el objeto de este trabajo es estudiar la posible diferencia existente entre los valores de los potenciales químicos del fosfato monocálcico y del hidróxido cálcico en medios en los que existen fosfatos cálcicos estequiométricos cristalizados y en medios en los que además de estos fosfatos existen minerales de la arcilla.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon cuatro minerales de la arcilla.

Caolinita

Un caolín cerámico de Pontevedra suministrado por la Fábrica de Cerámica «La Cartuja», de Sevilla, que contiene como impurezas cuarzo en apreciable cantidad y mica y óxido de hierro en muy pequeña proporción, junto con fósforo, evaluado en 0,03 por 100, expresado como P_2O_5 .

Montmorillonita

Número 30a A. P. I. de Bayard, Nuevo Méjico, material impurificado por trazas de calcita o dolomita y de óxidos de hierro, y que también posee fósforo evaluable en 0,02 por 100, expresado como P_2O_5 .

Ilita

Número 35 A. P. I. de Fithian, Illinois, material bastante degradado e impurificado por caolinita en apreciable cantidad y óxidos de hierro, cuarzo y fósforo, evaluado este último en 0,2 por 100, expresado como P_2O_5 .

Hidrobiotita

Denominado «clorita de Colorado», en el catálogo de la Ward's Natural Science Establishment Inc., casa que nos suministró además de este material la montmorillonita y la illita referidas anteriormente. Es una hidrobiotita con impurezas de clorita y óxidos de hierro y aluminio, que como los dos materiales anteriores posee fósforo en proporción de 0,04 por 100, expresado como P_2O_5 .

Fosfatos

Se obtuvieron en el laboratorio cantidades suficientes de fosfato monocálcico monohidrato (MCPM), fosfato dicálcico dihidrato (DCPD) e hidroxilapatito (HA), según los métodos descritos en el tomo IV de la serie «Inorganic Syntheses» (6). Los productos obtenidos demostraron tras el examen pertinente poseer pureza espectroscópica.

Soluciones

Se prepararon soluciones saturadas de cada uno de los fosfatos obtenidos. Dada la disolución no congruente que sufren el MCPM y el DCPD en contacto con agua, estas soluciones saturadas se prepararon siempre utilizando cantidades fijas e idénticas de agua y de cada fosfato (2) (3).

Sistemas a estudiar

Los medios en que se basó el estudio estaban compuestos de la siguiente forma: sistemas de referencia o «sistemas standard», consistentes en 100 ml. de una solución saturada de un fosfato, preparada con las precauciones indicadas más arriba más una cantidad pesada del mismo fosfato sólido, colocado dentro de un saco de diálisis, y suspendido en la solución saturada. Estos sistemas sirven para estudiar el fenómeno de hidrólisis, disolución no congruente, de los fosfatos utilizados en las condiciones experimentales usadas, así como para obtener los potenciales químicos correspondientes.

Los «sistemas problema» son sistemas standard a los que se añade además 5 gr. de un mineral de la arcilla. Los fosfatos sólidos de cada sistema se encerraron en sacos de diálisis para asegurar que cualquier fosfato sólido que pueda aparecer mezclado a los minerales de la arcilla es un fosfato de nueva formación por precipitación desde la solución saturada sobre la fase suspendida y no una impurificación de ésta por mezcla mecánica del fosfato sólido añadido en exceso.

Método operatorio

Se prepararon 5 sistemas standard para cada fosfato y 8 sistemas problema para cada fosfato y cada arcilla. Cada sistema se coloca en baño termostático a 30° C y se agita a tiempos determinados, que oscilan entre cero y 50± horas (tres semanas).

Después de cada tiempo de agitación se midió el pH de cada sistema. Seguidamente se separó el fosfato sólido en suspensión, retirando el saco de diálisis que lo contenía. Se secó el fosfato con alcohol y acetona y se identificó por difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo.

De los sistemas problema, se recuperó por centrifugación el mineral de la arcilla suspendido y se analizó por difracción de rayos X para comprobar si se había producido en el medio la precipitación de un fosfato cristalino. Cada solución se analizó asimismo para conocer su con-

centración en P (19) y Ca (20). Igualmente se determinó la cantidad de P y Ca existente en fase sólida, sobre las arcillas.

A partir de estos datos se calcularon las actividades de los iones Ca^{2+} y PO_4H_2^- y de éstas los potenciales químicos modificados en solución (10). Es sabido que a partir de los productos de solubilidad de los distintos fosfatos cálcicos y de los valores de las constantes de disociación del agua y del ácido fosfórico (9), se obtienen ecuaciones del tipo

$$p \text{PO}_4\text{H}_2 + \frac{1}{2} p \text{Ca} = f(p\text{H} - \frac{1}{2} p \text{Ca}), \quad [1]$$

cuyas líneas se corresponden con las isotermas de disolución de cada fosfato cálcico. Estas isotermas, representadas gráficamente en la forma propuesta por Aslyng (4), se usan con el fin de identificar la naturaleza de los fosfatos existentes en fase sólida y en equilibrio con una solución.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla I muestra los datos correspondientes a los potenciales químicos modificados (10), de los sistemas standard para los tres fosfatos utilizados.

