

UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA
FACULTAD DE AGRONOMIA
MONTEVIDEO - URUGUAY

DETERMINACION DE MAGNESIO EN BASES
DE INTERCAMBIO POR PRECIPITACION
DE FOSFATO AMONICO MAGNESIANO
Y DESARROLLO DEL COMPLEJO
VANADOMOLIBDICO FOSFORICO

POR

Q. I. WALTER DIBARBOURE



DETERMINACION DE MAGNESIO EN BASES DE INTERCAMBIO POR PRECIPITACION DE FOSFATO AMONICO MAGNESIANO Y DESARROLLO DEL COMPLEJO VANADOMOLIBDICO FOSFORICO*

Q. I. WALTER DIBARBOURE **

OBJETO

Poner a punto un método en escala semimicro para la determinación de magnesio como catión de intercambio, mediante el empleo del reactivo vanadomolibdico en medio nítrico, con precipitación intermedia como fosfato amónico magnesiano.

PROCEDIMIENTO

Se ensayó como primer paso el método establecido en *Agriculture Handbook* N° 60 (1), capítulo 6 (9), trabajando con soluciones tipo de magnesio preparadas a partir de $Mg SO_4 \cdot 7H_2O$ —p. p. a. Merck—. Se prepararon tres soluciones madres 0,5 normal por pesada directa; se dosificó en ellas el Mg por vía gravimétrica y por duplicado, según Kolthoff (2); a partir de éstas se prepararon tres soluciones tipos 0,01 normal exactas. Se utilizó centrifuga Universal para cuatro tubos de 15 mls. y fotocolorímetro Klett-Summerson Modelo 800-3 con cubetas cilíndricas de 125 mms. de diámetro interno y filtro azul N° 42 (400-450 m μ).

Se realizó entonces una serie con cantidades crecientes de magnesio a fin de establecer una curva de calibración.

Para ello se tuvo en cuenta el procedimiento general seguido en la determinación de cationes de intercambio en suelos. Consiste en percolar 20 gramos de tierra debidamente preparada con 200 mls. de solución de acetato de amonio normal a pH 7; se evapora el extractado a sequedad, se calcina cuidadosamente y se disuelven las bases en una cantidad medida de solución de HCl 0,4 N.; se centrifuga y se enrasa en matraz aforado de 100 mls.

* Trabajo presentado para su publicación en noviembre de 1959.

** Jefe de Trabajos Prácticos del Instituto de Recursos Naturales (Dpto. de Química y Fertilidad de Suelos). Facultad de Agronomía, Montevideo, Uruguay.

De aquí se toma una alícuota de 20 mls. en la cual, previa eliminación de óxidos de hierro y aluminio y manganeso se determina calcio y, luego, sobre el centrifugado, se dosifica magnesio. Una toma de ensayo de 20 mls. sobre 100 mls. equivalen a cationes de 4 gramos de tierra, o sea que:

$$\begin{aligned} \text{m.eq. en 100 grs. tierra} \dots \text{m.eq. sol. tipo} \times 25 \\ \text{m.eq. Mg. en Sol. tipo} \dots \text{m.eq. Sol. tipo} \times 0,01 \end{aligned}$$

Se tomaron de 0,5 a 15 mls. de Sol. tipo (0,01 N), en este caso, dado el volumen grande de la toma, se le evaporó a la mitad en cápsula de vidrio mediante el empleo de la lámpara infrarroja, equivalente a 0,125 a 3,75 m.eq. en 100 grs. tierra; se realizó todo el procedimiento y se obtuvieron lecturas no coincidentes. Lecturas que, parcialmente, se reproducen en cuadro I.

