

M. DÍAZ L.

M  
39

UNAM



33

TESIS-BCCT

1939

892  
D.L.C.

T-33

INST. DE GEOLOGIA





INSTITUTO DE GEOLOGIA  
BIBLIOTECA

7-64

33



Universidad Nacional Autónoma de México.

---

Escuela Nacional de Ciencias Químicas

*Díaz Landa, Manuel*



**Consideraciones al Nuevo Método de Estimación  
Cuantitativa del Potasio  
en los Suelos Empleando la Hexanitrodifenilamina  
(Dipicrilamina)**



Impresión cortesía de  
Alianza Química Mexicana S. de R. L.  
Inst. Técnico Núm. 172.

1939.

---

892  
D1c



UNIVERSITY OF CALIFORNIA

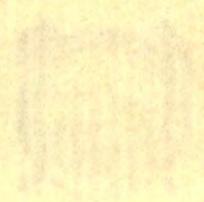
LIBRARY

PHYSICS DEPARTMENT  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
BERKELEY, CALIFORNIA

1954

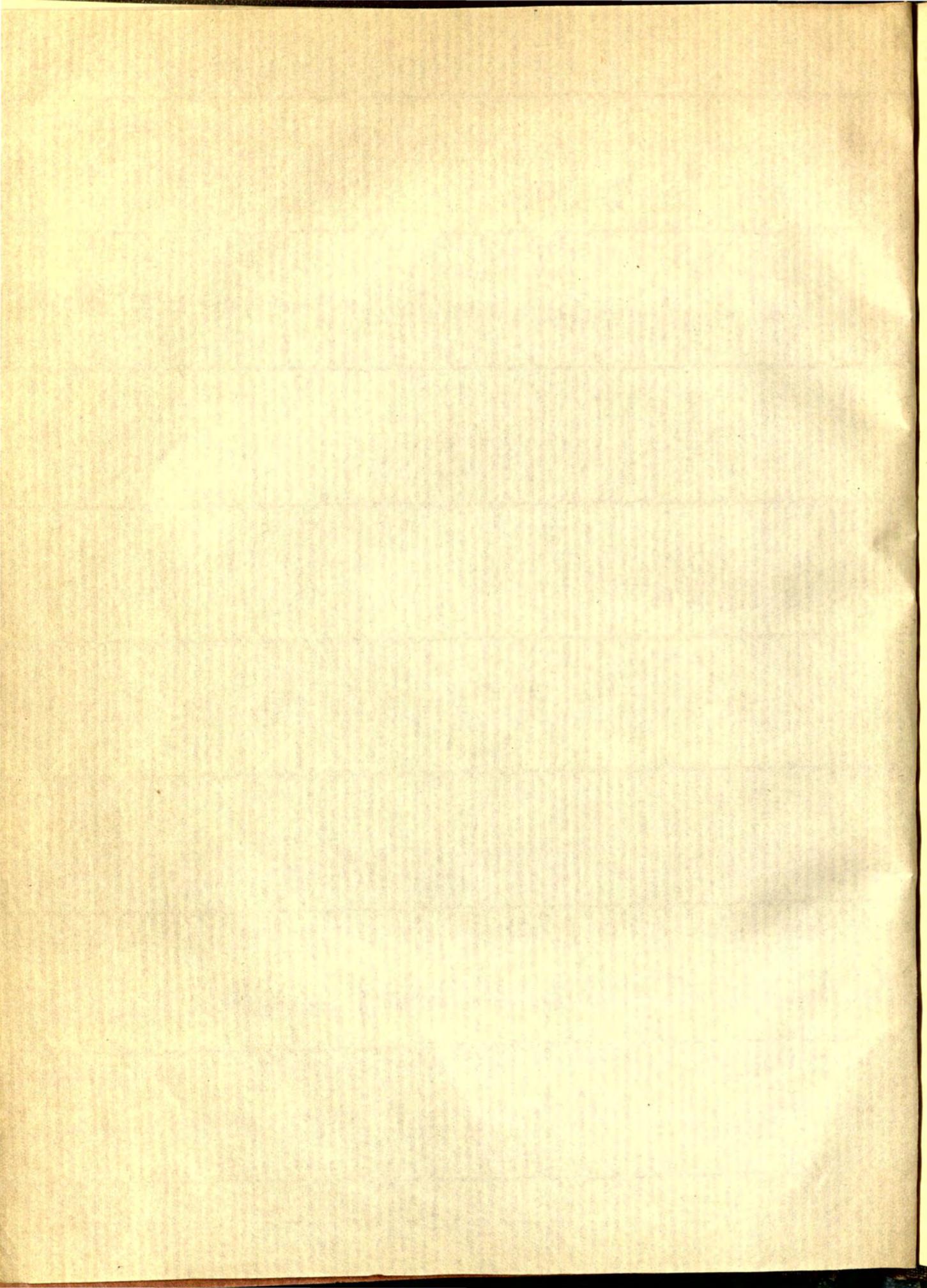
PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CALIFORNIA



PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CALIFORNIA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

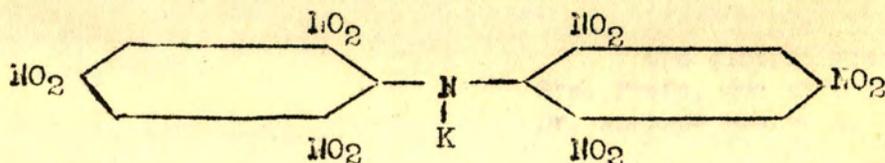
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS.

CONSIDERACIONES AL NUEVO METODO DE ESTIMACION CUANTITATIVA DEL POTASIO EN LOS SUELOS EMPLEANDO LA HEXANITRODIFENILAMINA (Dipicrilamina).

T E S I S  
que presenta

MANUEL DIAZ LANDA

para su examen profesional de QUIMICO.



MEXICO D.F.

MCMXXXIX.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE QUÍMICA

CONSIDERACIONES DE BREVE NATURALEZA  
RELACIONADAS CON LA ACTIVIDAD DE LOS  
EMPLEANDO LA HEXAMETILGRISEOFANINA (DIPICILINA)

892  
Dile

THE  
PRESENT

MANUEL DÍAZ LARREA

PRIMER EXAMEN PROFESIONAL DE QUÍMICA



MÉXICO D.F.

MCMXXIX

A MIS PADRES  
CARINOSAMENTE.

A MIS HERMANOS.

Con sincera gratitud a los  
Srs. Profs. don ANTONIO HERNANDEZ y  
Dr. ALFONSO ROMERO B.

A. MRS. PALMER  
COLUMBIAN

A. MRS. HERMAN

Dr. ALONSO ROSAS R.  
Mrs. Profa. DON ANTONIO MARRASQUIN  
Don Ricardo Estrella y los

## CAPITULO PRIMERO.

### a).- GENERALIDADES SOBRE EL POTASIO.

El potasio es un metal extraordinariamente suave, de color blanco de plata, con translucidez violeta en capa delgada, estable al aire seco pero atacable por pequeñísimas cantidades de humedad presente que aceleran el proceso como catalizador, transformándolo en hidróxido: sublimado se condensa en cristales cúbicos. Su símbolo es K y deriva del nombre alemán Kallium: su p.a. es 39.1 y su número de Moseley es 19.

Por sus propiedades se encuentra colocado en el Grupo I Sub-grupo A de la clasificación periódica de Mendelejeff, junto con el Li, Na, Rb, Cs y Ab formando el grupo de los llamados metales alcalinos. Ellas pueden resumirse en: configuración electrónica 2.8.8.1: densidad a 0 grados C, 0.859: volumen atómico 45.5: punto de fusión 62.04 grados C: punto de ebullición 762 grados C: color de los vapores al volatilizar, verde: coloración a la flama de Bunsen, violeta: acción sobre el agua, muy violenta (aún a los -105 grados C) incendiándose el H desprendido con flama violeta: calor de fusión 14.67: conductibilidad eléctrica igual a  $15.05 \times 10^4$  a 10 grados C:  $6.06 \times 10^4$  a los 100 grados C.

La reacción de descomposición del agua es posible debido a que el calor de formación del KOH es de 116300 cal. mientras que el calor de formación del agua a partir de sus elementos es de 68300 cal. y de acuerdo con el primer principio de la Termodinámica se deduce la proposición establecida por Hess (1840): " el efecto térmico de una serie de reacciones químicas es el mismo sea cual fuere el orden en que se produzcan a condición de que sean los mismos estados inicial y final". Esta ley permite calcular el efecto térmico de las reacciones inaccesibles a la observación directa y es esto lo que ocurre frecuentemente cuando se trata de medir el calor de formación de una substancia, es decir, la cantidad de calor que queda libre o que se consume cuando se obtiene una substancia nueva partiendo de los elementos que la sintetizan. Según la referida ley de Hess, el efecto térmico de una reacción es igual a la suma de los calores de formación de las substancias que se producen en ellas, menos la suma de los calores de formación de las substancias que desaparecen. En general, todos aquellos metales cuyos hidróxidos tienen un calor de formación superior a 68300 cal. (caso del K), pueden descomponer al agua en frío o en caliente, y tanto más energicamente cuanto más elevado es el calor de formación de los hidróxidos respectivos que son más estables.