El MCPM puesto en contacto con sus soluciones saturadas se hidroliza, evolucionando rápida y totalmente a DCPD en la primera hora de reacción (2). Como consecuencia aumenta la concentración de P en solución y el valor del potencial del ión monofosfato baja regularmente. La disolución no congruente, hidrólisis, del MCPM acidifica inicialmente el medio y no produce variación de la concentración del ión Ca en solución. El potencial del hidróxido cálcico también disminuye con el tiempo aunque no de forma regular. Esta disminución no regular también puede estar influenciada por un posible incremento de la disolución del fosfato producido, debida a la acidificación del medio en los primeros momentos de la reacción.

El DCPD, por su parte, evoluciona en forma casi total a fosfato octocálcico, que representaremos en lo que sigue por OCP, en forma lenta mediante otro proceso de disolución no congruente originado, asimismo, por una reacción de hidrólisis. El final es una mezcla de DCPD y OCP (3), en un medio que inicialmente se acidifica. El aumento inicial de P en solución se ve compensado ampliamente por la disminución subsiguiente originada por la formación de OCP, mucho más insoluble que el DCPD. Todas estas circunstancias actúan en diferentes sentidos sobre los potenciales químicos del medio haciéndolos variar en forma irregular.

El HA no evoluciona hacia otro fosfato en contacto con sus soluciones saturadas y el pH del medio se mantiene consecuentemente sin variación apreciable durante las tres semanas de reacción. La disminu-

ción del potencial del fosfato monocálcico que se registra en la tabla I puede deberse a la existencia de un fosfato más soluble que el HA impurificando nuestra muestra, aunque esta impurificación no sea detectable por rayos X. También puede deberse a la solubilización del propio HA hasta alcanzar la saturación del medio. La escasa solubilidad del HA podría justificar la lentitud con que se alcanza el equilibrio en estos sistemas.

TABLA I

Potenciales químicos modificados (10) de los sistemas standard

SISTEMA STANDARD

Fosfato inicial (saco diálisis)	Fosfato final (saco diálisis)	Tiempo reacción horas	Potenciales químicos modificados	
			$1/2 \text{ pCa} + \text{pPO}_4\text{H}_2$	$\text{pH} - 1/2 \text{ pCa}$
MGPM	DCPD	0	1,71	2,42
		1	1,68	2,29
		24	1,68	2,30
		168	1,62	2,40
		504	1,63	2,31
		media	1,65	2,34
		desv. stand.	0,03	0,06
DCPC	DCPC + OCP	0	5,06	5,72
		1	5,08	5,69
		24	5,08	5,65
		168	5,06	5,79
		504	5,00	5,22
		media	5,05	5,26
		desv. stand.	0,03	0,06
H. A.	H. A.	0	7,14	4,25
		1	6,89	4,29
		24	6,84	4,84
		168	6,76	5,01
		504	6,69	5,17
		media	6,86	4,71
		desv. stand.	1,17	0,42

En la figura 1 se han representado los valores correspondientes de la tabla I.

En la zona 1 de la figura 1 se localizan los puntos, representados por cruces, correspondientes a los potenciales químicos modificados de los sistemas standard compuestos por la solución saturada de MCPM mantenida en contacto con MCPM cristalizado, en exceso. Hemos dicho que en las condiciones de experimentación demostramos que a la hora de reacción todo el MCPM se transforma en DCPD (2), y de acuerdo con ello, los puntos de la zona 1 de la figura 1 se sitúan exactamente sobre la línea *a*, isoterma característica del DCPD.

Las cruces de la zona 2 de la figura 1 corresponden a los valores del potencial de los sistemas standard que inicialmente contenían DCPD. A pesar de que los sistemas standard contienen una mezcla DCPD-OCF las cruces de la zona 2 se encuentran por encima, aunque próximos a la línea *a*, lo que debe interpretarse admitiendo que el medio se encuentra sobresaturado en DCPD.

Las cruces de la zona 5 de la figura 1 corresponden a los valores del potencial de los sistemas standard que contenían inicialmente HA. Se deduce de la observación de la figura 1 que el sistema standard con HA alcanza el valor de los potenciales correspondientes a este fosfato, puntos de la línea *c*, sólo después de dos semanas de reacción.

En lo que respecta a los sistemas problema, los que inicialmente contenían MCPM evolucionan igual que los correspondientes sistemas standard a sistemas con DCPD dentro de la primera hora de reacción. Si estos sistemas contienen caolinita poseen un pH de valor medio para los distintos tiempos de reacción de 3,38 y un valor máximo de pH de 3,62 a las tres semanas de reacción; con ilita los sistemas problema alcanzan un pH medio de 3,54 y un pH máximo de 3,72 a las tres semanas de reacción; con montmorillonita el pH medio es 3,63 y el pH máximo es 3,83 y se alcanza en los primeros momentos de reacción; con hidrobiotita el pH medio alcanza el valor de 4,16 con valor de pH 4,21 en las primeras horas de reacción. El valor medio del pH de los sistemas standard con MCPM inicial que evoluciona a DCPD es 3,16 y el valor máximo correspondiente es 3,25. Lo anterior muestra que todos los minerales de la arcilla empleados alcalinizan el medio, y en el caso de la montmorillonita y de la hidrobiotita la alcalinización es suficientemente intensa, próxima al pH 4, óptimo de precipitación del DCPD (6), como para que este compuesto precipite desde la solución y sea fácilmente detectable por rayos X sobre-impuesto al diagrama correspondiente a estos minerales, según mostramos en un trabajo anterior (2).

