

UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA
FACULTAD DE AGRONOMIA
MONTEVIDEO - URUGUAY

DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO
POR VIA VOLUMETRICA

POR

Q. I. WALTER DIBARBOURE



DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO POR VIA VOLUMETRICA

Q. I. WALTER DIBARBOURE *

Es conocido el empleo de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético — $C_{10}O_8 H_{14}N_2 Na_2$ — para la dosificación por vía volumétrica de los cationes Calcio y Magnesio.

G. Schwarzenbach y sus colaboradores publicaron en 1947 el primer trabajo sobre el empleo de reactivos orgánicos capaces de formar complejos estables con diversos metales. Uno de ellos ha encontrado amplia aplicación en el análisis químico cuantitativo. Esta "complexona" es la sal disódica del ácido llamado brevemente EDTA.

Las características que permiten la valoración volumétrica de Ca y Mg radican, por una parte, en la diferencia existente entre las constantes de estabilidad de los complejos Ca-EDTA y Mg-EDTA y las constantes de estabilidad de los complejos de Ca y Mg con los colorantes orgánicos Negro Eriocromo T (CI 203), Purpurato de Amonio (Murexide) y Calcón (CI 202) que son empleados como indicadores (cuadro N° 1). Y por otra parte, en las diferentes coloraciones que toman los indicadores orgánicos cuando son complejados en determinadas condiciones.

La titulación conjunta "Ca-Mg" se puede realizar con el empleo del indicador Negro Eriocromo T, en un medio buffer a pH 10, debiéndose salvar las interferencias producidas por diversos cationes.

En el caso particular de trabajar con extractos de suelos, las interferencias principales se reducen a Hierro y Manganeso.

Según (3), dicha interferencia se manifiesta en concentraciones mayores de 20 ppm. Como se desprende del cuadro N° 2, las concentraciones de Fe en los extractos de Acetato de amonio neutro no sobrepasan esos valores. La posible interferencia del manganeso, cuando está presente en forma oxidada, $Mn + 4$, se salva con el empleo de Hidroxilamina, que lo mantiene en forma divalente.

* Jefe de Trabajos Prácticos. Departamento de Química y Fertilidad de Suelos. Instituto de Recursos Naturales. Facultad de Agronomía. Montevideo, Uruguay.

La utilización de la solución de Cianuro de sodio elimina interferencias de trazas de Ca, Co o Ni que puedan presentarse (2).

La titulación individual de "Ca" puede realizarse mediante el empleo como indicador de Purpurato de amonio o de Calcón, trabajando a pH entre 12 y 13, para mantener el magnesio precipitado bajo forma de hidróxido.

En el caso de que se eliminen previamente los cationes Fe y Mn, siguiendo el procedimiento "NH₄OH - Br", como la solución resultante presentará concentraciones muy elevadas de sales de amonio, éstas deberán ser eliminadas por evaporaciones sucesivas con ácido nítrico concentrado, para poder llevar fácilmente, la solución a titular, al pH 12/13 requerido. Desde el momento en que se comprueba que las concentraciones de hierro no son lo suficientemente elevadas, este engorroso doble tratamiento se salva, en beneficio de la sencillez y rapidez del procedimiento.

Se ha intentado (1) y (5) valorar primero el "Ca" y luego, en la misma alicuota, previa destrucción del indicador (1) con agua de Bromo, y ajuste del pH, la suma "Ca-Mg". Se ensayaron estos procedimientos obteniéndose resultados dispares y dado que la cantidad de solución disponible es suficiente como para trabajar en alicuotas independientes, se les abandonó, no recomendándoseles.

PROCEDIMIENTO

El procedimiento general seguido para la determinación de Cationes Intercambiables consiste en percolar 20 gramos de tierra convenientemente preparada con 200 mls. de Sol. extractiva de Acetato de Amonio 1 N a pH 7; tratar este percolado según la técnica de Bray y Whillitte y llevar la solución ácida resultante a matraz aforado de 100 mls. De esta solución se toma una alicuota de 20 mls. y se valora volumétricamente la acidez residual, colocándose los Cationes totales (4).