Presenta al espectro de emisión dos líneas rojas persistentes en el rojo extremo, con longitudes de onda de 4044.16 y 4047.22 unidades A, y dos bandas violetas persistentes en el violeta extremo, muy sensibles, con longitudes de onda de 7664.94 y 7699.01 unidades A.

Dentro del grupo de los alcalinos, satisface el principio de que, al elevarse el valor del volumen atómico van disminuyendo el punto de fusión y el punto de ebullición. La energía química de los alcalinos es más violenta cuanto más elevado es su volumen atómico.

Con el oxígeno presenta cuatro combinaciones que responden a las fórmulas  $K_2O$  monóxido de potasio de color amarillo claro:  $K_2O_2$  peróxido de potasio de color blanco crema:  $K_2O_3$  trióxido o sesquióxido de potasio de color crema y  $K_2O_4$  tetraóxido de potasio de color amarillo cromo que se obtiene tratando el KOH por el ozono.

El potasio es un metal extraordinariamente suave de color blanco de plata... con líneas verdes violetas en cada banda, etc. El color violeta de las líneas... de longitud de onda de 404.16 y 404.22 unidades A. y de ondas violetas...

Por sus propiedades se encuentra colocado en el Grupo I Sub-grupo A de la clasificación periódica de Mendeleeff, junto con el Litio, Na, K, Rb, Cs y Fr... de longitud de onda de 404.16 y 404.22 unidades A. y de ondas violetas...

La reacción de descomposición del agua se produce debido a que el calor de formación del KOH es de 11300 cal. mientras que el calor de formación del agua... de longitud de onda de 404.16 y 404.22 unidades A. y de ondas violetas...

Presenta el espectro de emisión de líneas rojas características en el rojo extremo, con longitudes de onda de 404.16 y 404.22 unidades A. y de ondas violetas...

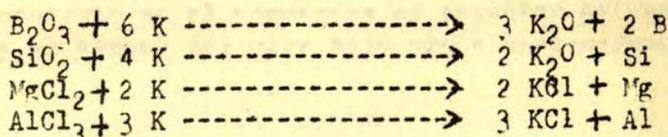
Debido del grupo de los alcalinos, continúa el principio de que, al elevarse el valor del volumen atómico van disminuyendo el grado de fusión y el punto de ebullición...

Con el número atómico cuatro, empiezan a ser reconocidos los elementos... de longitud de onda de 404.16 y 404.22 unidades A. y de ondas violetas...

En todos sus compuestos funciona siempre como monovalente electropositivo formando sales del tipo MX, y en algunas ocasiones sus compuestos halogenados presentan fórmula con el halógeno polivalente del tipo  $MX_3$  ó  $MX_2$  ( $KICl_2$ ,  $KICl_4$ ). Con el H se combina directamente formando compuestos sólidos inestables, con apariencia de sales, llamados hidruros, del tipo MH que descomponen el agua, dando H y formando el hidróxido respectivo. Por su densidad de vapor se concluye que su molécula es monoatómica.

Sus combinaciones binarias con el S sometidas al examen del punto de congelación acusan la presencia de seis sulfuros que responden a las siguientes fórmulas condensadas:  $K_2S$ ,  $K_2S_2$ ,  $K_2S_3$ ,  $K_2S_4$ ,  $K_2S_5$ , y  $K_2S_6$ . (Del Na, por los mismos procedimientos sólo se han encontrado y comprobado los cinco primeros, y del Li, con mucha dificultad solo hasta el segundo).

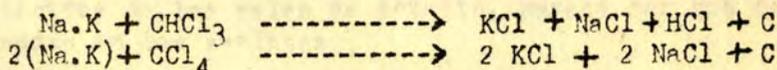
Calentado con la mayoría de las sustancias oxigenadas binarias no halogenadas, les quita el oxígeno combinándose con él: por calentamiento descompone al  $B_2O_3$  y al  $SiO_2$  y a los cloruros de Mg y de Al dejando en libertad a los elementos combinados con el O



Se combina fácilmente con los halógenos y al disociarse desarrolla 61800 cal. lo cual explica por qué quita el Cl al  $BCl_3$  y al  $SiCl_4$  al obtener estos elementos aprovechando dicha propiedad.

Su tartrato, cobaltinitrito, picrato, cloroplatinato y picrolonato se asemejan mucho a los de Rb y Cs, elementos del mismo grupo, es decir, son muy pocos solubles, y esto permite separarlos de sus mezclas con las respectivas sales de Li y Na que son muy solubles.

Con el Na, en partes equivalentes, forma una aleación líquida que tiene apariencia de mercurio, pero que presenta la enorme desventaja de ser fácilmente oxidable en el aire húmedo, con desarrollo de luz y calor. Si en un tubo de ensayo se pone un poco de tetracloruro de carbono o de cloroformo (sustancias difícilmente oxidables) y se le añaden unas gotas de la aleación citada, dejando caer el tubo al cabo de unos 15 segundos a lo sumo, la mezcla explota violentamente formando los respectivos cloruros alcalinos y dejando en libertad carbón



Humphry Davy en 1807 lo descubrió simultáneamente con el Na, Sr, Ca y Ba. Lo obtuvo por primera vez a partir del hidróxido respectivo (que se creía una sustancia simple) ~~un poco húmedo~~ sometido a la acción de una pila voltáica de gran potencia. Entre los métodos históricos para su obtención, pueden citarse el de Gay-Lussac-Thenard y el de Curandau. Actualmente se le obtiene por los mismos procedimientos industriales empleados para el Na: electrólisis del KOH fundido, sólo que la realización del proceso es mucho más difícil que en el caso del Na. Por esta razón, la industria realiza también su obtención por la electrólisis del KCN, por calentamiento adecuado de una mezcla de  $CaCl_2$  y KF, o por destilación del KF o del  $K_2SiF_6$  en presencia del Al: por este último método se obtiene sin elevar grandemente la temperatura. En el laboratorio se puede obtener fácilmente por electrólisis de una mezcla equimolecular, fundida, de KCl y  $CaCl_2$  empleando crisol de porcelana y

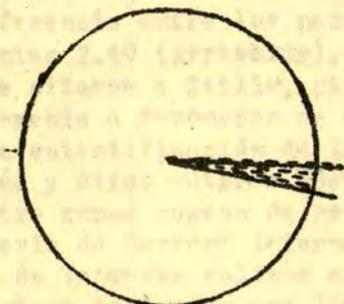


y electrodos de C, calentando el crisol sólo del lado donde actúa el ánodo hasta que, sobre el cátodo se forme una nata o tela bajo la cual se obtiene un glóbulo de potasio.

De gran interés científico actual es el estudio de los isótopos del potasio. Hasta hoy se han estudiado tres isótopos con p.a. de 39, 40 y 41. La abundancia relativa de ellos es 8300, 1, y 558 respectivamente. Según Niery y Brewer no existen otros isótopos de este elemento al menos en una proporción mayor de 1 200000. De los tres isótopos conocidos, sólo el K 40 posee propiedades radioactivas y aún cuando su abundancia relativa es muy pequeña, no deja de tener interés pues se considera que los rayos emitidos por el K presente en el cuerpo de un individuo de 75 kilos penetrarían los tejidos a una profundidad de 1 a 5 mm. con una velocidad de 10000 veces por segundo. Brewer considera que la energía liberada del K en un gramo de tejido animal, es 200 veces mayor que la que sería necesaria al ojo humano para percibirla si estuviese en forma de luz verde.

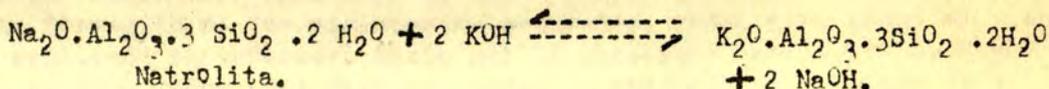
El empleo del potasio elemental es muy restringido debido a su elevado costo. No obstante ello, en el comercio se el encuentra en pequeñas esferas conservadas siempre en frasco ámbar y al abrigo del aire bajo algún hidrocarburo.

b).- El potasio en la naturaleza.