La tabla II muestra que los sistemas MCPM inicial-mineral de la arcilla poseen potenciales del ión monofosfato y potenciales del hidróxido cálcico mayores que los valores correspondientes de los sistemas standard (tabla I).

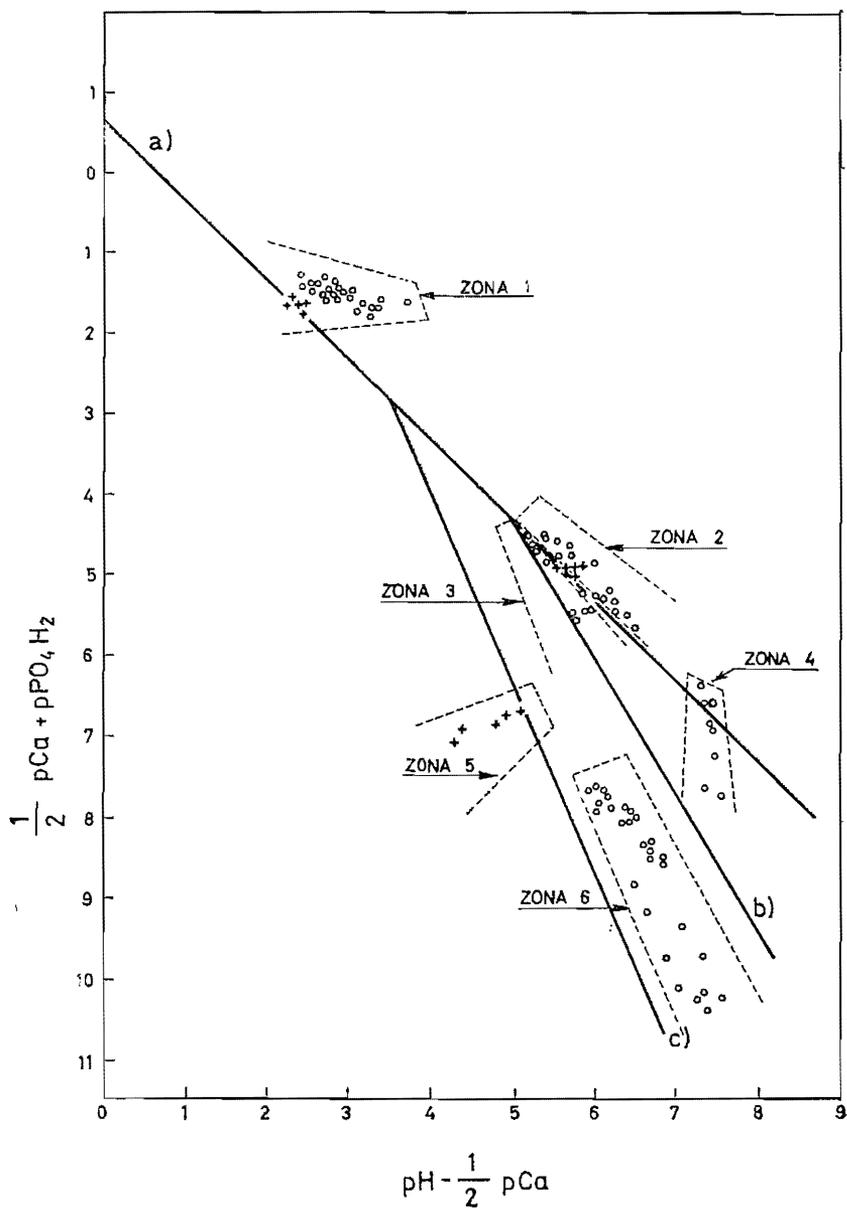


Fig. 1.—Representación en un diagrama tipo Aslyng (4) de los valores de los potenciales de los sistemas standard (+) y de los sistemas problema (0).

T A B L A I I

Potenciales químicos modificados (10) de los sistemas problema conteniendo inicialmente MCPM

Fosfato inicial (saco diálisis)	Mineral de la arcilla	Fosfato final (saco diálisis y junto o sobre arcilla)	Tiempo reacción horas	Potenciales químicos modificados	
				$\frac{1}{2} pCa + pPO_4H_2$	$pH - \frac{1}{2} pCa$
MCPM	caolinita	DCPD (saco diálisis)	1	1,66	2,62
			4	1,65	2,52
			24	1,63	2,54
			48	1,61	2,60
			72	1,62	2,52
			168	1,63	2,59
			336	1,64	2,56
			504	1,60	2,85
			media	1,63	2,60
			desv. stand.	0,02	0,10
MCPM	montmorillonita	DCPD (saco diálisis y junto o sobre la arcilla)	1	1,67	3,02
			4	1,63	3,00
			24	1,65	2,96
			48	1,67	2,88
			72	1,68	2,72
			168	1,70	2,70
			336	1,70	2,69
			504	1,70	2,70
			media	1,67	2,83
			desv. stand.	0,02	0,14
MCPM	itita	DCPD (saco diálisis)	1	1,66	2,67
			4	1,64	2,52
			24	1,62	2,64
			48	1,61	2,71
			72	1,62	2,70
			168	1,61	2,91
			336	1,63	2,90
			504	1,65	2,92
			media	1,63	2,74
			desv. stand.	0,01	0,14
MCPM	hidrobiotita	DCPD (saco diálisis y junto o sobre la arcilla)	1	1,80	3,37
			4	1,76	3,31
			24	1,76	3,20
			48	1,79	3,26
			72	1,81	3,12
			168	1,85	3,28
			336	1,67	3,41
			504	1,67	3,27
			media	1,76	3,34
			desv. stand.	0,06	0,14

