

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Anal. Edaf. Tomo XIII, Número 6. Págs. 423-522

Madrid, junio 1954

3 SEP. 1954

DETERMINACION DE YESO EN SUELOS

por

J. M. ALBAREDA, V. HERNANDO y G. BILBAO

Es interesante saber que los suelos yesosos en España están ampliamente extendidos. Principalmente se encuentran en el Mioceno continental, que aflora en cuatro grandes zonas de la Península. Son éstas las cuencas de los ríos Duero, Ebro, alto y bajo Tajo, e interesa a las provincias de Salamanca, Zamora, Valladolid, Palencia, Burgos, Logroño, Navarra, Zaragoza, Huesca, Lérida, Madrid, Guadalajara, Toledo, Ciudad Real y Albacete, en grandes extensiones, y a algunas provincias limítrofes a las anteriores con salpicaduras menores.

Manchas aisladas se hallan en el Alto Segre, Vallés, Villanueva y Geltrú, Calatayud-Teruel, Levante, Alhama (Granada) y en Portugal en Almargem y Alemtejo.

Suelos agrícolas de naturaleza yesosa se encuentran en bastantes zonas de las provincias mencionadas, destacando por su extensión las de Huesca, Zaragoza, Valladolid, Palencia y Madrid. Por tanto, resulta interesante conocer la naturaleza y propiedades de estos suelos, así como sus posibles mejoras desde el punto de vista físico y químico, para conseguir una mayor productividad de los cultivos en los mismos.

Cuando iniciamos el estudio de estos suelos se nos planteó el problema de tener que efectuar numerosos análisis de los mismos, con la consiguiente determinación del sulfato cálcico.

Era lógico que, antes de empezar el estudio indicado, hiciéramos una revisión de los métodos conocidos para la determinación

de yeso y sulfatos en general, los comparásemos y viéramos las ventajas e inconvenientes de los mismos.

Una vez hecho esto podríamos seleccionar y experimentar los más interesantes, para decidirnos por el que más se ciñese a las conveniencias particulares de nuestro trabajo. Naturalmente, el método elegido debería reunir las condiciones de ser rápido, y al mismo tiempo tener la suficiente precisión para los fines aludidos.

MÉTODOS EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS

Numerosos métodos han sido propuestos para la determinación de sulfatos, pero, sin embargo, han sido muy pocos los que se han ocupado concretamente de la valoración del yeso.

Algunos métodos van muy bien en casos determinados, pero cuando se aplican a otras sustancias, o en otras condiciones, su exactitud disminuye.

Otros son largos y complejos, e implican el consumo de una considerable cantidad de tiempo.

Principalmente, los métodos pueden clasificarse en tres grandes grupos: gravimétricos, volumétricos y físico-químicos o instrumentales, a los que podría añadirse los rápidos o aproximados.

Los métodos gravimétricos están basados, como es sabido, en la precipitación y pequeña solubilidad del sulfato bórico. Una variante que viene utilizándose desde hace algún tiempo, tiene como fundamento la insolubilización y pesada del sulfato cálcico. El agente empleado para esta precipitación es la propanona.

Los procedimientos volumétricos pueden subdividirse, según el producto que emplean en la precipitación inicial, en tres grupos. Los que usan una sal de bario, los que emplean un carbonato y los basados en la formación de sulfato de bencidina. Numerosísimas variantes hay de los dos primeros, y se trabaja intensamente en la mejora del último, para conseguir una mayor precisión.

De unos y otros nos vamos a ocupar en seguida, aunque brevemente.

Entre los métodos instrumentales o físico-químicos están los polarográficos, turbidométricos, colorimétricos, conductimétricos y los de conductividad. Estos últimos emplean también la acetona

para precipitar el yeso ; lo separan, y después pueden preparar cómodamente la disolución necesaria.

Vemos, pues, que tanto en los métodos gravimétricos como en los instrumentales se puede emplear la acetona como medio separador. Su uso se puede extender, como más adelante diremos, a los procedimientos volumétricos.

Veamos ahora, rápidamente, algunas de las variantes que se han seguido para cada uno de estos métodos.

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

La gravimetría del sulfato bórico se emplea tradicionalmente para la determinación de sulfatos, pero ya Fresenius (1) indicaba que no era fácil ni sencilla, puesto que para lograr una gran exactitud era preciso un gran cuidado y una atención constante para todos los factores que influyen. Principalmente, se fijaba en tres puntos: 1.º La relativa solubilidad en ácidos fuertes. 2.º La influencia de sales extrañas que ocasionan resultados bajos, y 3.º La regulación de la velocidad del proceso, ya que, si el precipitado se forma rápidamente, se impurifica con facilidad, y después es difícil liberarlo de estas impurezas.