Esta misma alicuota puede ser utilizada para la determinación de Ca y Mg como cationes de intercambio. Para ello, proceder de la siguiente manera:

Pasar la alicuota de 20 mls. utilizada para la determinación de cationes de intercambio (4 grs. de tierra), u otra nueva, a matraz aforado de 50 mls. Enrasar, agitar (Sol. A).

CUADRO N° 1.

Complejo	lg. K
Ca-EDTA	10.5
Mg-EDTA	8.7
Mg-NET	7.0
Ca-NET	5.4

pKdis. = lg. K est.

CUADRO N° 2.

RIQUEZA EN HIERRO
DE LOS EXTRACTOS DE ACETATO DE AMONIO NEUTRO

Serie	Horizonte	pH (Agua)	Fe ppm. en el Extracto	Fe meq./100 b. s.
Yaguari	1	6.06	0.56	0.01
	2	6.05	0.56	0.01
	3	6.10	0.56	0.01
Ansina	1	5.70	0.39	0.007
	2	5.70	0.56	0.01
	3	6.10	0.73	0.013
	4	6.60	0.28	0.005
Las Toscas	1	5.25	0.0	0.0
	2	5.38	0.0	0.0
	3	5.40	0.28	0.005
	4	5.55	0.22	0.004
Valentin	1	5.80	0.39	0.007
	2	6.67	0.56	0.01
	3	8.40	0.56	0.01
Young	1	5.95	0.56	0.01
	2	6.34	0.22	0.04
	3	7.07	0.11	0.02
	4	8.25	0.28	0.05

CUADRO N° 3.

TITULACION DE CALCIO Y MAGNESIO
POR SEPARADO Y CONJUNTAMENTE

Soluciones de "Ca" y "Mg" por separado

Elemento	Presente	Titulado	
Calcio	10 meq.	NET	PA
		9.84 ₅	9.79 ₅
		9.85	9.80
Magnesio	10 meq.	10.32	
		10.32	

Soluciones conjuntas de "Ca" y "Mg"

Elemento	Presente	Titulado	
		NET	PA
Calcio	10 meq.		9.70
			9.79 ₅
			9.70 ₅
Calcio y Magnesio	20 meq.	20.09	
		20.05	
		20.01	
Magnesio	Por diferencia.	10.39	
		10.34 ₅	
		10.29 ₅	

1) DETERMINACION DE LA SUMA "Ca-Mg"

Tomar en Erlenmeyer de 125 mls., 20 mls. de sol. A si el suelo contiene menos de 20 miliequivalentes (5 mgrs. Ca) de bases totales por 100 gramos, de lo contrario, tomar solamente 10 mls.; agregar 30 mls. de agua destilada; 1 ml. de sol. de NaCN 2 %; 5 mls. de solución buffer a pH 10 y 5 a 8 gotas de solución de NET. Titular la suma de "Ca-Mg" con solución 0.02 N de EDTA, comparando la coloración del indicador en el punto final con una prueba en blanco preparada agregando en otro Erlenmeyer igual, todos los reactivos sobre 50 mls. de agua destilada. En general, el blanco consume de 2 a 3 gotas de solución de EDTA, para obtener un color azul claro nítido.

En la titulación la coloración pasa de un color rojo vino sucio, a un azul nítido, notándose perfectamente este cambio, luego de cierta práctica. La titulación debe llevarse en forma lenta, con agitación, pues el cambio de color se produce lentamente.

2) DETERMINACION DE CALCIO (con Murexide)

Tomar en Erlenmeyer de 125 mls., 10 ó 20 mls. de solución A, según se procedió en la determinación de la suma "Ca-Mg", adicionar 30 mls. de agua destilada; 5 mls. de sol. de KOH al 10 % recientemente preparada, 1 ml. de solución de NaCN al 2 %; una pizca (0.1/0.2 grs.) de mezcla indicadora (PA y K₂SO₄). Titular con solución de EDTA, comparando la coloración

ción en el punto final con prueba en blanco. En esta titulación es imperioso el uso del blanco, pues el viraje no es tan nítido. El indicador vira de un tinte rosáceo a violeta. La prueba en blanco consume de 2 a 3 gotas de EDTA para obtener un tinte violáceo neto. Debe procederse lentamente y con agitación y es recomendable no trabajar en luz solar directa.