Al representar en la figura 1 los datos de la tabla II encontramos que éstos se sitúan en la zona 1 justo por encima de la línea *a*, indicando que las soluciones examinadas están sobresaturadas respecto al DCPD. Aunque los cuatro minerales de la arcilla están impurificados por una cierta cantidad de fósforo, como se puso de manifiesto al describir los materiales usados, la cantidad de P separable con la fase sólida de los sistemas problema es muy grande, de tal manera que en el caso, por ejemplo, de la hidrobiotita la proporción de fósforo antes del tratamiento: fósforo después del tratamiento llega a ser de 1:250 y en el caso de la ilita existe 10 veces más P sobre la arcilla después del tratamiento que antes de él.

El hecho de que son los valores de la tabla II correspondientes al sistema con hidrobiotita los que más se alejan de la línea *a*, hace que estos resultados sean anómalos, puesto que experimentalmente hemos demostrado (2) que es precisamente nuestra hidrobiotita la que posee más DCPD cristalizado. Creemos que los sistemas empleados son suficientemente permeables y convenientemente homogéneos como para alcanzar el equilibrio después de tres semanas de reacción, por lo que, si los sistemas problema no han alcanzado dicho equilibrio, se deberá a que los minerales de la arcilla que contienen influyen sobre ellos, modificándolos con el tiempo.

Variaciones del pH o de la concentración de calcio y otros iones deben ser los motivos de estos cambios, más que el propio fosfato. Supongamos que existe un suelo que esté en equilibrio con el fósforo que contenga, por ejemplo, porque dicho fósforo lleva añadido al suelo muchos años. Lo deducido anteriormente nos hace sospechar que si suspendemos dicho suelo en un medio de fuerza iónica alta, como el que se emplea en este tipo de estudios, alteraremos su estado de equilibrio, el cual no se restablecerá en tres semanas de reacción.

Creemos que ésta es la causa de los variados potenciales obtenidos en los distintos sistemas estudiados por diferentes autores durante los últimos veinte años.

Cabe, pues, preguntarse si los resultados que se obtendrían por este método serían suficientemente importantes y reproducibles como para justificar la prolongación de estos estudios por más de tres semanas, o por el contrario si podría admitirse que existe DCPD precipitado cuando un suelo de labor al que se ha añadido superfosfato cálcico, cuyo principal fosfato es MCPM, posea valores del potencial del fosfato monocálcico y del hidróxido cálcico que oscilen aproximadamente entre 1,50 y 1,80 y entre 2,50 y 3,70, respectivamente.

Los sistemas problema que inicialmente contienen DCPD evolucionan a otros en que existe una mezcla de este fosfato y de OCP, caso de los sistemas con caolinita e ilita, o a otros, caso de la montmorillonita y la hidrobiotita, en que se produce un fosfato cuyo espectro de rayos X

en infrarrojo no se ajustan a los citados en las tablas ASTM. Posiblemente este fosfato sea en realidad una mezcla mal cristalizada de DCPD, OCP y un fosfato magnésico o mixto de calcio y magnesio (3).

Cuando estos sistemas problema contienen caolinita, poseen un valor medio del pH de 7,36 y un máximo de 7,79; con ilita la media de los pH es 7,28 y el máximo es 7,69; con montmorillonita la media de los pH es 7,25 y el máximo es 8,13; para la hidrobiotita la media de los pH es 9,35 y el máximo 9,67. En todos los casos el pH alcanza su valor máximo a las cuatro horas de reacción. El valor medio de los pH en los sistemas standard con DCPD inicial es de 7,26 y el valor máximo correspondiente es 7,33, alcanzado a las tres semanas de reacción, de donde se deduce que sólo los sistemas problema con hidrobiotita alcanzan un valor medio de pH superior al de los sistemas standard correspondientes. En los sistemas problema con DCPD inicial no aparece ningún fosfato cristalizado identificable por rayos X junto o sobre los minerales de la arcilla.

La tabla III muestra que los sistemas DCPD inicial-mineral de la arcilla poseen potenciales del fosfato monocálcico y del hidróxido cálcico, similares, salvo en el caso de la hidrobiotita, a los correspondientes de los sistemas standard. Al representar en la figura 1 los datos de la tabla III encontraremos que los puntos correspondientes a los potenciales de los sistemas problema con caolinita y montmorillonita se sitúan en la zona 2, mientras que los correspondientes a los sistemas problema conteniendo ilita se encuentran en la zona 3.