CUADRO I

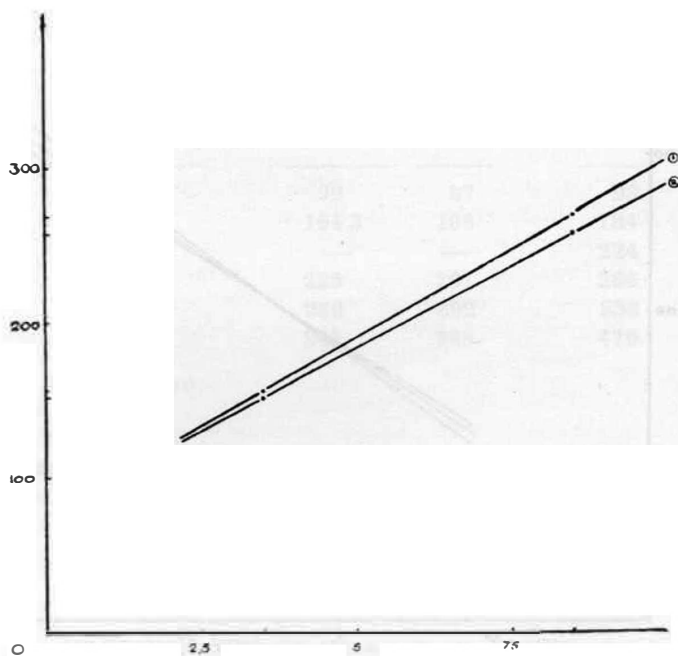
mls. Sol. tipo	m.eq. Mg Sol. tipo	m.eq. Mg 100 gr. tierra	Nº orden	LECTURAS		
				I	II	III
0	0	0	0	0	0	0
0.5	0.005	0.125	1	24	26	51.5
1	0.01	0.250	2	46	54	59
2	0.02	0.500	3	81		101.5
3	0.03	0.750	4	129	130	149
4	0.04	1.000	5	161	185	197
5	0.05	1.250	6	207.5		
6	0.06	1.500	7	220	255	299

Prueba en blanco: cero.

Dado que no se obtuvieron datos concordantes se entró a estudiar la probable influencia de la variación en la concentración final, tanto del reactivo vanadomolibdico como del ácido sulfúrico 5 N. empleado. Se obtuvieron las curvas reproducidas en 1.

No se establece un factor predominante, pues las variaciones habidas en las lecturas no son significativas; se entra entonces a estudiar la probable influencia de la forma de precipitación del fosfato amónico magnesiano, que en esta técnica se realiza por simple precipitación en caliente (90° C.). Es conocida la influencia de la manera de conducir la precipitación del magnesio sobre la composición del precipitado de fosfato amónico magnesiano. Y como el magnesio se dosificará indirectamente, dosificando el fósforo unido a él en el precipitado, es fundamental que en éste exista una relación Mg/P de 1/1 [ver Kolthoff (2)]. Para ello

GRÁFICO Nº 1a



ML5. SOL. TIPO = 1 ML. = 0.01 M. EQUIV. M.

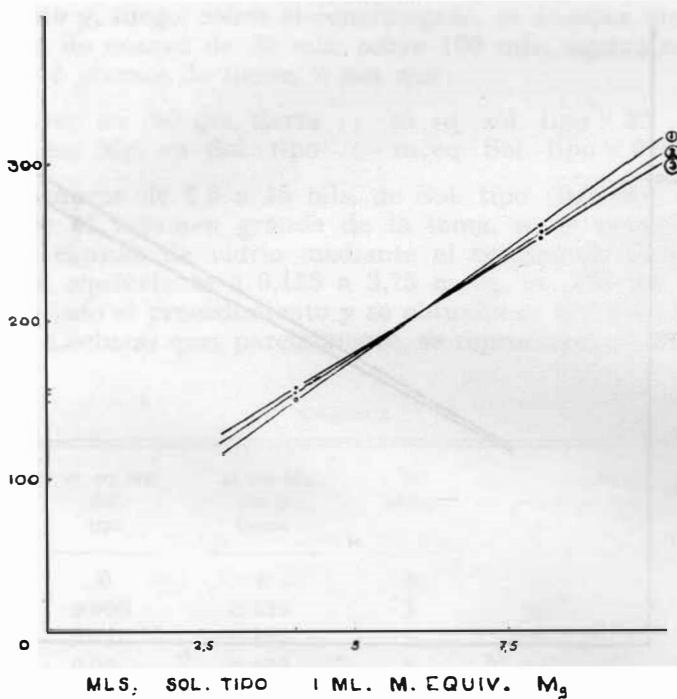
Complejo fosfovanadomolibdato de amonio. Influencia de la cantidad de vanadato de amonio 0.25 %.