Se le encuentra siempre al estado de combinación en la litosfera y la hidrosfera en una proporción menor al Na, aún cuando se le encuentra bastante distribuido en las especies de los tres Reinos Naturales. Las rocas primarias contienen frecuentemente silicato de potasio: el granito contiene de 1.7 a 3.1 % de potasio, principalmente bajo la forma de ortoclasa feldespática  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$  mica potásica o moscovita  $KH_2Al_3(SiO_4)_3$ . Durante la acción de la intemperie y agentes biológicos.

sobre las rocas, los silicatos se transforman en arcillas y sales solubles de potasio como  $K_2CO_3$ . Estas sales son retenidas por un proceso de adsorción en los suelos de donde son absorbidas por los pelos radicales de las plantas. El mecanismo de la retención selectiva de las sales de potasio, parece ser que depende del cambio de potasio por sodio en las zeolitas



En las plantas se encuentran sales de K de anión orgánico, por ej. el oxalato ácido de potasio  $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  que se encuentra en el ruibarbo y en las acederas: el jugo de uvas contiene tartarato ácido de potasio  $KHC_4H_4O_6$  (crémor tartaro o argol). Al quemar los vegetales, las sales orgánicas se transforman en  $K_2CO_3$ , el cual antiguamente se llamaba sal de tartaro por obtenerse de la calcinación del crémor. Grandes cantidades de  $K_2CO_3$  se obtienen en Canadá, Transilvania y Rusia por levigación de las cenizas de madera con agua, evaporación de la solución a sequedad y calcinación del residuo en ollas de hierro. (Este mismo método el otorgante lo ha empleado con buen éxito para la preparación de soda ash a partir del tequesquite).



c).- FORMACION GEOLOGICA DEL POTASIO.-

La teoría más aceptada hoy, aunque completamente abandonada por falta de base geológica pues no puede explicarse con ella la falta de fósiles marinos que forzosamente debieron haber quedado detenidos en los diferentes estratos geológicos, admite que se trata de precipitaciones salinas de los constituyentes de mares antiguos cuya composición era distinta de las formaciones salinas ordinarias por su solubilidad. La separación de estas sales sólo pudo efectuarse después de evaporada gran cantidad de agua, llegando hasta la saturación del líquido. Comparando la composición actual de los mares, con los datos de la ubicación de los yacimientos conocidos, se llega a una cifra fabulosa de agua la cual ha debido evaporarse. Como no es admisible que aquellos mares fuesen muy profundos, seguramente la evaporación del líquido se verificó en lagunas o mares menores que se encontraban separados del océano por fajas de tierra de manera que de un modo intermitente iban penetrando nuevas cantidades de sales disueltas del agua oceánica a los mares interiores.

Geológicamente los yacimientos de Alemania y Alsacia, aún cuando pertenecen a épocas distintas, se explican de la siguiente manera (los primeros pertenecen a la capa superior del Permiano, en tanto que los segundos son francamente terciarios). Estos yacimientos fueron considerados originalmente precipitaciones del agua del agua del mar, pero las investigaciones modernas han demostrado que se trata de formaciones secundarias por disoluciones de las sales correspondientes al tramo superior del Permiano (Harbort).- Los estratos fueron formándose por depósitos sucesivos de nuevas capas de sal acercándose a la superficie por el desgaste de las montañas que las cubieron en épocas geológicas posteriores; algunas observaciones inducen a admitir que en esta reaparición de las masas salinas contribuyó notablemente la diferencia entre los pesos específicos de las sales 2.16, y de los terrenos circundantes 2.40 (Arrhenius).- No obstante esto, algunos investigadores entre los que puede citarse a Stille, piensan que la formación de estos depósitos es debida exclusivamente a fenómenos de origen sísmico.- En contra de esta opinión está la edad y la estratificación de las montañas que rodean y cubren los depósitos salinos: Marée y otros autores aseveran que la aparición de las sales surge frecuentemente entre capas nuevas de montañas desgastadas por la erosión. Existe una tercera hipótesis de Harbort intermedia entre las dos mencionadas según la cual la reaparición de las masas salinas es debida a la compresión efectuada por los pliegues de la corteza terrestre que limitaba el terreno primitivo.- Pero aún en este caso, cabe admitir una decisiva influencia entre las densidades de la sal y las montañas circundantes.

No obstante las diversas teorías geológicas señaladas, los orígenes de los yacimientos potásicos se conocen y explican mejor desde el punto de vista químico. Las investigaciones de Van't Hoff y sus discípulos han establecido perfectamente las condiciones que rigen la solubilidad de las diversas sales con variación de la temperatura.- La formación de los yacimientos naturales, desde este punto de vista, parece ser explicado satisfactoriamente por la siguiente teoría, hoy generalmente admitida: hacia el final del Permiano medio se extendía un gran mar desde Rusia hasta el centro de Inglaterra cubriendo una gran parte de Alemania y las regiones del Mar del Norte.- Esta gran depresión comunicaba con el Mar del Norte, del cual se fué separando paulatinamente durante el permiano superior.- Así se formó un mar interior que contenía aproximadamente 1 billón de metros cúbicos de sales, el cual se encontraba limitado al Este por los Urales, al S.E. probablemente por anchas llanuras pantanosas, al Sur, por los macisos de Bohemia y las montañas situadas en lo que hoy constituye las llanuras del Danubio, y al Oeste por la cadena de montañas que unía a Francia, Bélgica, Sud-Inglaterra e Irlanda.

La teoría más aceptada hoy en día es la que sostiene que el potasio se encuentra en forma de sales solubles en el agua, las cuales al evaporarse se depositan en las zonas más altas de las montañas, formando así las salinas. Este proceso se repite una y otra vez a lo largo de la historia geológica, dando lugar a la formación de grandes depósitos de potasio en algunas zonas del mundo.

Geológicamente, las yacimientos de Alarcos y Alarcos, son cuando pertenecen a la época del Terciario, en concreto al Mioceno. Los yacimientos de Alarcos y Alarcos, se encuentran en la zona de Alarcos, en la provincia de Ciudad Real, España. Estos yacimientos fueron descubiertos por el Sr. D. Juan de los Rios, en el año 1870. Los yacimientos de Alarcos y Alarcos, son de tipo evaporítico, y se encuentran en la zona de Alarcos, en la provincia de Ciudad Real, España. Los yacimientos de Alarcos y Alarcos, son de tipo evaporítico, y se encuentran en la zona de Alarcos, en la provincia de Ciudad Real, España.

En cuanto a las diversas teorías geológicas señaladas, los estudios de los geólogos potaseros se conocen y explican mejor desde el punto de vista geológico. Las investigaciones de Van't Hoff y sus discípulos han establecido perfectamente las condiciones que rigen la solubilidad de las diversas sales con variación de la temperatura. La formación de los yacimientos naturales, desde este punto de vista, se explica satisfactoriamente por las leyes geológicas que rigen su formación. En cuanto a la teoría de Van't Hoff, esta se explica satisfactoriamente por las leyes geológicas que rigen su formación. En cuanto a la teoría de Van't Hoff, esta se explica satisfactoriamente por las leyes geológicas que rigen su formación.

En aquellos tiempos reinaba el llamado clima de los desiertos a cuya ardiente temperatura se debió la evaporación del agua contenida en el mar interior, no bastando las aportaciones de los ríos y arroyos que en él desembocaban, a compensar la pérdida debida a la evaporación, y así, poco a poco fué reduciéndose en extensión de tal manera que antes de que precipitaran las primeras sales potásicas ya había disminuido notablemente su extensión. - Si las aguas de este mar hubieran poseído originalmente la composición de los mares actuales, el sulfato de Ca no se hubiera separado en forma de Anhidrita sino como Yeso generalmente en los estratos se halla Anhidrita cuya formación ha sido explicada por transformación ulterior del Yeso. - Cuando las condiciones de saturación llegaron al máximo para que se separaran las sales potásicas la extensión de este mar quedaría reducida a la Alemania Septentrional. - En el transcurso de los años el mar que quedó no constituía ya un solo lago sino que se hallaba dividido en diversas lagunas de extensiones variables, que fueron secándose progresivamente comenzando por las de menor volumen, lo que explica la distinta composición cuantitativa de los diferentes yacimientos.

La primera substancia que se halla en estado de saturación al evaporarse el agua marina es el Yeso, y por ende, el primero que se separa. - Después de la precipitación del Yeso sedimenta una mezcla de Yeso y Sal gema, luego una mezcla de Anhidrita y Sal gema, y finalmente, antes de la precipitación de las sales potásicas, cristaliza una mezcla de Polihalita y Sal gema.

La estratificación de estas mezclas salinas en la naturaleza se efectúa de un modo bastante regular alternándose las capas salinas como se ha indicado, formándose los anillos anuales, expresión que se refiere también al origen de los estratos. En efecto, es una opinión admitida generalmente, que sólo un acarreo periódico de sal, efectuado por los ríos, puede dar lugar a la formación de esos anillos pues de lo contrario se hubieran separado simultáneamente el NaCl y el sulfato de Ca. - Más que este acarreo, hay que admitir que contribuyen principalmente a la formación del anillo anual, las variaciones de temperatura en las diversas estaciones del año. Al elevarse la temperatura durante el Verano del Período Permiano Superior cristalizó el sulfato de Ca en forma de Yeso, Anhidrita o Polihalita, porque el sulfato de Ca es más soluble en el agua fría que en el agua caliente, en cambio, durante el Invierno, de aquel período geológico, se separó el NaCl difícilmente soluble en forma de Sal gema, quedando disuelto el sulfato de Ca ya que las condiciones de temperatura no eran adecuadas para su precipitación. - Separada la Sal gema y continuando la concentración natural de las aguas madres por la evaporación, finalmente se separaron en estratos de distinta composición las llamadas sales nobles.