2 a) DETERMINACION DE CALCIO (con Calcón)

Tomar en Erlenmeyer de 125 mls., 10 ó 20 mls. de solución A, según se procedió en la determinación de la suma "Ca-Mg", adicionar 30 mls. de agua destilada; 5 mls. de sol. de KOH al 10 % recientemente preparada para llevar el pH de la solución a 13; 1 ml. de solución de NaCN al 2 %; 2 ó 3 gotas de solución de Gelatina y 5 a 8 gotas de solución indicadora de Calcón. Titular la mezcla lentamente y con agitación con solución 0.02 N de EDTA, hasta viraje del color rojo a un azul nítido. Hacer prueba en blanco.

3) ELIMINACION DE HIERRO Y MANGANESO

En el caso de que las concentraciones de Hierro y Manganeso sobrepasen los límites máximos de tolerancia, deberán eliminarse, previamente a la determinación de Ca y Mg. Proceder de la siguiente manera: Pasar la toma de 20 mls. de la solución de las bases totales a un vaso de Bohemia de 50 mls.; agregar 0,5 gramos de NH_4Cl y 2 mls. de solución de NH_4OH 4 N. Agitar; agregar 1 ml. de solución saturada de Agua de Bromo y calentar sobre plancha eléctrica. Reducir el volumen a unos 10 mls.; pasar a tubos de centrífuga y centrifugar por 5 minutos a 1.800/2.000 r. p. m. Pasar la solución límpida a matraz aforado de 50 mls. Lavar el precipitado y el vaso de Bohemia con solución de NH_4Cl al 1 % por lo menos dos veces; centrifugar y unir los lavados con la solución principal, cada vez. Enfriar, enrasar y agitar (Solución A).

4) ELIMINACION DE SALES AMONIACALES

En el caso de que se haya procedido a eliminar las interferencias de Fe y Mn, la técnica de titulación de Ca con P. A. o Calcón, deberá adaptarse, pues deberán eliminarse las sales amoniacales presentes, cosa que se efectúa de la siguiente manera: Tomar en Erlenmeyer de 125 mls., 10 ó 20 mls. de solución A, según se procedió en la determinación de la suma de "Ca-Mg";

agregar 5 mls. de HNO_3 conc. y llevar a sequedad sobre plancha eléctrica. Repetir la operación para eliminar sales amoniacales, evitando sobresaltos. Enfriar. Disolver el residuo con 30 mls. de agua destilada, más unas gotas de HCl (1 + 1) y continuar en 2) donde dice: "... 5 mls. de solución de KOH al 10 % ..."

SOLUCIONES NECESARIAS

1) *Solución standard de EDTA.*— Disolver 4 gramos de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético en 900 mls. de agua destilada; agregar 50 mgrs. de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Disolver y llevar a un litro. La solución resultante es aproximadamente 0.01 Molar y 0.02 Normal. El cloruro de magnesio se adiciona a los efectos de obtener, para el caso de que en el problema no haya magnesio, la coloración roja de su complejo con el NET, más estable y de coloración más nítida que el complejo Ca-NET.

2) *Solución tipo de calcio.*— Pesar exactamente 0.5000 gramos de CaCO_3 puro y seco; disolver cuidadosamente en la mínima cantidad de HCl 0.1 N. Hervir para eliminar el anhídrido carbónico; enfriar, llevar a matraz aforado de 1 litro. Enrasar. Agitar. La solución resultante es 0.01 Normal exacta.

Para titular la solución standard de EDTA se seguirá la misma técnica que para el procedimiento general, determinando su título por separado para cada indicador, pues la normalidad de la solución de EDTA con el Purpurato de amonio es alrededor de 5 % más alta que con el Negro eriocromo.