Los potenciales de los sistemas con caolinita y montmorillonita que se encuentran respectivamente en presencia de una mezcla OCP-DCPD, éste último en exceso, y una mezcla «OCP-DCPD-fosfato Mg», poseen potenciales que son mayores en la primera etapa de la reacción que los del sistema standard correspondiente, el cual posee una mezcla de OCP y DCPD, este último en exceso. A tiempos más largos de reacción los sistemas problema que comentamos poseen potenciales del fosfato cálcico menores que los sistemas standard. Estos resultados pueden deberse a que el pH influye sobre el estado de equilibrio o a que el DCPD es más rápido descomponiéndose que el OCP formándose, a pesar de que este último fosfato es el más estable, a pH 6.

En presencia de la hidrobiotita el sistema alcanza un pH muy elevado desde el comienzo de la reacción, y el mineral retira cantidades apreciables de P y Ca de la solución, todo lo cual le hace alcanzar valores elevados del potencial del fosfato cálcico y del hidróxido cálcico. Los puntos experimentales se sitúan en la zona 4 de la figura 1, lejos de los correspondientes de la montmorillonita, resultado difícil de explicar habida cuenta que ambos sistemas poseen idéntica mezcla de fosfatos sólidos (3).

Por el contrario, la localización en la figura 1, zona 3, de los datos

T A B L A I I I

Potenciales químicos modificados (10) de los sistemas problema conteniendo inicialmente DCPD

Fosfato inicial (saco diálisis)	Mineral de la arcilla	Fosfato final (saco diálisis y junto o sobre arcilla)	Tiempo reacción horas	Potenciales químicos modificados	
				$1/2 pCa + pPO_4H_2$	$pH - 1/2 pCa$
DCPD	caolinita	DCPD + OCP (saco diálisis)	1	5,50	6,07
			4	5,53	6,15
			24	5,15	5,71
			48	5,17	5,81
			72	5,97	5,64
			168	4,76	5,55
			336	—	—
			504	4,76	5,52
			media	5,26	5,57
			desv. stand.	0,43	0,24
DCPD	montmorillonita	DDPD + OCP + fosfato Mg-Ca {mezcla mal cristalizada? (saco diálisis)	1	5,60	6,23
			4	5,82	6,48
			24	5,64	6,37
			48	5,32	6,12
			72	4,95	5,95
			168	5,54	5,48
			336	4,77	5,60
			504	4,92	5,67
			media	5,32	5,98
			desv. stand.	0,39	0,37
DCPD	ilita	DCPD + OCP este último parece predominar (saco diálisis)	1	5,71	5,85
			4	5,78	5,86
			24	5,64	5,98
			48	5,48	5,99
			72	5,68	5,51
			168	4,46	5,13
			336	4,55	5,12
			504	4,57	5,04
			media	5,23	5,56
			desv. stand.	0,59	0,41
DCPD	hidrobiotita	DCPD + OCP + fosfato Mg-Ca {mezcla mal cristalizada? (saco diálisis)	1	7,77	7,31
			4	7,89	7,53
			24	7,32	7,47
			48	6,98	7,41
			72	7,07	7,43
			168	6,72	7,39
			336	6,74	7,34
			504	6,53	7,31
			media	7,12	7,39
			desv. stand.	0,49	0,07

experimentales de la tabla III correspondientes a la ilita son perfectamente explicables dada la naturaleza del fosfato sólido presente, y que es OCP en forma mayoritaria.

La figura 2a muestra el diagrama de rayos X representativo de la mezcla OCP-DCPD dominante, y la figura 2b el correspondiente a la mezcla DCPD-OCP dominante, representativo de los experimentos con ilita que comentamos.