Sol. ácido sulfúrico 1:6	10 mls.
Sol. vanadato de amonio: 1	11 "
2	9 "

se establecen dos series de alícuotas de sol. tipo de Mg 0,01 normal: una serie fue precipitada como la técnica ya seguida y, la otra serie, fue precipitada y reprecipitada en frío. Se centrifugó y lavó como en técnica; la segunda serie se trató con H₂SO₄ (1:2), se disuelve el precipitado por agitación; se agregaron 2 gotas de sol. de fosfato; luego NH₄OH conc. hasta neutralidad y 1 ml. en exceso. Se agita. Se deja reposar 4 horas y se centrifuga. Luego se continúa igual que en técnica ya ensayada.

De acuerdo a las lecturas obtenidas, bastantes coincidentes [ver cuadro II (a)], es lógico pensar que las diferencias obtenidas anteriormente dependían de la forma como se condujo la precipitación. Para ajustar la técnica se realizaron otras dos series de tomas de sol. tipo de Mg. 0,01 normal, haciéndose una doble precipitación en frío centrifugando a 2.000/2.500 r. p. m.

GRÁFICO Nº 1b



Complejo fosfovanadomolibdato de amonio. Influencia de la cantidad de ácido (H_2SO_4 1:6).

Sol. vanadato de amonio	10 mls.
Sol. ácido sulfúrico 1:6	1	9 "
	2	10 "
	3	11 "

durante 10 minutos y sustituyendo el ácido sulfúrico (1:2) por ácido clorhídrico (1:10), a la vez que introduciendo algunos detalles manuales que facilitan la operación (ver más adelante). Los resultados se muestran en el cuadro II (b), habiéndose obtenido resultados aceptables.

Con la finalidad de standardizar y simplificar la técnica del desarrollo del complejo coloreado vanadomolibdico fosfórico, se abandonó el empleo de los reactivos separados y se adaptó un solo reactivo mezclado con concentraciones de:

Acido nítrico	4. Normal
Molibdato de amonio	2,5 %
Metavanadato de amonio		0,125 %

Ver a esos efectos Jackson (3) y Barton (4).

CUADRO II

Nº orden	Precipitación en caliente mls. sol. Tipo	LECTURAS		Doble precipitación en frío LECTURAS	
		—	(a)	I	II
1	2	99	87	98	97
2	4	164.5	166	184	184
3	5	—	—	224	225
4	6	225	261	266	263
5	8	280	292	338	340
6	11	345	348	470	475

Prueba en blanco: cero.

Habiendo adaptado las técnicas se repite todo el proceso con las tres soluciones tipo 0,01 N en Mg con la finalidad de establecer una curva de calibración (ver cuadro III).