En diversos lugares estas precipitaciones salinas llegaron a ser totales, quedando así secos los lechos lacustres, en otros continuaron recibiendo las aportaciones de los ríos y arroyos; finalmente todo quedó cubierto por la arena del desierto o por las dunas errantes que protegieron los depósitos salinos de toda acción disolvente posterior. Según Walther, Alemania experimentó durante ese período un hundimiento de más de 600 m. A esta primera formación siguió una segunda y en algunos sitios hasta una tercera, debido a la inundación de las zonas ya desecadas, por las aguas madres existentes aún en las regiones del Norte. - Estas nuevas formaciones quedaron protegidas por estratos arcillosos que las cubrieron. - Al Permiano Superior continuando siempre el hundimiento de terreno, siguió un período durante el cual las arenas desérticas dieron lugar a la formación de las areniscas conglomeradas. Como el hundimiento continuaba, llegó un momento en que quedó abierta de nuevo la entrada al mar, el cual penetró por el S.E. inundando las llanuras bajas de Alemania.

Las formaciones cretácicas y jurásicas cubrieron también los depósitos salinos que se hallaron de esta manera a unos 2-3000 m. de profundidad habiendo autores que admiten que los hundimientos alcanzaron a 5000 m. Aún hoy algunos yacimientos se --

En aquellos tiempos se usaba el término de "compartimento" para designar a la parte de la estructura que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral.

La parte superior de la columna vertebral se encuentra en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral.

La parte superior de la columna vertebral se encuentra en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral.

En tiempos pasados estas partes de la columna vertebral se encontraban en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral.

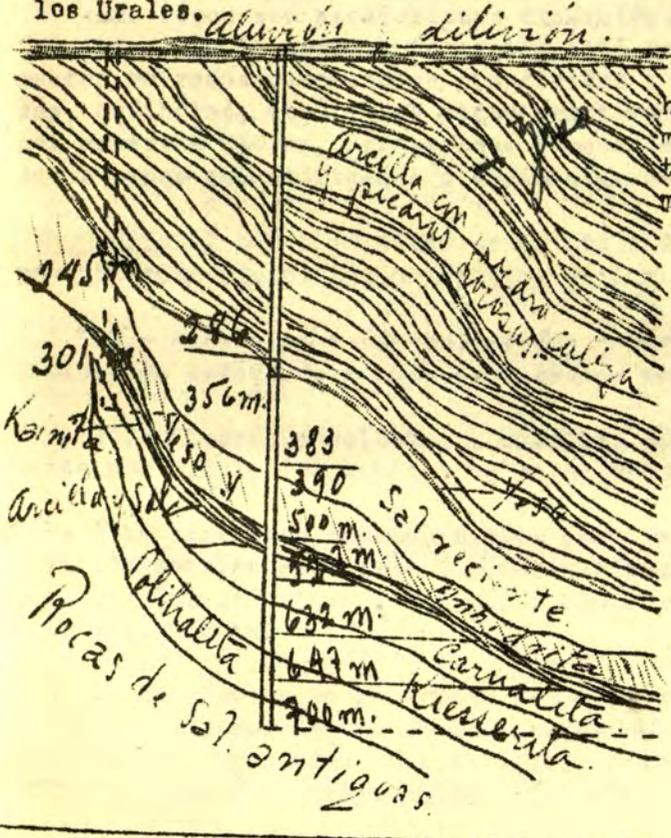
Las partes de la columna vertebral se encuentran en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral. Este término se usaba para referirse a la parte superior de la columna vertebral que se encontraba en la parte superior de la columna vertebral.

encuentran a más de 1000 m. de profundidad.- En la Época Terciaria durante la cual se formaron los pliegues en la superficie de la Tierra, que dan a la región sajona su fisonomía actual, comenzó la lenta elevación de las masas salinas que se explotaban en nuestros días.- En aquella época, comenzaron los estratos salinos a ejercer presión sobre las capas impermeables que las protegían.- La plasticidad de las sales según Rinne crece con la temperatura, lo cual favoreció la conglomeración de las masas salinas.- Ya en plena época diluvial continuó el movimiento de los montes y con él, la elevación de los depósitos salinos.- Como consecuencia de la menor densidad de éstos, algunas veces irrumpieron a través de las capas nuevas que los cubrían, formándose de esta manera los nidos de sales sobre las líneas de perturbación que cruzan los pliegues herzínicos.- En determinados sitios los estratos se hallan en contacto con aguas subterráneas lo cual determina variaciones cuantitativas características, y en otros lugares experimentan la acción disolvente de las aguas superficiales.

Las sales potásicas de Alsacia, tienen seguramente otro origen: datan de la Época Terciaria y proceden de la disolución de las sales del Permiano Superior con exclusión de toda precipitación directa de aguas marinas.- Poséen por lo tanto una composición distinta de las sales del Permiano superior, faltando en ellas los sulfatos difícilmente solubles como la kiessierita; como en el caso de los yacimientos alemanes puede seguirse mejor la formación de los yacimientos desde el punto de vista químico que del geológico.

d).- MINERALES MAS IMPORTANTES.-

Aún cuando los compuestos de K están bastante diseminados, por ejemplo, el fel despato, hay pocos depósitos en que las sales son suficientemente abundantes para que su extracción sea comercialmente costeable.- Los principales son Stassfurt en Sajonia, Mulhouse en Alsacia, y en menor cantidad en Cardona, España; en el Lago de Searle, California U.S.A.; en el Mar Muerto, Palestina, y en el Lago de Elton en los Urales.



Los depósitos de Stassfurt tenían hasta hace poco tiempo el monopolio de abastecimiento de sales de K.- Este yacimiento está formado geológicamente de la siguiente manera, en estratos de arriba hacia abajo:

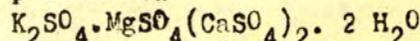
- Depósitos superiores aluviales y diluviales
- Piedra arenisca de Bunter.
- Yeso, anhidrita y arcilla roja.
- Sal común de reciente formación. (no const.)
- Anhidrita  $CaSO_4$

- Salzthon - - - - - {
  1. Arcilla con 40 % de  $MgCO_3$  que protege a los inferiores.
  2. Magnesia y alúmina
  3. Yeso.

Estrato de carnalita principalmente  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Estrato de kiessierita  $MgSO_4 \cdot H_2O$

Estrato de polihalita



Sal gema antigua formación  $NaCl$

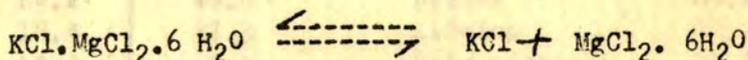
Anhidrita  $CaSO_4$

Arenisca bituminosa.



La fuente principal de sales de K en Stassfurt es la carnalita que contiene aproximadamente cuando ha sido purificada 14 % de K. Los depósitos alsacianos y gallegos contienen silvina  $KCl \cdot NaCl$ , que es más rica en K que la carnalita.- La kainita de Stassfurt  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  no se trabaja.

En la preparación de sales de potasio de la carnalita, se funde ésta separándose el KCl casi puro dejando un exahidrato de  $MgCl_2$  el cual se recristaliza.- Generalmente la carnalita se trata con aguas madres de las cristalizaciones anteriores.- Calentando la pasta de KCl y la solución saturada de  $MgCl_2$  formada por la acción del agua sobre la sal doble, se obtiene un líquido claro que al enfriar deposita un 80 % de su contenido en KCl



## CAPITULO SEGUNDO.

a).- Generalidades sobre el suelo.- El suelo es una mezcla heterogénea de constituyentes sólidos o gaseosos, que pueden encontrarse en soluciones que obedecen a las diversas afinidades químicas, y sufren las acciones incesantes de orden biológico, debidas a las diastasas y a los organismos vivientes. Estos constituyentes se pueden clasificar en: elementos mineralógicos u orgánicos y en elementos biológicos.

Las rocas son asociaciones mineralógicas naturales de gran complejidad. La parte mineral de la corteza terrestre está representada en la proporción de 95 % por elementos de rocas denominadas granitoides o primitivas (feldespatos, micas, ortoclasas, anfíbolos, etc).- Las rocas eruptivas de tipo granitoide han sido disgregadas por diversas causas, arrastradas y modificadas por las aguas, que las han depositado en capas estratificadas o sedimentarias.

Desde el punto de vista de su utilidad química inmediata para las plantas, Cayeux ha clasificado los materiales de los suelos sedimentarios en tres categorías.

1).- Minerales casi inalterados (cuarzo, turmalina, etc), que se encuentran únicamente en estado de elementos intactos en los residuos fragmentarios de las rocas.