Kolthoff (1) decía que la solubilidad del sulfato bórico aumentaba con la temperatura, con la presencia de ácido nítrico e incluso con la de clorhídrico ; también indicaba que se producían pérdidas considerables en la calcinación sobre platino.

Otros investigadores encontraron que diversas sales y algunos iones metálicos acarreaban la obtención de resultados bajos.

Se estudiaron también los errores ocasionados por la acidez, exceso de reactivo y presencia de fosfatos. Aparte de éstos fueron considerados muchos más factores, que pueden influenciar el valor de los resultados.

Aun cuando en la actualidad este método está estudiado cuidadosamente, de manera constante aparecen trabajos proponiendo mejoras.

Algunos indican que el microscopio electrónico ha sido una ayuda valiosísima para observar las condiciones de la precipitación y los cristales obtenidos.

Hemos hablado también del procedimiento gravimétrico que

utiliza el sulfato cálcico en la pesada. Tradicionalmente el sulfato cálcico había servido para determinar el calcio de las sales orgánicas. Nosotros hemos empleado el método de Inre (2) basado en la insolubilización del yeso por propanona, separación del precipitado formado y secado del mismo a 60°. Hemos estudiado cuidadosamente el método y hemos comprobado que es preferible la pesada del yeso bajo la forma de sulfato cálcico anhidro, para lo cual basta desecar el precipitado de yeso a 200° (3).

Estos métodos, en general, son más exactos que los volumétricos. Pero su precisión disminuye cuando se trata de determinar cantidades pequeñas de sulfato.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

Los volumétricos, aunque carecen de aquella exactitud, tienen la ventaja de precisar, relativamente, menos tiempo.

La mayoría de ellos fueron propuestos para sulfatos alcalinos.

Mohr (1) propuso determinar sulfatos añadiendo un exceso de cloruro bórico, y después valorar el exceso de reactivo con carbonato sódico.

Diversas y numerosísimas modificaciones se han introducido en este método.

Una volumetría muy utilizada en todas sus variantes ha sido la basada en la precipitación de los sulfatos con cloruro bórico; el exceso de éste se precipitaba con cromato alcalino y, a su vez, el cromato en exceso se valoraba con yodo.

Actualmente se emplea solución de cloruro bórico valorado en la determinación de los sulfatos, utilizando indicadores apropiados (como rodizonato potásico o tetra-hidroxiquinona) (4).

Para pequeñas cantidades se puede usar cloruro bórico, conductimétricamente o con uno de los indicadores anteriores, adaptando un oscilador de alta frecuencia (5).

También son empleadas actualmente las técnicas introducidas por Schwarzenbach, basadas en el empleo de soluciones valoradas de sal disódica de tetra-acetato de etilenodiamina (versenato), usando como indicador eriocromo negro-T, empleando cloruro bórico valorado, y determinando después el exceso de ión bario (6).

Andrews (1) propugnó el empleo de cromato bórico; el exceso de éste se separa por adición de carbonato amónico, después se reducía con yoduro potásico y el yodo liberado se valoraba con tiosulfato (7).

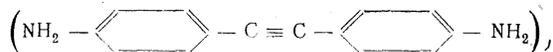
Hoon (8) ha propuesto un método para determinar yeso fundado en la precipitación con carbonato amónico, separación del carbonato cálcico formado, adición al filtrado de un exceso de sosa y valoración del resto de la misma, una vez evaporadas las sales amónicas.

Finalmente, se puede indicar que el método de Hoon, o sea, la precipitación con carbonato amónico, se puede preceder de una separación con acetona, y el mismo sistema se puede seguir antes de la precipitación del sulfato bórico en la gravimetría, con lo que podrían soslayarse algunas de las fuentes de error de la misma, por evitarse la impurificación del precipitado.

Fué empleada también la reducción de los sulfatos con ácido iodhídrico, valorando con yodo el sulfhídrico formado.

Vaubel (4) propuso el cloruro de bencidina para precipitar los sulfatos bajo la forma de sulfato de bencidina. Pero tiene dos fuentes principales de error: 1.^a Que este sulfato de bencidina no es insoluble en agua, y 2.^a Que adsorbe clorhídrico, con lo cual, como hay que valorar con álcali, se obtienen resultados altos.