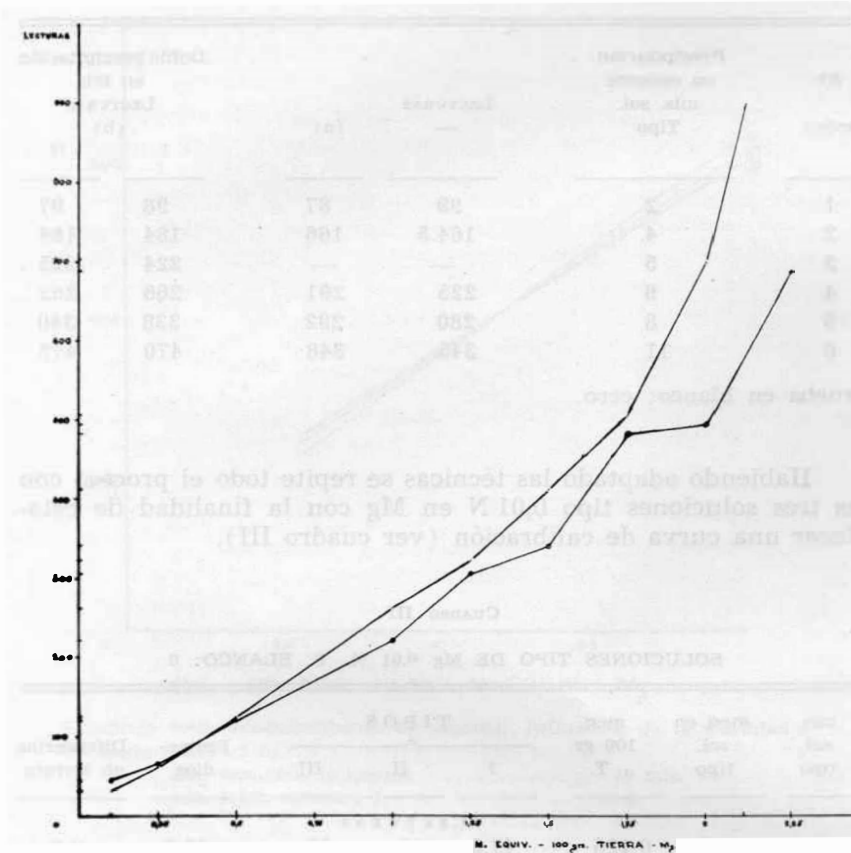
CUADRO III

SOLUCIONES TIPO DE Mg 0.01 N. P. BLANCO: 0

mls. sol. tipo	meq. en sol. tipo	meq. 100 gr. T.	TIPOS			Prome- dios	Diferencias en lectura
			I	II	III		
LECTURAS							
0,5	0.005	0.125	47,5	49	40	45.5	9.0
1.0	0.01	0.25	67	62.5	68.5	66.0	6.0
2.0	0.02	0.50		125.5	117	121.5	8.5
4.0	0.04	1.00	224	227	220	223.65	7.0
5.0	0.05	1.25	325	300	302.5	309.15	25.0
6.0	0.06	1.50	352.5	348	325	341.80	27.5
7.0	0.07	1.75	487.5	442.5		465.0	45.0
8.0	0.08	2.00	497.5		472.5	485.0	25.0
9.0	0.09	2.25	750.0	680.0	625.0	685.0	55.0
10.0	0.10	2.50	900.0	850.0	810.0	853.3	90.0

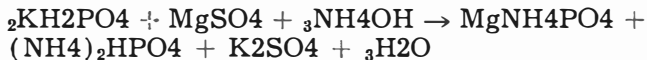
Al solo efecto de tener una más cabal idea de la influencia del mayor número de manipulaciones necesarias para llegar a desarrollar el color del complejo vanadomolibdico fosfórico, se realizaron dos series de standards empleando soluciones tipo de fosfato monopotásico. Habiendo trabajado con sol. de Mg 0,01 N

GRÁFICO N° 2

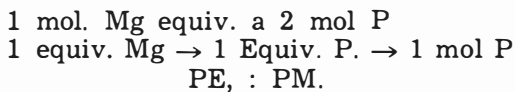


Curvas obtenidas trabajando con soluciones tipos de Mg y P, según puntos promediales correspondientes a los cuadros III y IV.

(0,01 m.eq./ml) y con alícuotas de 0,5 a 10 mls., se preparan dos soluciones tipo de fósforo cinco veces más diluidas, es decir, 0,002 N a los efectos de tomar alícuotas de 2,5 a 50 mls. En la reacción de precipitación del $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$, empleando KH_2PO_4 , se tiene:



O sea que:



Lo que equivale a pesar 0,2722 grs. por litro de KH_2PO_4 (lo que corresponde a 0,062 mgrs. P/ml, o 62 gammas/ml, o 0,002 meq/ml.). Se prepararon entonces dos soluciones tipo de KH_2PO_4 —calidad analítica— 0,002 N disolviendo 0,2722 grs./litro del producto previamente secado en estufa.

Tomando alícuotas convenientes de las soluciones tipo se procedió según técnica A (ver más adelante); para ello se colocaron dichas alícuotas en sendos matraces aforados de 100 mls., se agregaron 10 ml. sol. 6 y se continuó donde dice: "Diluir hasta unos 60 mls. . . ." Se obtienen una serie de valores que se detallan en el cuadro IV.