Por último, los sistemas que inicialmente contienen HA conservan

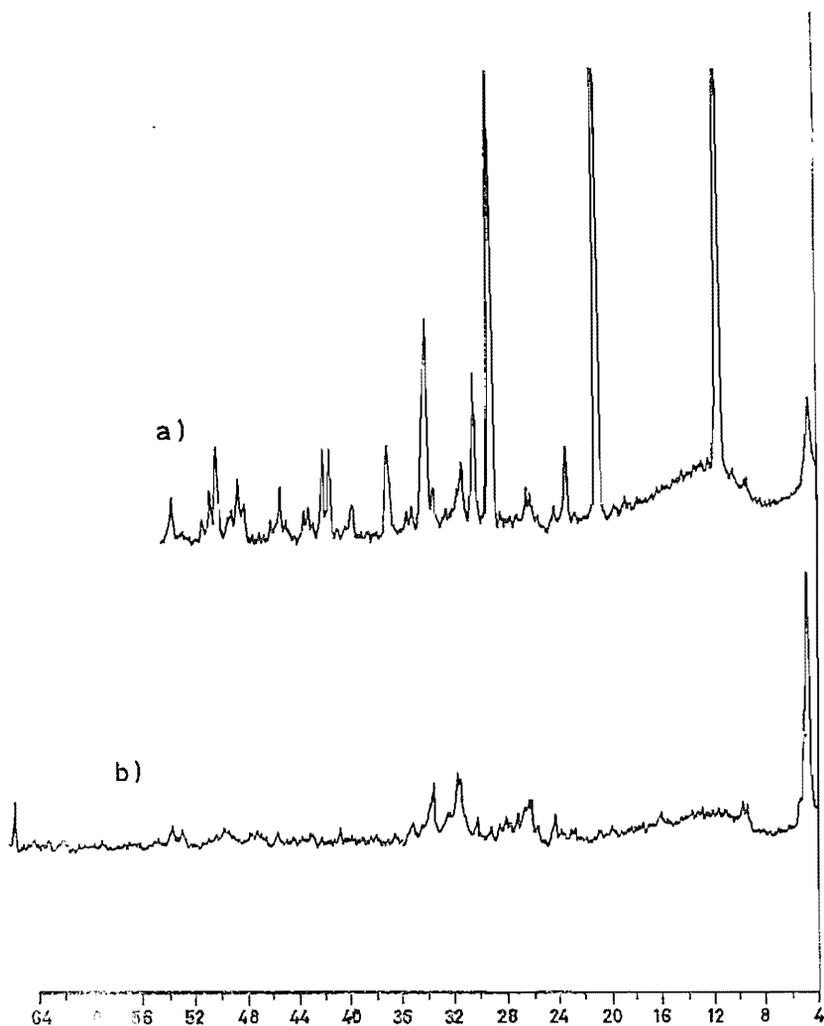


Fig. 2.—Diagrama de difracción de rayos X de: a) mezcla de DCPD y OCP con el primer fosfato en mayor proporción, y b) mezcla de DCPD y OCP con el segundo fosfato en mayor proporción.

sin alteración aparente este fosfato hasta el final de la reacción. Los valores medios y máximo del pH en estos medios son: sistema problema con caolinita, pH medio 8,63, pH máximo 8,86 a las cuatro horas de reacción; sistema problema con montmorillonita, pH medio 8,03, pH medio 8,24 al día de reacción; sistema problema con ilita, pH medio 7,89, pH máximo 8,03 al día de reacción; sistema problema con hidrobiotita, pH medio 9,60, pH máximo 9,97 al día de reacción. Todos estos valores son más alcalinos que los del sistema standard, el cual posee un valor medio del pH de 6,73 y un valor máximo del mismo de 7,04.

La tabla IV muestra que los sistemas HA inicial-mineral de la arcilla poseen potenciales del fosfato monocálcico y del hidróxido cálcico apreciablemente mayores que los correspondientes del sistema standard (tabla I). Al representar en la figura 1 los datos de la tabla IV, los potenciales considerados se reúnen en la zona 6 que muestra que los medios estudiados poseen soluciones sobresaturadas respecto al HA. Los valores correspondientes a la hidrobiotita, mineral que alcaliniza fuertemente el medio, se apartan algo de los potenciales de los sistemas problema con otro mineral de la arcilla, aunque dos de los puntos correspondientes al sistema conteniendo caolinita se sitúan muy próximos a los de la hidrobiotita. En el presente caso la caolinita alcaliniza el medio más que la montmorillonita y que la ilita.

De todo lo anterior puede deducirse que los sistemas standard poseen soluciones que llegan a equilibrarse con el fosfato existente en el medio, aunque este fosfato esté separado de la solución por una membrana de diálisis.

Algunos fosfatos cuya formación es muy rápida, caso del DCPD, imponen al medio el pH y las concentraciones iónicas correspondientes desde los primeros momentos de la reacción, mientras que otros, caso HA, que no evolucionan, se equilibran en el medio sólo después de dos semanas de reacción.

Cuando en los medios anteriores se suspende un mineral de la arcilla, el pH y la concentración iónica en solución varían, y este efecto se sobrepone al regulador del fosfato sólido presente con el resultado de que los medios no alcanzan el equilibrio tras tres semanas de reacción.

Esta circunstancia se pone de manifiesto en forma especial en los sistemas problema que inicialmente contenían DCPD. A esta situación contribuye el hecho de que en presencia de montmorillonita e hidrobiotita, que proporcionan cantidades notables de Mg^{2+} a la solución, la lenta evolución natural del DCPD a OCP se ve complicada por la aparición de un fosfato mal cristalizado. En estas condiciones los resultados obtenidos parecen indicar que la especial configuración del diagrama de Aslyng no permite deducir la composición del fosfato dominante en el medio. Por otra parte, supongamos que un suelo se encuentra lo más cercano posible al equilibrio con el fosfato residual del fertilizante

T A B L A I V

Potenciales químicos modificados (10) de los sistemas problema conteniendo inicialmente H. A.

Fosfato inicial (saco diálisis)	Mineral de la arcilla	Fosfato final (saco diálisis y junto o sobre arcilla)	Tiempo reacción horas	Potenciales químicos modificados	
				$\frac{1}{2} \text{pCa} + \text{pPO}_4\text{H}_2$	$\text{pH} - \frac{1}{2} \text{pCa}$
H. A.	caolinita	H. A. (saco diálisis)	1	8,54	6,78
			4	8,74	6,94
			24	8,78	6,93
			48	8,67	6,77
			72	8,58	6,73
			168	8,71	6,76
			336	9,40	6,70
			504	9,03	6,59
			media	8,73	6,77
			desv. stand.	0,36	0,11
H. A.	montmorillonita	H. A. (saco diálisis)	1	—	—
			4	8,05	6,39
			24	8,14	6,49
			48	8,08	6,36
			72	8,16	6,45
			168	8,17	6,30
			336	8,75	6,30
			504	—	—
			media	8,22	6,38
			desv. stand.	0,26	0,07
H. A.	ilita	H. A. (saco diálisis)	1	8,14	6,11
			4	8,06	6,14
			24	8,12	6,29
			48	7,95	6,22
			72	7,95	6,26
			168	7,95	6,22
			336	7,85	6,12
			504	7,87	6,07
			media	7,98	6,17
			desv. stand.	0,10	0,07
H. A.	hidrobiotita	H. A. (saco diálisis)	1	10,39	7,24
			4	10,53	7,34
			24	10,31	7,49
			48	10,31	7,25
			72	9,82	7,27
			168	10,23	6,98
			336	9,85	6,84
			504	9,50	7,04
			media	10,11	7,18
			desv. stand.	0,35	0,21

que se le añade, como en el caso de los suelos de las Parcelas Históricas de Rothamsted, con los que realizó su trabajo Aslyng (4).