Recientemente se ha propuesto para sustituirle el 4,4'-diaminotolano



cuyo sulfato es, aproximadamente, la mitad menos soluble que el de bencidina (9).

MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS O INSTRUMENTALES

Bower y Huss (10) han propuesto un método sencillo y rápido para efectuar la estimación de yeso en suelos, en el cual no es preciso determinar separadamente calcio y sulfato. Para ello se extrae aquél de la solución acuosa por medio de acetona, en la que es muy poco soluble; se disuelve en agua y, seguidamente, se mide la conductividad de la disolución, refiriendo los valores obtenidos a 25°.

Los procedimientos polarográficos son bastante variados. Por ejemplo, uno de ellos entraña la reducción del sulfato a sulfhídrico, precipitación del sulfuro de cadmio, disolución y determinación del cadmio polarográficamente (11).

También son muy variadas las técnicas que buscan el máximo de intensidad de turbidez, cuando se valora un sulfato con cloruro bórico con la ayuda de un fotocolorímetro, que incluso sirve para detectar trazas del ión mencionado (12) (13).

Para terminar, recordemos que ya se ha hablado de la conductimetría en la valoración con cloruro bórico.

MÉTODOS APROXIMADOS

Pueden servir, en el campo, para hacer una rápida apreciación de la cantidad de yeso presente en el suelo; o en el laboratorio, siguiendo una técnica, análoga a las seguidas por Morgan, para determinar semicuantitativamente el SO_4Ca .

Para ambos casos puede emplearse perfectamente la extracción con acetona (2).

También debemos tener presente que muchos de los procedimientos usados fueron propuestos para sulfatos alcalinos. Que algunos son inexactos, precisamente, para suelos alcalinos, y que otros son erróneos por formarse sales de calcio poco solubles (oxalato cálcico, carbonato cálcico, etc.).

ANÁLISIS DE YESO

Una vez vistos estos antecedentes expondremos los procedimientos que hemos seguido, empezando por la preparación y disolución de las muestras.

Los suelos hay que secarlos al aire, puesto que si se hiciera a 105° el yeso perdería agua parcialmente, variando su solubilidad.

En cuanto al disolvente, nos ha parecido más apropiado aprovechar la solubilidad de la sal en agua que efectuar disgregaciones con carbonato sódico u otras sustancias. Como el yeso es poco soluble, poco más de 2 gr. por litro (0,241 gr. por 100 en frío y 0,222 gr. por 100 en caliente), hay que tener gran cuidado en la

elección de la dilución adecuada para que todo el yeso de la muestra pase a la solución. Es conveniente efectuar varios ensayos

CUADRO I
Determinación de Yeso (en una sol. de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Número	Sol. direct. Grav. SO_4Ba	Ext. acetona Grav. SO_4Ba	Ext. acetona Grav. $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sol. direct. Precip. y vol.	Ext. acetona Precip. y vol.	Sol. direct. Med. conduct.	Ext. acetona Med. conduct.
	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.
1	0,0148	0,0166	0,0129	0,0137	—	0,0120	0,0117
2	0,0153	0,0157	0,0117	0,0118	—	0,0121	0,0113
3	0,0157	0,0179	0,0127	0,0126	—	0,0119	0,0115
4	0,0156	0,0177	0,0133	0,0148	—	0,0120	0,0123
5	0,0187	0,0217	0,0137	0,0154	0,0136	0,0122	0,0128
6	0,0169	0,0225	0,0128	0,0147	0,0147	0,0122	0,0128
7	0,0181	0,0206	0,0114	0,0221	0,0147	0,0123	0,0134
8	0,0175	0,0221	0,0135	0,0140	0,0154	0,0121	0,0134
	Calc. $1\frac{1}{4}$ h.	Calc. 2 h.	Esc. 24 Sec. $3\frac{1}{2}$ h.				

Número	Ext. acetona Grav. SO_4Ca	Ext. acetona Grav. $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sol. direct. Precip. y vol.	Sol. direct. Med. conduct.
	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.
1	0,0147	0,0139	0,0144	0,0132
2	0,0152	0,0143	0,0155	0,0131
3	0,0152	0,0143	0,0145	0,0133
4	0,0154	0,0147	0,0148	0,0131
5	0,0159	0,0143	0,0179	—
6	0,0150	0,0137	0,0146	—
7	0,0149	0,0143	0,0138	—
8	0,0156	0,0145	0,0139	—
	Esc. 24 h. Sec. $\frac{1}{2}$	Esc. 24 h. Sec. 2 h.		

a este respecto para cerciorarse de la riqueza del suelo en este componente.