CUADRO IV

SOLUCIONES TIPO DE P 0.002 N. P. BLANCO: 0

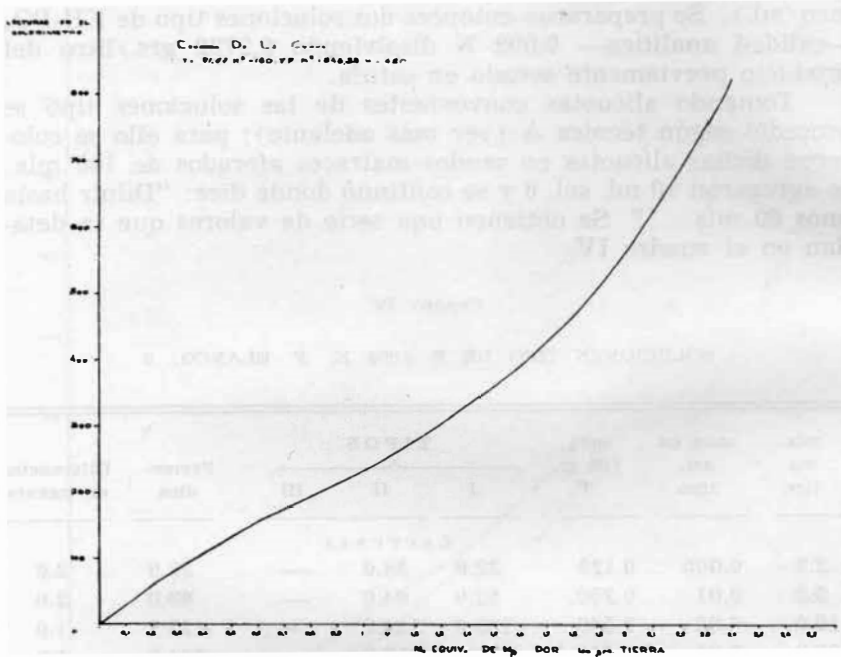
mls. sol. tipo	meq. en sol. tipo	meq. 100 gr. T.	TIPOS			Promedios	Diferencias en lectura
			I	II	III		
LECTURAS							
2.5	0.005	0.125	32.0	34.0	—	33.0	2.0
5.0	0.01	0.250	62.0	64.0	—	63.0	2.0
10.0	0.02	0.500	123.0	124.0	—	123.5	1.0
20.0	0.04	1.000	251.0	252.0	—	251.5	1.0
25.0	0.05	1.250	322.0	325.0	—	323.5	3.0
30.0	0.06	1.500	412.0	410.0	—	411.0	2.0
35.0	0.07	1.750	505.0	512.0	—	508.5	7.0
40.0	0.08	2.000	690.0	715.0	—	702.5	25.0
45.0	0.09	2.250	Mayor que 900	—	—	—	—

Traduciendo las lecturas promediales obtenidas según cuadros III y IV en curvas representadas en la gráfica N^o 2, se observan diferencias apreciables en algunos puntos.

En general, trabajando directamente con fósforo, se obtienen valores más altos, lo que denota pérdidas por exceso de manipulaciones. Lo que se ve corroborado por las mayores diferencias en las lecturas habidas para distintos tipos y una misma concentración, y también que al aumentar las concentraciones aumentan las diferencias (ver cuadro III correspondiente al magnesio).

El cuadro V es un cuadro comparativo de las características del método fotométrico para la determinación del fósforo, extraída la columna I de un cuadro más completo que presenta Jackson (3) y que corresponde dicha columna al método empleando reactivo Vanadomolibdico. De dicho cuadro se deduce que para 1 meq/100 g tierra en Mg corresponde según el proce-

GRÁFICO Nº 3



Ecuación y curva obtenida mediante cálculo a partir de las lecturas promedio determinadas trabajando con soluciones tipo de Mg según cuadro III. Cálculo realizado mediante la colaboración de la Cátedra de Biometría.

dimiento un porcentaje de transmisión del orden de 32,5, lo que hace convenir que el procedimiento, desde el punto de vista óptico es óptimo (ver 2): Con un rango de trabajo para el Mg en meq/100 grs. de 0,1 a 1,5, lo cual es relativamente estrecho, y obligará a realizar diluciones mayores.

