

Aplicación del método amperométrico, con tensión constante y electrodos polarizados, a la determinación rápida de sustancia orgánica en suelos

QUIM. INDS.:

EMILIA YANES DE SPANGENBERG — GUSTAVO C. SPANGENBERG *

Instituto de Investigación Libre y Asesoramiento
Facultad de Química y Farmacia, — Montevideo
(Uruguay)

Introducción

Se ha estudiado la valoración amperométrica, con tensión constante y dos electrodos polarizados (dead stop end point), de una solución 1.0N de bicromato de potasio en medio ácido sulfúrico con solución 0.5N de sulfato ferroso amónico, aplicándola a la determinación rápida de sustancia orgánica en suelos (1). Se concluye que este método presenta defini-

das ventajas frente a los que emplean indicadores redox internos.

Determinación del punto equivalente

Para verificar la exactitud del método propuesto se determinó potenciométricamente el punto equivalente de la valoración bicromato-sal ferrosa en las mismas condiciones en que se realiza la dosificación de sustancia orgánica en suelos.

En la reacción producida:



el sistema redox oxidante, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+++}$, no es reversible debido a que el ión Cr^{+++} , comparado con el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, presenta poca actividad cinética para reaccionar, siendo prácticamente inerte. En consecuencia, el potencial electródico correspondiente se estabiliza lentamente.

Para poder efectuar la determinación potenciométrica del punto equivalente, se prepararon una serie de tomas de 10 ml. de solución 1.0N de bicromato de potasio, a las que se adicionaron 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado 150 ml. de agua destilada y finalmente volúmenes crecientes, difiriendo entre sí en 0.05 ml. y que comprendían el volumen en el punto equivalente, de solución 0.5N de sulfato ferroso amónico conteniendo 40 ml. de ácido sulfúrico concentrado por litro.

El potencial de cada uno de esos sistemas redox, se midió contra un electrodo de calomel saturado, en forma suce-

siva, y a pequeños intervalos de tiempo, hasta obtener valores prácticamente constantes. Con éstos potenciales, referidos al electrodo normal de hidrógeno, y los volúmenes de reactivo correspondientes, se calculó por el método de los mínimos cuadrados el potencial y el volumen de sal ferrosa en el punto equivalente, obteniéndose a 20°C, respectivamente, 1.027 voltios y 20.49 ml.

ml. reactivo	E(e-HN) voltios
20.35	1.060
20.40	1.260
20.45	1.235
20.50	1.000
20.55	0.844
20.60	0.826

Método amperométrico con tensión constante y electrodos polarizados (2, 3, 4, 5, 6)

Materiales. Galvanómetro de 1000 ohmios y 0.45 $\mu\text{A}/\text{mm}$. Dos electrodos similares de alambre de platino pulido de 6 cm. de longitud y 1 mm. de diámetro. Pila seca de 1.5 voltios. Potenciostato de 100 ohm. Interruptor. Agitador.

(*) Presentado al 2º Congreso Panamericano de Agronomía realizado en Piracicaba — Estado de San Pablo — Brasil, 1954.

Procedimiento. Dispuesto el material según el diagrama de la fig. 1, se agita energicamente y uniformemente la solución y luego se aplica entre los electrodos una tensión constante, en nuestro caso 25 millivoltios, cuidadosamente seleccionada para polarizar los electrodos de manera de obtener en el punto equivalente una variación aguda en la intensidad de corriente, sin producir elparolisis apreciable. Al aplicar esta tensión entre los electrodos, aparece una polarización, principalmente anódica, mientras se hallan presentes en cantidad apreciable los componentes del sistema irreversible $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+++}$. Al comienzo de la valoración, predominan los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, más activos y circula una pequeña intensidad de corriente, aproximadamente 0.5 micro-

amperios. A medida que se va adicionando sal ferrosa, la irreversibilidad del sistema crece al aumentar la (Cr^{+++}) y la intensidad de corriente que fluye entre los electrodos va disminuyendo hasta hacerse, cerca del punto equivalente, prácticamente inapreciable. Alcanzado el punto equivalente, con un pequeño exceso de reactivo, aparecen en cantidad apreciable los componentes del sistema $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$, prácticamente reversible. El ión Fe^{++} es oxidado en el ánodo a Fe^{+++} y una cantidad equivalente de ión Fe^{+++} es reducido en el cátodo a Fe^{++} , aumentando agudamente la intensidad de corriente que circula entre los electrodos. Esta intensidad de corriente va a depender de la resistencia del electrolito y de la polarización por concentración. En la fig. 2, se hallan representados los valores, en torno al punto equivalente, de la intensidad de corriente que circula entre los electrodos y del potencial eléctrico con respecto a un electrodo de calomel saturado, en función de los mililitros de sal ferrosa gastados en una valoración realizada en las mismas condiciones en que se efectúa la dosificación de sustancia orgánica en suelos.