Para disolver las muestras se precisa agitarlas durante un tiempo considerable. Nosotros hemos comprobado que para nuestras

muestras agrícolas dos horas son suficientes para alcanzar el equilibrio. Con menos tiempo no hay seguridad de lograrlo.

CUADRO II
Determinación de Yeso (en un extracto de suelo).

Número	Sol. direct. Grav. SO ₄ Ba	Ext. acetona Grav. SO ₄ Ba	Ext. acetona Grav. SO ₄ Ca 2 H ₂ O	Sol. direct. Precip. y vol.	Ext. acetona Precip. y vol.	Ext. acetona Med. conduct.
	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.
1	0,0131	0,0152	0,0116	0,0123	—	0,0102
2	0,0128	0,0140	0,0116	0,0116	—	0,0098
3	0,0147	0,0104	0,0113	0,0144	0,0111	0,0099
4	0,0144	0,0107	0,0115	0,0129	0,0114	0,0102
5	0,0148	0,0180	0,0112	0,0177	0,0125	0,0102
6	0,0145	0,0166	0,0112	0,0212	0,0154	0,0105
7	0,0188	0,0146	0,0114	0,0205	0,0140	0,0105
8	0,0161	0,0176	0,0115	0,0151	0,0110	0,0104
	Cal. 2 1/4 h.	Calc. 2 h.	Esc. 1/2 h. Sec. 3 h.			

Número	Ext. acetona Grav. SO ₄ Ca	Ext. acetona Grav. SO ₄ Ca 2 H ₂ O	Sol. direct. Precip. y vol.	Ext. acetona Med. conduc.
	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.	Grs. 10 c.c.
1	0,0136	0,0117	0,0132	0,0108
2	0,0130	0,0119	0,0128	0,0108
3	0,0133	0,0119	0,0130	0,0110
4	0,0132	0,0119	0,0134	0,0110
5	0,0146	0,0123	0,0198	0,0110
6	0,0132	0,0124	—	0,0110
7	0,0138	0,0122	0,0191	0,0113
8	0,0133	0,0121	0,0198	0,0112
	Esc. 24 h. Sc. 1/2 h.	Esc. 24 h. Sc. 1/2 h.		

En cuanto a la filtración no suele haber dificultades, puesto que filtran rápidamente y no pasan turbias.

En los cuadros I y II resumimos los valores obtenidos en la determinación del yeso, empleando en uno SO₄Ca. 2H₂O puro y en el

otro un suelo natural. Dentro de cada uno les hemos agrupado siguiendo la clasificación indicada al principio.

COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS

Se han estudiado varios métodos gravimétricos, volumétricos y de conductividad para la determinación del yeso.

Los resultados que hemos obtenido los sintetizamos en dos cuadros. El primero de ellos se refiere al análisis de soluciones de yeso puro, y el segundo a valoraciones de extractos de suelos yesosos. En cada uno de ellos se han utilizado dos concentraciones diferentes.

Para las determinaciones de las siete primeras columnas, situadas en la parte superior del cuadro núm. 1, hemos empleado una solución de diferente concentración que para las cuatro columnas restantes, colocadas en la parte inferior.

Análogamente, para las valoraciones del cuadro núm. 2, hemos utilizado dos soluciones de concentración diferente. Una para las seis columnas de la parte alta, y la otra para las cuatro columnas inferiores.

Dentro de cada columna se han tomado cantidades diferentes, 20 cm.³ para las cuatro primeras determinaciones y 10 cm.³ para las cuatro últimas, refiriéndose todos los resultados al volumen indicado en segundo término.

Tanto en la determinación del yeso en solución preparada como en los extractos de suelo, se ha utilizado en diferentes ocasiones la extracción previa con acetona. Las columnas de ambos cuadros indican, en primer lugar, si se efectuó esta extracción, o si, por el contrario, se actuó sobre las soluciones directamente. A continuación se señala el método de valoración empleado. Finalmente, al pie de las columnas que se refieren a gravimetrías, se indica el tiempo máximo que duró la calcinación del precipitado, o bien el tiempo que permaneció escurriéndose y desecándose.

Hemos tomado como base para la comparación de los resultados la gravimetría del SO_4Ca . Teniendo en cuenta que este método es uno de los oficiales utilizados por «Official Methods of Analysis», de la asociación de químicos agrícolas de Estados Unidos (14).