TECNICA

a) Soluciones tipo

Tomar alícuotas equivalentes a 0,125 y 2,5 m.eq. en Mg/100 gramos tierra en tubos de centrifuga de 15 mls. Es conveniente, cuando la alícuota es mayor de 8 mls., evaporarla a la mitad en cápsula de vidrio o porcelana, al bañomaría o con ayuda de lámpara infrarroja; luego de reducir el volumen de la alícuota pasar el líquido al tubo de centrifuga y enjuagar la cápsula cuidadosa-

CUADRO V

CUADRO COMPARATIVO DE LAS CARACTERISTICAS DEL METODO FOTOMETRICO PARA LA DETERMINACION DE FOSFORO. METODO CON EL REACTIVO VANADOMOLIBDICO EN MEDIO NITRICO. APLICACION A LA DETERMINACION DE Mg EN CATIONES DE INTERCAMBIO

	I *	II
Concentrac. de P a 50 % transmisión —ppm P—	6 **	7.6 ***
Porcentaje transmisión para 1 ppm Mg —400/ 450 m μ —	—	79
Rango de aplicación de la ley de Beer —ppm P—	0-20	—
Rango de aplicación de la ley de Beer para Mg en meq/100 grs. tierra	—	0-1.5
Rango de trabajo en P ppm	0.8-20	1.3-17.8
Rango de trabajo en Mg ppm	—	0.5-7.0
Concentración Mg a 50 % transmisión —ppm Mg—	—	3 ***
Concentración Mg a 50 % transmisión meq/100 gramos tierra	—	0.615
Porcentaje de transmisión 1 meq/100 grs. tierra: para P	—	32.5
para Mg	—	36.0
Concentración final de ácido N.	0.2-1.6	1.3
Concentración final de Molibdato %	0.5	0.5
Concentración final de Vanadato %	—	0.025

* Tomado de Jackson (3).

** Tubo Evelyn a 440 m μ .

*** Vasija cilíndrica 125 mm. diámetro/interno - Klett-Summerson 800-3 400/
450 m μ .

mente con agua destilada con ayuda de un frasco gotero; agregar 0,5 ml. de sol. de ácido oxálico 0,4 N, agregar una gota Sol. 3; hacer medio ácido con HCl conc. (1 gota), agregar 1 ml. sol. 1 y 1 ml. sol. 2. Agitar para homogeneizar; agregar sol. 4 hasta viraje (1-2 gotas); agregar 5 gotas más y agitar. Agregar 25 gotas más y agitar (aproximadamente 1,5 mls. de sol. 4). Dejar estar 15 minutos y agitar nuevamente. Esta agitación se favorece mucho si se introduce en el tubo de centrífuga un trozo de varilla fina de no más de 2 cms. de largo. La agitación se realiza tomando el tubo por su parte superior vertical con los dedos pulgar e índice de una mano y manteniéndolo vertical y relativamente

suelto se pega en su extremo inferior alternativamente con los dedos índice y mayor de la otra mano, obteniéndose así que el líquido y su precipitado se homogeneicen convenientemente.

Dejar estar 4 horas; agregar 1 gota de sol. 5 (la cual rompe la capa de precipitado que ha quedado sobre la superficie del líquido) y se centrifuga a 2.000/2.500 r.p.m. por no menos de 10 minutos. Decantar el líquido sobrenadante desechándolo. Secar el borde del tubo de centrifuga con papel de filtro. Disolver con 5 mls. de sol. 8. Agitar. Dejar 5 minutos. Agregar 2 gotas sol. 2. Agregar sol. 4 hasta viraje (5/6 gotas); agregar 25 gotas más de sol. 4. Agitar. Dejar 15 minutos. Agitar. Dejar 4 horas. Agregar 1 gota sol. 5. Centrifugar en la misma forma y decantar. Lavar con 5 mls. sol. 5. Agitar bien. Centrifugar. Decantar. Disolver el precipitado con 10 mls. de sol. 6. Agitar. Dejar 5 minutos y pasar a un matraz aforado de 100 mls.; lavar con agua destilada el tubo y embudo auxiliar por medio de una piceta. Diluir hasta unos 60 mls. Agregar 20 mls. sol. 9; agitar, enrasar y homogeneizar. Dejar 10 minutos y leer en el fotocolorímetro, con filtro azul Nº 42.

Hacer prueba en blanco en la siguiente forma: en matraz aforado de 100 mls. agregar aproximadamente 50 mls. de agua destilada; 10 mls. sol. 6, agitar; agregar 20 mls. sol. 9, agitar. Enrasar y homogeneizar. Llevar el aparato a cero con esta solución.

b) *Problemas*

La solución y lavados provenientes de la determinación de calcio se evaporan en cápsula a pequeño volumen (3-4 mls.) (centrifugar si queda algún residuo sin disolver y separar). Pasar a tubo de centrifuga enjuagando con agua destilada con ayuda de gotero, y seguir según técnica a), donde dice: "... agregar 1 gota sol. 3..."