3) *Solución tipo de Magnesio.*— Disolver 1.2325 gramos exactamente pesados de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ calidad analítica, en agua destilada y diluir a 1 litro en matraz aforado. La solución resultante es 0.01 Normal exacta.

4) *Solución buffer.*— Disolver 67.5 gramos de NH_4Cl en unos 300 mls. de agua destilada; agregar 570 mls. de NH_4OH concentrado y llevar a 1 litro. Agitar. Una cantidad de 5 mls. de esta solución en 30 mls. de agua destilada produce un pH tampón de 10.35 más menos 0.05.

5) *Solución indicadora de Negro eriocromo T.*— Disolver en 100 mls. de alcohol metílico 0,5 grs. de Negro eriocromo T y 4,5 gramos de Clorhidrato de hidroxilamina. Conservar en frasco gotero de vidrio oscuro. Esta solución deberá renovarse frecuentemente, pues el colorante se altera, produciendo coloraciones extrañas.

6) *Mezcla indicadora de Purpurato de amonio.*— Mezclar cuidadosamente en mortero de porcelana 40 gramos de K_2SO_4 anhidro, seco y en polvo, con 0.2 gramos de Murexide o Purpurato de amonio. Conservar en frasco de vidrio oscuro.

7) *Solución indicadora de Calcón.*— Disolver 0.6 gramos de Calcón (CI 202) (Sal sódica del ácido 1-(2-hidro-1-naphtylazo)-2-naphtol-4-sulfónico) en 100 mls. de alcohol metílico conteniendo 0.8 gramos de Carbonato de sodio.

8) *Solución de KOH al 10 %.*— Disolver 100 gramos de KOH en agua destilada y llevar a un litro. Filtrar. Esta solución debe renovarse frecuentemente, pues al carbonatarse, no cumple la función de elevar el pH al valor requerido.

9) *Solución de NaCN al 2 %.*— Disolver 20 gramos de NaCN en agua destilada y llevar a un litro. Rotular: "Veneno".

10) *Solución de Gelatina.*— Disolver 1 gramo de gelatina pura en 100 mls. de agua caliente. Conservar en frasco gotero, agregando una pizca de tymol. El empleo de la solución de gelatina mejora la titulación del Calcio, pues hace de coloide protector sobre el Hidróxido de Magnesio precipitado, e impidiendo la tendencia de éste a adsorber el indicador (5).

11) *Acido nítrico concentrado.*

12) *Acido clorhídrico (1 + 1).*— Mezclar HCl concentrado y agua destilada en volúmenes iguales.

13) *Solución saturada de agua de bromo.*— Agregar en un litro de agua cantidad suficiente (unos 5 mls.) de bromo, de tal forma que al saturarse quede bromo libre.

14) *Solución de Cloruro de amonio 1 %.*— Disolver 5 gramos de Cloruro de amonio en 500 mls. de agua destilada.

15) *Solución de NH_4OH 4 Normal.*— Diluir a 1 litro con agua destilada 250 mls. de amoníaco concentrado.

BIBLIOGRAFIA

1. LU-CHENG, K. y BRAY, R. H.— Determination of Calcium and Magnesium in Soil and plant material. *Soil Science*, V. 72: 449; 1951.

2. JACKSON, M. L.— *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall Inc., 1958.
3. UNITED STATES SALINITY LABORATORY STAFF.— Diagnosis and Improvements of Saline and Alkali Soils. *Agriculture Handbook*, Nº 60. U. S. D. of A.
4. DIBARBOURE, W.— *Determinación de capacidad y cationes de intercambio*. Facultad de Agronomía. Dpto. de Química y Fertilidad de Suelos. (Repartido mimeografiado.) 1959.
5. LOTT, P. F. and LU-CHENG, K.— Stepwise EDTA titration of Calcium and Magnesium with CI 202 and CI 203 as Indicators. *Chemist-Analyst*, Vol. 46, Nº 2: 30; 1957.