En el primero de los cuadros se observa que los datos obtenidos a partir de la gravimetría del SO_4Ba son ligeramente altos, siendo tanto mayores cuanto más pequeñas son las cantidades de sulfatos. También son mayores cuando se emplea acetona para efectuar una precipitación previa.

Los resultados del procedimiento gravimétrico de $\text{SO}_4\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son bastante uniformes, no observándose tendencias acusadas en ningún sentido, sólo ligeramente superiores a las del SO_4Ca anhidro.

Las gravimetrías del SO_4Ca dan valores algo elevados con relación al hidratado, pero concordantes.

Los resultados de las volumetrías, con o sin extracción con acetona, son bastante concordantes.

Los procedimientos que entrañan la medida de la conductividad nos dan resultados muy homogéneos, pero ligeramente bajos, tanto si se emplea acetona como si no se usa.

En el cuadro segundo (extractos de suelos) se notan las mismas tendencias de los diferentes métodos en líneas generales, quizá ligeramente aumentadas las desviaciones en algunas valoraciones. Pero, como se indica, quedan en cierto paralelismo a grandes rasgos.

CONCLUSIONES

1.^a Los métodos gravimétricos con empleo de acetona y determinación del SO_4Ca , de una u otra forma, parecen ser los más precisos y reproducibles.

2.^a Los gravimétricos, basados en el SO_4Ba , dan resultados ligeramente altos, que se acentúan cuando se hace extracción previa con acetona.

3.^a Resultados muy homogéneos y reproducibles se obtienen empleando la medida de conductividad, aunque algo bajos.

4.^a Los métodos volumétricos nos dan resultados aceptables, tanto mejores cuanto mayores son las cantidades de yeso presentes.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL
Departamento de Fertilidad y Cartografía de Suelos

RESUMEN

Se ha hecho un estudio de los métodos empleados para la determinación de yeso en soluciones preparadas y en extractos de suelos.

Han sido investigados los métodos gravimétricos basados en la determinación de sulfato cálcico y sulfato bórico, los volumétricos fundamentados en la precipitación previa con carbonato amónico y los de conductividad.

La propanona ha sido empleada en bastantes valoraciones como agente insolubilizante.

Se ha tenido en cuenta, principalmente, la influencia de la concentración de las soluciones empleadas.

Finalmente, se comparan los resultados obtenidos por los diferentes procedimientos.

SUMMARY

The methods applied to the determination of gypsum has been studied in prepared solutions and soil extracts.

The gravimetric methods based on the determination of calcium sulphate and barium sulphate, the volumetric founded on the previous precipitation with ammonium carbonate, and those of conductivity of the solution have been investigated.

Acetone has been applied in many valuations as agent of insolubility.

The influence of the concentration of the solutions has principally been taken in consideration.

Finally, the obtained results are compared by the different methods.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) HIRST, C. T. y GREAVES, J. E. 1922. *Soil Science*, 13, 231.
- (2) IMRE, J. 1951. *Agrartudomány*, 3, 218 (tomada de *Soils and Fertilizers*, 14, 449 (2046), 1951).
- (3) DUVAL, C. 1953. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. London.
- (4) OGG, C. L.; WILLITS, C. O. y COOPER, F. J. 1948. *Analytical Chemistry*, 20, 83.
- (5) MILNER, O. I. 1952. *Analytical Chemistry*, 24, 1247.
- (6) MUNGER, J. R.; WIPPLER, R. W. e INGOLS, R. S. 1950. *Analytical Chemistry*, 22, 1455.
- (7) ELSERMANN, E. y WUNDERLICH. 1951. *Z. Anal. Chem.*, 134, 96 (tomada de *Chemical Abstracts*, 46, 1389, 1952).
- (8) HOON, R. C.; JAIN, L. C. y BHATNAGAR, B. B. 1950. *Cent. Bd. Irrig. J.*, 7, 60.

- (9) BELCHER, R.; KAPEL, M. y NUTHER, A. J. 1953. *Analytica Chimica Acta*, 9, 122.
- (10) BOWER, C. A. y HUSS, R. B. 1948. *Soil Science*, 66, 199.
- (11) HORTOU, A. D. y THOMASON, P. F. 1951. *Analytical Chemistry*, 23, 1859.
- (12) TOENNIES, G. y BAKAY, B. 1953. *Analytical Chemistry*, 25, 160.
- (13) FISCHER, R. B. y WEI KUAM CHEM. 1951. *Analytica Chimica Acta*, 5, 102.
- (14) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. 1950. Washington.