2).- Minerales solubles ( calcita, apatita, etc), que desaparecen progresivamente por disolución lenta y no dejan productos de alteración: y

3).- Minerales descomponibles como los feldespatos y las micas, que ceden uno o varios metales alcalinos o alcalinotérreos ( K, Na, Ca.) y dejan productos de descomposición. La ortosa y las micas contienen respectivamente 17 y 18 % de  $K_2O$  útil a la agricultura.

La alteración de las rocas se hace: 1) por disgregación mecánica; 2) por descomposición química; 3) por acciones biológicas, y 4) por acciones de transporte. De aquí que en los suelos se encuentren sedimentos o estratos de tres orígenes: los detriticos, los de precipitación química y los orgánicos.

La fuente principal de sales de K en Stassfurt es la carnalita que se encuentra en el yacimiento de Stassfurt cuando se extrae el KCl. Este yacimiento contiene al menos 100 millones de toneladas de KCl. En la preparación de sales de potasio se utiliza el KCl que se encuentra en el yacimiento de Stassfurt. Este KCl se utiliza para la preparación de sales de potasio. En la preparación de sales de potasio se utiliza el KCl que se encuentra en el yacimiento de Stassfurt. Este KCl se utiliza para la preparación de sales de potasio.

KCl, MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, NaCl, KCl

### CAPITULO SEGUNDO

- 1) - Generalidades sobre el suelo. El suelo es una mezcla heterogénea de partículas sólidas, líquidas y gaseosas, que pueden encontrarse en relaciones que obedecen a las diversas actividades químicas. Y entre las acciones inorgánicas de gran importancia se debe a las disoluciones y a los organismos vivos. Estas actividades se pueden clasificar en: elementos minerales, orgánicos y en elementos físicos. Las rocas son asociaciones minerales naturales de gran complejidad. El mineral de la corteza terrestre está representado en la corteza de la Tierra por los tipos de rocas denominadas primitivas o primitivas (feldespato, mica, cuarzo, anfibolita, etc.). Las rocas eruptivas de tipo granítico, basáltico, etc., por diversas causas, originadas y modificadas por las aguas, que las han depositado en capas estratificadas o sedimentarias.
- 2) - Mineral es un sustancia (cuarzo, turmalina, etc.) que se encuentra en estado en estado de elementos sencillos en los terrenos metamórficos de las rocas.
- 3) - Minerales solubles (calcita, apatita, etc.) que se preparan por el agua por disolución lenta y se depositan en el terreno.
- 4) - Minerales descomponibles como los feldespatos y micas, que se descomponen en sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y ácidos orgánicos de gran importancia. La turmalina y las micas contienen respectivamente B y Li en sus átomos.
- 5) - Minerales de las rocas se hacen (1) por disolución (2) por precipitación (3) por acción química, (4) por acción física, (5) por acción biológica. Los que en los suelos se encuentran se encuentran en estado de sales simples. Los que los de precipitación química y los orgánicos.

El origen de la arcilla o silicato de alúmina hidratado en los suelos se explica así: cuando la roca silícica es atacable, como sucede en los feldespatos y basaltos, se puede seguir la transformación, cuya rapidez depende de la naturaleza de las influencias químicas de oxidación y de la disolución. He aquí dos ejemplos de transformación

	Feldespatos ortosa	Caolín procedente de ortosa.		Basalto origen	Basalto alterado
Agua	0.0	13.0	Agua	4.9	16.9
Sílice	64.2	46.8	Sílice	46.1	36.0
Alúmina	18.4	37.3	Alúmina	13.2	30.5
Potasa (K <sub>2</sub> O)	17.4	2.9	Cal magnesia	14.3	9.5
			Oxido de hierro	16.6	4.3
			Diversos	4.9	2.8

Al transformarse en caolín, el feldespato ha perdido casi todo su K y una parte de su sílice, que se separa en estado gelatinoso para diluirse en el agua en forma coloidal. Igualmente el basalto alterado ha disuelto sus álcalis y el oxígeno ha transformado su Fe peroxidado en sesquióxido.

Las plantas vivientes y muchos animales pequeños pueden desempeñar también un papel activo en el desmoronamiento de las rocas.

b).- Propiedades químicas de los suelos.- Los suelos son asiento de cierto número de reacciones químicas y biológicas que sin cesar los modifican en su composición.- Estos fenómenos físicoquímicos y biológicos son muy variables, dependiendo en gran parte de la naturaleza y constitución del terreno.

Independientemente de los fenómenos geológicos actuales debidos a la acción mecánica y química del agua y a las influencias meteóricas, los detritus de rocas sufren un ataque lento que tiene por efecto separar sus difenores constituyentes mineralógicos.

La mayoría de las rocas feldespáticas se descomponen por las llamadas reacciones de cambio.- Los silicatos de K, Na, Mg, Al o Fe, son atacados por el CO<sub>2</sub> atmosférico que forma carbonatos solubles capaces de ser transportados por los líquidos o jugos del suelo.- El silicato de Al resiste, pero se hidrata y da arcillas; el de Fe se oxida y una parte de la sílice libre se solubiliza.

Las rocas calcáreas pueden disolverse también por el mismo mecanismo formándose los bicarbonatos (solubles).- Las soluciones calcáreas reaccionan a su vez sobre la arcilla, a la que coagulan (Schloesing).- La cal disuelta hace a la potasa y a la sílice susceptibles de ser disueltas, substituyendo así a la primera en los silicatos.

El estado de finura y estructura de los granos térreos es un factor de gran importancia en la acción solubilizante del agua.- Las siguientes cifras dan una idea de la composición más frecuente de los jugos del suelo: en 1000 g. de agua se encuentran

Potasa	de 0 a 3 mg.
Sosa	12 a 45 mg.
Cal	33 a 185 mg.

El origen de la acción o efecto de algunas sustancias en los suelos es estudiado cuando se trata de las sales, como sucede en los fertilizantes y pesticidas. En este caso la transformación, cuya rapidez depende de la naturaleza de las sustancias, depende de la oxidación y de la reducción. No debe confundirse la transformación con la oxidación.

Suelo fértil		Suelo pobre		Suelo ácido	
Elemento	Porcentaje	Elemento	Porcentaje	Elemento	Porcentaje
Nitrógeno	0.2	Nitrógeno	0.1	Nitrógeno	0.1
Fósforo	0.05	Fósforo	0.02	Fósforo	0.02
Potasio	0.1	Potasio	0.05	Potasio	0.05
Calcio	0.5	Calcio	0.2	Calcio	0.2
Magnesio	0.1	Magnesio	0.05	Magnesio	0.05
Sulfuro	0.01	Sulfuro	0.005	Sulfuro	0.005
Cloro	0.01	Cloro	0.005	Cloro	0.005
Oxígeno	15.0	Oxígeno	15.0	Oxígeno	15.0
Hidrógeno	1.0	Hidrógeno	1.0	Hidrógeno	1.0

Al transformarse en calcio, el fósforo se pierde casi todo en K y una parte de su acción, que se repite en estado gaseoso para disminuir en el suelo en forma de anhídrido. El fósforo se transforma en anhídrido fosfórico y al oxidarse se transforma en ácido fosfórico.

Las plantas vivientes y muertas en las zonas de las rocas, especialmente en el desmenuamiento de las rocas.

b) - Transformación química de los suelos - Los suelos son sistemas de carácter físico-químico y biológico que al crear los microorganismos en su composición. Entre los factores físico-químicos y biológicos son muy variables de acuerdo a la gran parte de la naturaleza y constitución del terreno.

Independientemente de los factores geológicos actúan también a la acción química y física del agua y a las influencias meteorológicas. Los cambios de temperatura y humedad en el suelo que tiene por efecto regular las diferencias químicas y físicas.

La mayoría de las rocas se descomponen por las lluvias y la acción de los gases. Los ácidos de K, Na, Mg, Al o Fe, son absorbidos por el suelo y forman compuestos solubles capaces de ser transportados por las lluvias. El ácido de Al resiste, pero se hidrata y se oxida y se transforma en óxido de Al. El ácido de la sílice libre es soluble.

Las rocas calcáreas pueden disolverse también por el mismo mecanismo formando los carbonatos (calcios). Las soluciones calcáreas reaccionan con las rocas silíceas, a la que se llama "ácido silíceo". La reacción entre el ácido silíceo y las rocas calcáreas produce el ácido silíceo, substituyendo así a la primera de las silíceas.

El estado de la naturaleza y estructura de los suelos fértil es un factor de gran importancia en la acción biológica del agua. Las siguientes cifras dan una idea de la composición más frecuente de los suelos del mundo en 1000 g. de agua se encuentran:

Carbono	35 a 185 mg.
Nitrógeno	12 a 45 mg.
Fósforo	3 a 10 mg.

Magnesia	de	3	a	35	mg.
Oxidos de					
Fe y de Al		1		18	mg.
Silice		6		25	mg.
Ac. fósforo		0		2	mg.
Ac. nítrico		27		165	mg.
Amoniaco		0.1		0.3	mg.
Cloruros y sulfatos					Variable.