Al suspender estos suelos en un electrolito fuerte se destruye el estado de pseudoequilibrio en que se encuentran, y el nuevo pseudoequilibrio puede no alcanzarse originando resultados ambiguos, como los obtenidos en este trabajo. En estas circunstancias la rentabilidad de un método largo y costoso es muy dudosa.

En sistemas como los estudiados, en los que puede presuponerse la naturaleza del fosfato formado, la proporción directa existente entre la insolubilidad de un fosfato y el valor de la suma algebraica de los pK de las actividades de las especies iónicas que lo componen, puede utilizarse para confirmar su existencia de mejor forma que utilizando un diagrama bidimensional como el de Aslyng.

Para ello, calculamos en función del pH el porcentaje de cada especie iónica presente en cada sistema y a continuación la actividad de cada uno de estos iones. Siguiendo un método de prueba y error y admitiendo que los sistemas problema que inicialmente contenían DCPD siguen poseyendo este fosfato en porcentaje dominante durante toda la reacción, calculamos el valor de la suma algebraica de los pK de las actividades de las especies iónicas PO_4H_2^- y Ca^{2+} en el medio. Si el valor del pK obtenido de esta forma es mayor que el valor teórico del menos logaritmo del producto de solubilidad del DCPD suponemos que en el medio existe un fosfato más insoluble y obtenemos la suma algebraica

de los pK de las actividades de las especies iónicas PO_4^- , Ca^{2+} , H^+ en la forma conveniente, admitiendo que el fosfato existente en el medio es el OCP. Si el nuevo valor es mayor o menor que el teórico del OCP, admitiremos que el medio está gobernado por la presencia de un fosfato más insoluble que el OCP, o que el medio está sobresaturado respecto a este fosfato. En el primero de estos casos se vuelve a realizar el cálculo suponiendo que en el medio existe HA.

La tabla V recoge la expresión transformada de los productos de solubilidad de los tres fosfatos cálcicos que pueden formarse en los medios que inicialmente contenían DCPD así como los valores medios de los pK respectivos obtenidos para cada uno de los sistemas problema estudiados.

Estos datos muestran que los sistemas problema con caolinita poseen prácticamente un valor de su producto iónico, idéntico al teórico del producto de solubilidad del DCPD, por lo que debemos aceptar que este es el fosfato que prodomina en el medio y que el OCP, existente en proporción similar a la mostrada en la figura 2a, no es suficiente como para influir en los resultados. La tabla V muestra a su vez que los otros tres minerales de la arcilla utilizados están en presencia de fosfatos más insolubles que el DCPD, pero sólo en el caso del sistema problema con illita el fosfato dominante es el OCP, figura 2b, pues en esta ocasión

el valor medio del producto iónico correspondiente es casi idéntico al pK teórico del OCP, y en ocasiones, tiempo de reacción tres semanas, puede llegar a valores algo mayores, por ejemplo, 47,07, que indican un comienzo de formación de HA en el medio.

T A B L A V

Expresión de los productos iónicos y de los productos de solubilidad teóricos de los fosfatos DCPD, OCP y HA (9), y valores medios de los productos de solubilidad obtenidos en los sistemas problema que inicialmente contenían DCPD

$$\begin{aligned} \text{DCPD} \quad pK_{\text{DCPD}} &= p\text{Ca} + p\text{PO}_4\text{H} = 6,56 \\ \text{OCP} \quad pK_{\text{OCP}} &= 4 p\text{Ca} + 3 p\text{PO}_4 + p\text{H} = 46,91 \\ \text{HA} \quad pK_{\text{HA}} &= 10 p\text{Ca} + 6 p\text{PO}_4 + 2 p\text{OH} = 113,71 \end{aligned}$$

Sistema problema	Productos de solubilidad		
	pK _{DCPD}	pK _{OCP}	pK _{HA}
DCPD inicial-caolinita.....	6,55	45,12	94,19
DCPD inicial-montmorillonita.....	6,71	45,14	89,26
DCPD inicial-ilita.....	6,78	46,26	98,24
DCPD inicial-hidrobiotita.....	6,89	42,48	84,09

Este procedimiento propuesto, parece eliminar alguna de las incertidumbres inherentes al método de potenciales, pero no simplifica ni la parte analítica ni la de cálculo. Una simplificación apreciable en estos aspectos puede ser el método propuesto por Ponnamparuma (16) y Griffin y Jurinak (8), que permite estimar los coeficientes de actividad globales de los iones en solución acuosa o en extractos de suelo a partir de medidas de conductividad eléctrica.