Con estas técnicas se obtiene al desarrollar el color una concentración final de:

Concentración final en ácido nítrico	1,3	N
Concentración final en molibdato	0,5	%
Concentración final en metavanadato . . .	0,025	"

Mediante la colaboración de la Cátedra de Biometría, se calcula para las lecturas promediales obtenidas en el cuadro III, la ecuación a la que responde la curva obtenida. Curva y ecuación reproducidas en 3.

CONCLUSIONES

La determinación de magnesio con reactivo vanadomolibdico en medio nítrico ofrece las ventajas de: 1) fácil desarrollo del color y buena estabilidad, 2) sencillez en cuanto al desarrollo del color en sí, 3) una intensidad de coloración óptima para valores medios en Mg (con respecto al contenido bajo forma intercambiable en el suelo).

Sus inconvenientes mayores son: 1) gran número de manipulaciones, lo que hace aumentar el consumo de tiempo, reactivos y las probabilidades de pérdidas, 2) obtención de una curva de difícil reproducción.

Todo lo cual hace concluir que en primera instancia no es un método aceptable para su aplicación en la determinación de Mg en bases de intercambio, aunque quizá fueran necesarios mayores estudios.

RESUMEN

Se trata de poner a punto un método en escala semimicro para la determinación de magnesio como catión de intercambio, mediante el empleo del reactivo vanadomolibdico en medio nítrico con precipitación intermedia como fosfatoamónico magnésiano. Se comparan los resultados obtenidos con dos soluciones tipo de magnesio con aquellos obtenidos trabajando con dos soluciones tipo de fósforo. Se obtienen resultados no del todo coincidentes, notándose marcada influencia del elevado número de manipulaciones. Se recomiendan mayores estudios.

SOLUCIONES NECESARIAS

Sol. N°

- 1) NH_4Cl 3 %.
Disolver 30 gramos de NH_4Cl en agua destilada y diluir a 1 litro. Filtrar antes de usar.
- 2) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 5 %.
Disolver 50 gramos de fosfato monoamónico en agua destilada y diluir a 1 litro. Filtrar antes de usar.
- 3) Rojo de metilo.
Disolver 0,1 gramo de rojo de metilo en 100 mls. de alcohol etílico de 60°.
- 4) Amoníaco concentrado.
- 5) Amoníaco/Alcohol/Eter.
Mezclar 20 mls. de amoníaco concentrado con 980 mls. de una mezcla en partes iguales de alcohol etílico y éter sulfúrico.

- 6) Acido nítrico (1:2).
 Mezclar 1 volumen de ácido nítrico concentrado con 2 volúmenes de agua destilada (aprox. 5 N).
- 7) Acido clorhídrico concentrado.
- 8) Acido clorhídrico (1:10).
 Mezclar un volumen de HCl concentrado con 10 volúmenes de agua destilada.
- 9) Reactivo vanadomolibdico (en medio nítrico).
Sol. A: Disolver 25 gramos de molibdato de amonio en 400 mililitros de agua destilada. Calentar suavemente para ayudar la disolución.
Sol. B: Disolver 1,25 gramos de metavanadato de amonio en 300 mls. de agua destilada hirviente. Enfriar y agregar 250 mililitros de HNO₃ concentrado; enfriar nuevamente. En este momento puede precipitar algo de ácido mtavanádico rojo, al agregar el ácido concentrado, pero se redisuelve al agitar. Finalmente poner la solución A sobre la solución B; mezclar y diluir a 1 litro.

Concentración en ácido	4	N.	E.
Concentración en molibdato	2,5	%	
Concentración en metavanadato	0,125	%	

BIBLIOGRAFIA

1. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils Agriculture Hand Book.* Nº 60, U. S. D. of A, 1954.
2. KOLTHOFF y SANDELL.— *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, 1948.
3. JACKSON, M. L.— *Soil Chemical Analysis. Prentice Hall Inc.*, 1958.
4. BARTON, Ch. J.— *Photometric Analysis of Phosphate Rock. Analytical Chemistry*, Vol. 20, Nº 11: 1068; 1948.
5. Beckman Instruments. *Aplication Information.* I. D. 517, octubre 1956.