La influencia de los abonos en la concentración de los jugos del suelo es muy notable.

c).- El K en los suelos.- Por lo asentado al final del primer Capítulo se desprende que todos los vegetales contienen gran cantidad de sales de K, por lo que es necesario que los terrenos en los cuales ellos crecen, contengan cantidades adecuadas de K bajo una forma asimiliable para su desarrollo.

Quando el K en forma de sales fertilizantes, estiércoles o residuos orgánicos vegetales se aplica a los suelos, casi siempre se disuelve al poco tiempo y entra a formar parte de la reserva líquida alimenticia del suelo.- En este estado, parte puede ser absorbido por las plantas durante su crecimiento y en caso de lluvias fuertes, puede perderse una pequeña cantidad de él por lixiviación. Sin embargo, casi siempre la mayor parte es fijada bajo la forma substituíble, debido a las reacciones de cambio; mientras se encuentre en ese estado es utilizable fácilmente por las plantas, ya que, de un modo rápido puede ser disuelto por la acción del  $\text{CO}_2$  exhalado por las raíces de las plantas.- Existen evidencias que demuestran conclusivamente que bajo ciertas condiciones, parte del K cambiante pasa a una forma no cambiante que difícilmente puede ser aprovechado por los vegetales.

d).- Pérdida del K por lixiviación en los suelos.- Vorlcker demostró que las aguas de infiltración en los terrenos, contienen de 1.7 - 5.4 partes por millón de K.- Dyer experimentó que de la  $\text{K}_2\text{O}$  aplicada durante 50 años a los suelos y no removida por los cultivos, más o menos el 50 % se encontraba a los primeros 25 cm. de profundidad, casi toda soluble en ácido cítrico al 1 %.- Otras cantidades de la  $\text{K}_2\text{O}$  aplicada, también soluble en el ácido cítrico de la misma concentración se encontró en los segundos y tercer estrato de 25 cm. c/u. Según Lyon y Bizzell en sus experiencias con el lisímetro demostraron que la pérdida anual por lixiviación en los suelos cultivados es de más o menos 75 K. de  $\text{K}_2\text{O}$  por hectárea. El que esta cifra sea mayor que la de los reportes de otros investigadores puede ser explicado, al menos parcialmente, por el hecho de que en esta experiencia, el agua que debía haber sido corriente superficial, fue inhibida causando esto que un gran % de la lluvia (más o menos 60 %) apareciera como agua percolada. En contraste Hendrick y Welch reportan la pérdida anual aproximadamente de 10 k. por hectárea. Según Fraps, únicamente pequeñas cantidades de  $\text{K}_2\text{O}$  aparecen en los lixiviados de casi todos los suelos aun después de hacer fuertes aplicaciones de fertilizantes potásicos.

Así pues, puede concluirse tomando como base los datos anteriores que la pérdida de  $\text{K}_2\text{O}$  por lixiviación bajo casi todas las condiciones de cultivo, no excede de 10 - 15 K. por hectárea anualmente.- Cuando la tierra está labrada con un cultivo perenne como la alfalfa, la pérdida es sumamente baja.- Únicamente en el caso de suelos arenosos muy abonados con fertilizantes potásicos hay peligro de una considerable pérdida por lixiviación.

Variable	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Amoníaco	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Cloruro y	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Ac. nítrico	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Ac. fósfórico	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Silicio	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Fe y Mn	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Oxígeno	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Variable	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

La influencia de los factores en la concentración de los jugos del suelo es muy notable.

c) - El K en los suelos - Por lo referente al final del primer capítulo se debe tener en cuenta que los terrenos en los cuales ellos crecen, contienen cantidades sucesivas de K bajo una forma asimilable para su desarrollo.

Cuando el K en forma de sales fertilizantes, está presente en los suelos, las plantas se benefician de ellas a los efectos, casi siempre de disminuir el peso fresco y el contenido de la parte de la reserva líquida alimenticia del suelo. En este estado, puede ser absorbido por las plantas durante su crecimiento y en caso de lluvias fuertes, puede perderse una pequeña cantidad de él por lixiviación. Sin embargo, casi siempre la mayor parte es fijada bajo la forma asimilable, debido a las relaciones de cambio mientras se encuentran en ese estado es utilizable. El elemento principal que de un modo rápido puede ser fijado por la acción del CO<sub>2</sub> atmosférico por las raíces de las plantas. También evidencias que demuestran conclusiones de que bajo ciertas condiciones, parte del K disponible pasa a una forma no asimilable que difícilmente puede ser aprovechada por las plantas.

d) - Pérdida del K por lixiviación en los suelos - Voncken demostró que las causas de lixiviación en los terrenos, contienen de 1.7 a 2.4 partes por millón de K. Por experimento que se le K<sub>2</sub>O aplicada durante 50 años a los suelos y no toma vida por los cultivos, más o menos el 50 % se encontraba a los primeros 25 cm de profundidad, casi toda soluble en agua caliente. En el caso de la K<sub>2</sub>O aplicada, también soluble en el líquido de la misma concentración se encuentra en los segundos y tercer estratos de 25 cm. Según Lox y Garsell en sus experimentos con el tratamiento demostraron que la pérdida anual por lixiviación en los suelos cultivados es de más o menos 15 K de K<sub>2</sub>O por hectárea. El que esta cifra sea mayor que la de los reportes de otros investigadores puede ser explicada al menos parcialmente, por el hecho de que en esta experiencia, el agua que debía haber sido corriente superficial, fue inhibida causando esto que un gran % de la lluvia (más o menos 60 %) se evaporara como agua percolada. En contraste Hendrick y Welch reportan que la pérdida anual aproximadamente de 10 K por hectárea. Según Trapp, únicamente pequeñas cantidades de K<sub>2</sub>O aparecen en los lixiviados de casi todos los suelos después de hacer fuertes aplicaciones de fertilizantes potásicos.

Así pues, puede concluirse tomando como base los datos anteriores que la pérdida de K<sub>2</sub>O por lixiviación bajo casi todas las condiciones de cultivo, no excede de 10 a 15 K por hectárea anualmente. Como se ha visto esta pérdida con un cultivo de cereales como la alfalfa, la pérdida es sumamente baja. Únicamente en el caso de suelos arenosos muy esponjosos con fertilizantes potásicos hay peligro de una notable pérdida por lixiviación.

e).- Fácil aprovechamiento del K cambiabile.- Como una cubierta en la superficie de las partículas de los suelos, en cantidades variables, según la calidad del terreno, se encuentra un material que tiene propiedades de cambio.- Físicamente este material es un coloide; químicamente puede ser orgánico ( en este caso parece ser derivado de la lignina), o inorgánico, en cuyo caso es un silicado de Al secundario derivado del intemperismo de ciertos minerales silicosos primarios.- El Al puede ser parcial o totalmente reemplazado por el Fe.- Las propiedades de cambio de este material son análogas a las de algunas zeolitas naturales y también de las artificiales usadas comúnmente en los tratamientos de las aguas industriales y potables.- Bases monoácidas y diácidas y el H sustituible de los ácidos, entran en las reacciones de cambio naturales con este material.- Desde que el H ionizable de los ácidos toma la parte de la base en estas reacciones, este fenómeno debería llamarse mejor cambio de catión (Truog y Jones) y no cambio de base.

Cuando las sales de K se disuelven en los líquidos alimenticios del suelo, el K inmediatamente tiende a llegar a un equilibrio con los otros cationes cambiabiles, por su gran actividad química y poder de desalojamiento, una parte es fijada por el material de cambio del terreno.- El hecho de que el K que se añade a los suelos en forma de sales solubles casi siempre sufre una pérdida muy pequeña por lixiviación, es una muy buena evidencia del poder de desplazamiento del K en el material de cambio.

Aún cuando el K es retenido tenazmente como una base de cambio, todavía es aprovechable de un modo fácil por las plantas.- Los pelos radicales de las plantas están en contacto íntimo con cantidades considerables de este material de cambio. Esto es, de cierto modo, un sistema cerrado parcialmente, y así, el CO<sub>2</sub> que es exhalado en el ciclo por los pelos de las raíces, no escapa fácilmente y tiende a formar una solución saturada o sobresaturada.- El H del ácido carbónico formado efectúa un cambio con el K del material de cambio, de manera que pasa en solución bajo la forma de carbonatos de K.- La cercanía de los pelos radicales con el material de cambio facilita la rápida absorción del K por la planta.- Esta, a su vez, hace posible la continuidad del proceso de cambio.- El K es retenido de esta manera por el material de cambio, tenazmente para evitar así la pérdida por lixiviación, pero no tan tenazmente que pueda impedir su utilización por las plantas.

f).- Fijación del K en forma no cambiabile.- Volk encontró que cuando una mezcla de tierra y agua conteniendo una sal soluble de K se evapora a sequedad a temperatura ambiente, parte del K se fijaba en una forma difícilmente aprovechable.- Haciendo tratamientos alternados de humedecido y secado a 70 grados C se provoca la fijación de gran cantidad de K en forma no aprovechable por las plantas.- Si, los suelos que contienen estas sales se mantienen siempre húmedos la fijación es sumamente lenta.- La parte coloidal del suelo fija mucho más K que las otras porciones; este dato indica que el K no sólo es retenido mecánicamente sino que entra en reacción química con el coloide.- Lixiviaciones previas del suelo con HCl N/1 disminuye la fijación; si el tratamiento se hace con carbonato de Na N/1, la fijación se incrementa notablemente.- Mezclas sintéticas de alúmina gel, sílice gel, hidróxido de Ca y arena, sometidas a esta experiencia, no fijaron el K.