R E S U M E N

Se han utilizado las soluciones provenientes de medios en que se suspendieron mezclas de minerales de la arcilla y fosfatos cálcicos estequiométricos, para estudiar la fiabilidad de la utilización del método de los potenciales químicos del fosfato monocálcico y del hidróxido cálcico aplicado a la determinación indirecta de la existencia de fosfatos de composición fija en sistemas heterogéneos, tales como los suelos de labor.

En el caso de medios en que existe gran cantidad de fosfato dicálcico (DCPD) precipitado, los potenciales de fosfato y calcio pueden oscilar entre 1,5 y 1,8 y entre 2,5

y 3,7, respectivamente. Se concluye, por tanto, que este método sólo tiene un valor orientativo.

Se prueba en las mismas suspensiones otro método más directo, consistente en calcular el producto de solubilidad medio de los fosfatos existentes en el sistema. Este método parece ser en algunos aspectos mejor que el de los potenciales en las condiciones experimentales del presente trabajo.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. Sevilla.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ARAMBARRI, P. DE. 1964. Clases de fósforo inorgánico cambiante isotópicamente en los suelos calizos. IV. El potencial de calcio y fosfato como índice de la clase de fosfatos presentes en los suelos calizos. An. Edaf. y Agrob., XXIII, 533-546.
- (2) ARAMBARRI, P. DE, GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA DE LEÁNIZ, J. 1969. Interacción de cuatro minerales de la arcilla con ortofosfato monocalcico monohidrato.. An. Edaf. y Agrob., XXVIII, 881-894.
- (3) ARAMBARRI, P. DE, GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA DE LEÁNIZ, J. 1970. Interacción de cuatro minerales de la arcilla con ortofosfato dicálcico dihidrato. An. Edaf. y Agrob., XXIX, 147-162.
- (4) ASLYNG, H. H. 1954. The lime and phosphate potentials of soils: the solubility and availability of phosphate. Yearbook of the Roy. Veter. and Agric. College.. Copenhagen, 1-50.
- (5) BACHE, B. W. 1965. The thermodynamics of soil phosphate. Soil phosphorus. Tech. Bull. Minist. Agric. Fish Fd. núm. 13, 10-18. H. M. S. O., London.
- (6) BAILAR, J. E. (Editor). 1953. Inorganic Syntheses, vol. IV, 18, 19-20 y 63, Mc. Graw-Hill, N. Y.
- (7) BECKETT, P. T. H. 1964. Studies on soil potassium. Confirmation of the ratio-law. J. Soil Sci., 15, 1-8.
- (8) GRIFFIN, R. A. y JURINAK, J. J. 1973. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. Soil Sci., 116, 26-30.
- (9) JACOBS, T. 1964. Equilibres de solubilité et transformation des phosphates minéraux dans le sol. Rev. de l'Agriculture, 17, 1.
- (10) LARSEN, S. y COURT, M. N. 1960. The chemical potentials of phosphate ions in soil solutions. 7th Intern. Cong. Soil Sci. Madison, Wisconsin vol. II, 413-421.
- (11) LARSEN, S. y WIDDOWSON, A. E. 1970. Evidence of dicalcium phosphate precipitation in a calcareous soils. J Soil Sci., 21, 364-367.
- (12) MATTINGLY, G. E. G. 1965. The influence of intensity and capacity factors on the availability of soil phosphorus. «Soil Phosphorus». Tech. Bull. Minist. Agric. Fish Fd., núm. 13, 1-9, H. M. S. O., London.
- (13) MENGEL, K. 1963. Untersuchungen über das «Kalium-Calcium-Potential». Z. Pflanzener nähr. Düng. Bodenk., 103, 99-111.
- (14) NAGELSCHMIDT, G. y NIXON, H. L. 1944. Formation of apatite from superphosphate in the soil. Nature, 154, 428.
- (15) OERTLI, J. J. 1973. The use of chemical potentials to express nutrient availabilities. Geoderma, 9, 81-95.
- (16) PONNAMPERUMA, F. N., TXANCO, E. N. y LOY, T. A. 1966. Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. Soil Sci., 102, 408-413.
- (17) SCHOFIELD, R. K. 1949. Thermodynamic potentials of soil constituents. Rothamsted Exp. Stn. Report., 29.

- (18) SCHOFIELD, R. K. 1955. Can a precise meaning be given to «available» soil phosphorus. *Soils Fer.*, 18, 373-375.
- (19) TROUG, E. y MEYER, A. H. 1929. Improvements in the Deniges colorimetric method of phosphorus and arsenic. *Indust. Engng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1, 136.
- (20) TUCKER, B. M. 1959. Calcein as an indicator for the titration of calcium with ethylen-diaminetetra acetate. *Analyst.*, 82, 284-285.
- (21) ULRICH, B. 1963. Die Umsetzungen der anorganischen phosphate als Funktion des Kalkpotentials. *Z. Pflanzenernähr, Düng Bodenkd.*, 100, 97-102.
- (22) WILD, A. 1964. Soluble phosphate in soil and uptake by plants. *Nature*, 203, 326-327.
- (23) WOODRUFF, C. M. 1955. The energies of replacement of calcium by potassium in soils. *Soil Sci. Soc. Proc.*, 19, 167-171.

Recibido para publicación: 14-X-74