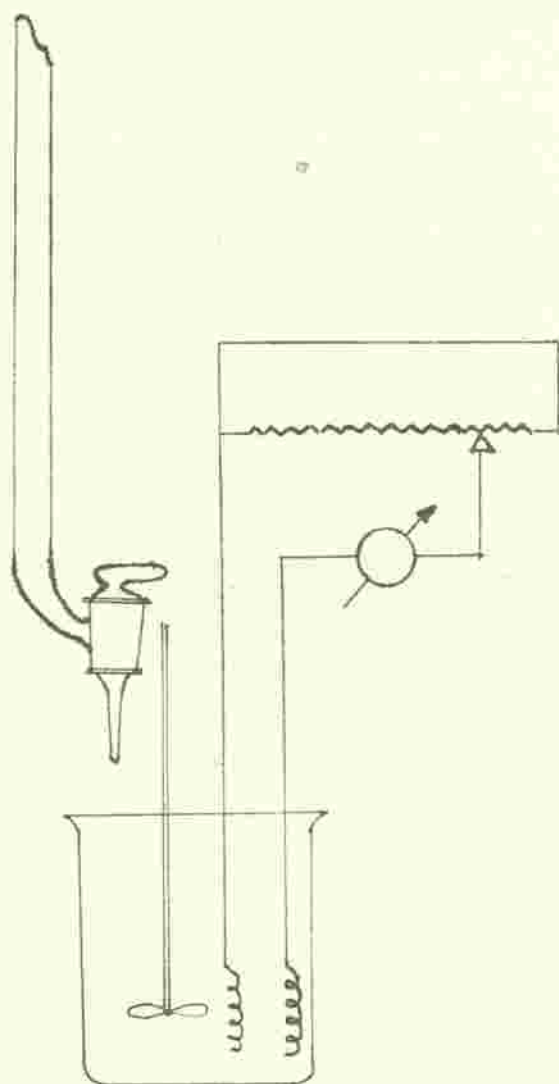


Fig 1



Fig. 2

Determinación de sustancia orgánica en suelos

Se coloca en un vaso de 400 ml. 1 gramo de suelo molido y pasado por malla de 2 mm. (0.5 gramos para suelos muy ricos en sustancia orgánica). Se agregan 10 ml. de solución de bicromato de potasio y luego 20 ml. de ácido sulfúrico, dirigiendo el chorro del mismo dentro de la solución. Inmediatamente se agita el vaso, cuidadosamente, durante 1 minuto y luego se deja en reposo 30 minutos, sobre una lámina de amianto. Transcurrido este tiempo, se adicionan 150 ml. de agua destilada, se introducen en la solución los electrodos y la varilla del agitador y se arma el circuito de la fig. 1. Se agita la solución uniformemente y luego se aplica entre los electrodos una tensión constante de 25 milivoltios, que hace circular entre los mismos una intensidad de corriente de aproximadamente 0.5 microamperios. Se comienza la adición de sal ferrosa, valorando rápidamente, hasta que el color de la solución y la disminución de la intensidad de corriente, indiquen la proximidad del punto equivalente. Se continúa entonces adicionando la solución de sal ferrosa, lentamente, hasta observar en el galvanómetro una aguda desviación, permanente, indicando que se ha alcanzado el punto equivalente.

Cálculos

El porcentaje de materia orgánica en el suelo, está dado por la fórmula:

$$\% \text{ materia orgánica} = 6.9 \left(1 - \frac{n}{N}\right)$$

siendo:

0.0069 — gramos de sustancia orgánica del suelo correspondiente a 1 ml. de solución 1.0 N de bicromato de potasio.

N — mililitros de solución de sulfato ferroso amónico que reaccionan con 10 ml. de solución 1.0 N de bicromato de potasio, según valoración conducida en igual forma que para suelo.

n — mililitros de solución de sulfato ferroso amónico que reaccionan con el exceso de solución de bicromato de potasio en la determinación sobre suelo.

Se ha construido además una gráfica en la que se encuentran representados los porcentajes de materia orgánica en función de los valores de n , para valores de N comprendidos entre 18 y 22, cuyo empleo resulta útil en el trabajo de rutina de los laboratorios de suelos.

Conclusiones

La valoración amperométrica propuesta se aplica convenientemente a este caso en que los sistemas reaccionantes tienen distinto grado de reversibilidad, presentando las siguientes ventajas:

1. El punto equivalente determinado amperométricamente concuerda con el calculado a partir de la determinación potenciométrica.

2. La proximidad del punto equivalente es indicada por una disminución de corriente entre los electrodos.

3. Se pueden seguir los cambios de color de la solución durante la valoración, lo que permite la rápida adición de reactivo al comienzo de la misma. Esto no sucede cuando se emplean indicadores redox internos.

4. No hay exigencias con respecto a la iluminación del laboratorio.

5. Se evita la realización de un doble retorno.

6. La valoración es rápida porque, próximo al punto equivalente, el equilibrio se alcanza instantáneamente.

7. El punto equivalente es agudo y preciso, obteniéndose con un exceso máximo de 0.05 ml.

8. El material requerido es muy simple.

Bibliografía

1. WALKLEY, A. — *Jour. Agr. Sci.*, 25: 598 (1935).
2. FOULK, C. W., BOWDEN, A. T. — *J. Am. Chem. Soc.*, 48: 2045 (1926).
3. DELAHAY, P. — *Anal. Chim. Acta*, 4: 635 (1950).
4. REILLEY, C. N., COOKE, W. D., FURMAN, N. H. — *Anal. Chem.*, 23: 1226 (1951).
5. STONE, K. G., SCHOLTEN, H. G. — *Anal. Chem.*, 24: 671 (1952).
6. BRADBURY, J. H. — *Trans. Faraday Soc.*, 49: 304 (1953).