La reacción que se supone ocurre por la acción de los silicatos naturales sobre el K en los suelos, es la formación de muscovita.- La capacidad fijativa de diversos minerales y materiales fue probada experimentalmente y se encontró que la bentonita es la que fijaba la mayor cantidad de K.- Las tablas a continuación, realizadas por las experiencias de Truog y Jones dan una idea bastante clara de la fijación del K en los suelos, en forma no aprovechable por las plantas.

2) - Efecto aprovechamiento del K cambiante - Como una muestra en la actualidad de las partículas de los suelos, en cantidades variables, según la cantidad del terreno, se encuentra un material que tiene propiedades de cambio. El tratamiento de este material es un colado; únicamente puede ser orgánico (en este caso, se trata de un derivado de la lignina) o inorgánico, en cuyo caso es un derivado de la resaca. El grado de derivado del tratamiento de ciertos minerales silíceos primarios, el grado de derivado a totalmente reemplazado por el Fe. Las propiedades de cambio de este material son análogas a las de algunas resacas naturales y también de las resacas naturales en los tratamientos de las aguas industriales y domésticas. - En las monedas y billetes y el H sustituido de los ácidos, entra en las reacciones de cambio naturales con este material. Desde que el H sustituido de los ácidos forma parte de la fase en estas reacciones, este fenómeno debería llamarse fenómeno de cambio (Troy y Jones) y no cambio de fase.

Cuando las sales de K se disuelven en las ligeros alimentaciones del suelo, el inmediatamente tiende a ligar a un equilibrio con las otras cationes cambiadas por el gran actividad química y poder de desajustamiento, una parte es ligada por el material de cambio del terreno. El hecho de que el K que se añade a los suelos en forma de sales solubles casi siempre sigue una pérdida muy pequeña por lixiviación, es una muy buena evidencia del poder de desajustamiento del K en el material de cambio.

Aun cuando el K es retenido generalmente como una fase de cambio, todavía es una vez más de un modo fácil por las plantas. - Los gases volátiles de las plantas son en contacto íntimo con cantidades considerables de este material de cambio. Esto es, de cierto modo, un sistema cerrado parcialmente, y así, el CO<sub>2</sub> que se exhala en el ciclo por las plantas de las raíces, no escapa fácilmente y tiende a formar una solución estroada o saturada. - El H del ácido carbónico formado durante un tiempo con el K del material de cambio, de manera que sea en solución bajo la forma de carbonatos de K. - La cantidad de las partes radicales con el material de cambio indica la forma específica del K por la planta. - Así, a su vez, más tarde la cantidad del proceso de cambio. - El K es retenido de esta manera por el material de cambio, lentamente para evitar su pérdida por lixiviación, pero no tan lentamente que pueda impedir su utilización por las plantas.

3) - Eficiencia del K en forma de cambio - Veik encontró que cuando las sales de K se agregan a un suelo, una cantidad de K se evapora o se queda a largo tiempo adsorbida, parte del K se fija en una forma difícilmente aprovechable. - El grado de fijación alterada de humedad y sección a 70 grados C se procesa la fijación de gran cantidad de K en forma de aprovechable por las plantas. - Si los suelos que contienen estas sales se mantienen siempre húmedos la fijación es sumamente lenta. - La parte coloidal del suelo que sufre más K que las otras porciones, esta parte indica que el K no sólo es retenido mecánicamente sino que entra en reacción química con el colado. - Lixiviaciones previas del suelo con HCl NH<sub>4</sub> destruye la fijación; al el tratamiento se hace con carbonato de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la fijación es invariablemente. - Las sales sintéticas de alúmina, silice, alúmina, sílice, sílice de Ca y las demás, sometidas a esta experiencia, no fijaron el K.

La reacción que se supone ocurre por la acción de los silicatos naturales entre el K en los suelos, en la formación de macovite. - La capacidad fijativa de los minerales y materiales los probada experimentalmente y se encontró que la cantidad es la que fijaba la mayor cantidad de K. - Las sales a continuación, realizadas por las experiencias de Troy y Jones dan una idea bastante clara de la fijación del K en los suelos; en forma de aprovechable por las plantas.

FIJACION DE K<sub>2</sub>O POR DIVERSOS MINERALES.

Mineral.	Tratamiento.	a	b	c	d	e
Bentonita natural polvo	10 mg K <sub>2</sub> O añadidos por g. de muestra (como KCl) humedecido y secado a 80 grados C, 20 veces.	124	14.8	6990	110.0	14.0
Bentonita natural polvo	Capacidad de cambio saturada con K; humedecido y secado a 80 grados 20 veces	124	33.9	15967	91.0	33.0
Bentonita natural polvo	Capacidad de cambio saturada con K; secada a 110 grados C por 75 h	124	27.0	12690	96.0	28.0
Bentonita polvo fino	Capacidad de cambio saturada con K; secada y humedecida a 80 grados 20 veces	131	49.4	23218	80.0	51.7
Natronita polvo fino	Capacidad de cambio saturada con K; secada a 145 grados C durante 10 h.	115	31.5	14850	81.0	34.0
Bentonita natural polvo	Capacidad de cambio saturada con K; secada a 145 grados C durante 48 h.	124	30.8	14476	....	Indet
Bentonita natural polvo	Secado a 300 grados durante 7 h. (Capacidad de cambio saturada con K).	124	30.3	14241	....	Indet.

a).- Capacidad de cambio original en miliequivalentes.

b).- K<sub>2</sub>O fijado en miliequivalentes base 100 g.

c).- Idem tomado en partes por millón.

d).- Capacidad de cambio después de fijar el K<sub>2</sub>O dado en miliequivalentes.

e).- Reducción de la capacidad de cambio después de fijar el K<sub>2</sub>O en miliequivalentes

FIJACION DEL K<sub>2</sub>O POR LOS SUELOS.

Tipo.	Cap. de cambio original en M.E.	K <sub>2</sub> O fijado.		Reducción de la cap. de cambio M.E.
		M.E.	P.p.m.	
Miami (limo arcillosa)	10.0	1.5	700	1.9
	17.3	4.7	2209	4.8
Carrington (Idem)	12.1	2.7	1255	2.7
	14.3	3.4	1598	3.2
Richfield (arcilloso)	20.8	4.0	1880	3.8
	30.0	5.0	2350	5.1

Tartamiento: los suelos fueron privados de materia orgánica, saturados con K humedecidos y secados 20 veces a 80 grados C.

RELACION DE LOS POR DIFERENCIA

Clase	Porcentaje	Valor	Descripción	Detalle
134	14.8	6999	10 mg K <sub>2</sub> O añadidos por g. de muestra (como K <sub>2</sub> O) añadidos y secado a 100°C durante 20 horas.	Bentonita natural polvo
134	33.9	15887	Capacidad de cambio de iones con K; secado a 110°C durante 20 horas.	Bentonita natural polvo
134	27.0	12830	Capacidad de cambio de iones con K; secado a 110°C durante 20 horas.	Bentonita natural polvo
131	49.4	23318	Capacidad de cambio de iones con K; secado a 110°C durante 20 horas.	Bentonita polvo fino
119	31.2	14850	Capacidad de cambio de iones con K; secado a 110°C durante 20 horas.	Bentonita natural polvo
134	30.8	14477	Capacidad de cambio de iones con K; secado a 110°C durante 20 horas.	Bentonita natural polvo
134	30.3	14241	Capacidad de cambio de iones con K; secado a 110°C durante 20 horas.	Bentonita natural polvo

(1) - Reducción de la capacidad de cambio de iones con K<sub>2</sub>O en el material original en miliequivalentes por 100 g. de muestra.  
 (2) - Capacidad de cambio de iones con K<sub>2</sub>O en el material original en miliequivalentes por 100 g. de muestra.  
 (3) - Igual como en (1) pero en miliequivalentes.

RELACION DEL K<sub>2</sub>O POR LOS SODIOS

Tipo	Cap. de cambio original en m.e.	K <sub>2</sub> O fijado A.E.	K <sub>2</sub> O fijado F.p.m.	Reducción de la cap. de cambio (%)
Richfield (arcillos)	30.8	4.0	1880	3.8
Carlington (idem)	12.1	2.7	1222	2.0
Idem (limo arcillos)	10.0	1.5	700	1.5

Nota: Los valores de los coeficientes de cambio de iones con K<sub>2</sub>O en el material original y en el material tratado se refieren a los valores de cambio de iones con K<sub>2</sub>O en el material original.

FIJACION DE DIFERENTES CATIONES POR LA BENTONITA POLVO.

Tratamiento: saturación del material con los respectivos cationes, secado a 110 grados C durante 10 h.

Cación	Capacidad de cambio original en M.E.	Capacidad final M.E.	Cación fijado M.E.
Ca	124	123.5	0.5
Mg	124	118.2	5.8
Na	124	117.5	6.5
K	124	94.6	29.4

AGOTAMIENTO DEL POTASIO EN LOS SUELOS.- Según Dayer, la cantidad mínima de  $K_2O$  en un suelo fértil es de 0.01 %. La media de los suelos de cultivo es de 0.015 %.

Si se realizan cultivos sucesivos en un mismo suelo, los compuestos de K en él, se van agotando lentamente.- Los árboles agotan anualmente 1.25 K de  $K_2O$  por hectárea. Para conservar la fertilidad de un suelo, se debían añadir áeste compuestos potásicos adecuados, como fertilizantes esenciales.- Como observación importante, cabe indicar que la presencia de compuestos potásicos en las plantas y el hecho de que éstas no puedan desarrollarse sin los referidos compuestos de K, tiene conexión con las propiedades radioactivas de este elemento ya indicadas al señalar los isótopos ( von Havesy 1928).

-----

C A P I T U L O   T E R C E R O .

EL K. EN LOS FERTILIZANTES.- El K es uno de los 14 elementos esenciales para el crecimiento de las plantas.- Estas pueden obtener H, O, C y hasta cierto punto N del agua y del aire atmosférico; los otros elementos restantes les deben ser proporcionados por el suelo.- Algunos de ellos son necesarios sólo en pequeñas cantidades, y casi siempre están presentes en el terreno, en cantidades suficientes para el crecimiento normal de las plantas.

El N, el P y el K son los tres elementos que más comúnmente existen en cantidades suficientes para producir cultivos óptimos, y por consiguiente son los elementos que se añaden al suelo en los fertilizantes comerciales. Aunque ninguno de los 14 elementos puede considerarse verdaderamente el más esencial, el cultivo constante de los suelos va agotando algunos de ellos con mayor rapidez que otros. El K es uno de los elementos que se separan de este modo, lo cual lo demuestra claramente el hecho de ser el principal constituyente de las cenizas de las plantas.

Usualmente se habla del contenido de K en los fertilizantes expresándolo en  $K_2O$ , al cual se le llama potasa, indicando con él todas las formas ponderables en las cuales el elemento K se emplea en la agricultura.

Tratamiento: ... en un suelo fértil es de 0.01 % la media de los suelos de cultivo de maíz...

Cantidad de calcio original en %	Cantidad de calcio en %	Cantidad de calcio en %
1.20	1.25	1.20
1.10	1.15	1.10
1.00	1.05	1.00
0.90	0.95	0.90
0.80	0.85	0.80
0.70	0.75	0.70
0.60	0.65	0.60
0.50	0.55	0.50
0.40	0.45	0.40
0.30	0.35	0.30
0.20	0.25	0.20
0.10	0.15	0.10
0.05	0.05	0.05

AGRI-CULTIVO DEL MAÍZ EN LOS SUELOS - Según Dayer, la cantidad máxima de N en un suelo fértil es de 0.01 % la media de los suelos de cultivo de maíz...

Si se realizan cultivos sucesivos en un mismo suelo, los nutrientes de N, P y K van siendo lentamente... los árboles se van agotando... la fertilidad de un suelo, se debe a su estructura... como fertilizantes naturales... este indica que la presencia de compuestos orgánicos en las plantas y el suelo... que estos no pueden ser utilizados sin los referidos compuestos de N, P y K... con los nutrientes resultantes de este elemento ya indicados al principio...

CAPITULO TERCIERO

EL NITRÓGENO EN LOS FERTILIZANTES - El N es uno de los 14 elementos esenciales... el crecimiento de las plantas... entre pueden obtener N, O, C y hasta otros... N del agua y del aire atmosférico; los otros elementos restantes los toma... proporcionados por el suelo - Riqueza de sales son necesarias solo en algunas... sales, y casi siempre están presentes en el terreno, en cantidades suficientes... El crecimiento normal de las plantas...

El N, el P y el K son los tres elementos que más comúnmente existen en cantidad... las suficientes para producir cultivos óptimos, y son suministrados con los elementos... que se añaden al suelo en los fertilizantes comerciales. Aunque algunos de los 14... elementos pueda considerarse verdaderamente el más esencial, el nitrógeno... los suelos se agotando algunos de ellos con mayor rapidez que otros. El N es uno de... los elementos que se agotan de este modo, lo cual se demuestra al observar el... de los principales constituyentes de las plantas...

Usualmente se habla del contenido de N en los fertilizantes... el N es el elemento más importante... los suelos de elementos N, P y K...

Las principales fuentes de  $K_2O$  empleadas como fertilizantes son:

- a).- Minerales de Stassfurt, California (E.U.A.), Alsacia, Kalusz, Chile, y otros. ( 60-70 % de  $K_2O$ ).
- b).- Cenizas de madera. (60-70 %).
- c).- Aguas residuales de los lavados de la lana (Sólidos, 50-60 %).
- d).- Cenizas de los residuos de las fábricas de azúcar de remolacha (40-50%).
- e).- Salitres naturales (Oaxaca, Bengala, 60-70 %).
- f).- Sub productos de las salinas marinas (marismas, 40-50%).
- g).- Cenizas de algas y varecs. (6-12 %).
- h).- Cenizas de los altos hornos (10-14 %).
- i).- Residuos de los rastros (3-6 %).
- j).- Residuos de pescados ( 2-8 %).
- k).- Polvos de las fábricas de cemento (10-14 %).
- l).- Guanos (1-3 %).
- m).- Estiércoles de animales y deyecciones humanas (2-6 %).

Como fertilizantes, se emplean algunas sales naturales importantes de K, entre las cuales pueden citarse : la kainita con 36 % de  $K_2SO_4$ ; la carnalita con 18-22 % de  $K_2O$ ; la kieserita con 4-8 % de KCl; la sal dura formada por Silvinita, sal gema y kieserita, con 12-15 % de  $K_2O$ , la Silvinita que es una Kainita con más de 15 % de  $K_2O$ ; la Alunita con 10-12 % de  $K_2O$ ; silicatos feldespáticos de 8-10 % de  $K_2O$ .- Entre las diversas sales potásicas industriales, empleadas también con el mismo fin, deben citarse al  $K_2CO_3$  , al KCl, al  $K_2SO_4$  , al  $KNO_3$  .

#### C A P I T U L O   C U A R T O .

METABOLISMO DEL POTASIO.- a).- Sobre los animales.- Los elementos que jamás faltan en el organismo son : C, H, N, O, S, P, Ca, Mg, Na, K y Cl. No es cierto que pueda haber vida propiamente dicha faltando algunos de estos elementos: las investigaciones de Lockemann, confirmadas por Braun y Kondo sobre el desarrollo de un microfito, el bacilo de Koch, han demostrado que el Ca y el Na no son indispensables a estos gérmenes para la edificación y mantenimiento de su protoplasma; pero para los animales, esta plenamente comprobada la presencia constante y necesaria de todos los elementos antes citados.

Los metales alcalinos (Na y K) tienen grande importancia en la reserva alcalina. Es válida la ley de que las células contienen preferentemente K y los líquidos orgánicos Na. La necesidad de cada una de las sales en el organismo depende de la cantidad que de administra de las otras; así, la necesidad de Na depende hasta cierto punto del aporte de K.

Las sales de Na y de K penetran en abundancia al organismo con los alimentos y las bebidas, absorbiéndose a nivel del intestino delgado; la dieta vegetariana, por ser más ricos en K los vegetales, aporta más K que la dieta animal.- Se eliminan por el riñón, así como por varias secreciones intestinales, pero esta segunda vía de eliminación implica una reabsorción.- El K se elimina también por las heces (con los fosfatos), y el Na por la orina como NaCl y también abundantemente por el sudor bajo la misma forma.

Algunas especies animales, principalmente el hombre, después el caballo, el buey y el ciervo, recurren a una aportación suplementaria de NaCl además del contenido en

- Las principales fuentes de los nutrientes como fertilizantes son:
- a) - Líquidos de Sulfato, Cloruro (U.S.A.), Alcapur, Kalium, Orina y otros. (50-70 % de K<sub>2</sub>O).
  - b) - Cenizas de madera. (50-70 %).
  - c) - Aguas residuales de las lavadoras de la lana (50-60 %).
  - d) - Cenizas de los residuos de las fábricas de sosa de remolacha (40-50 %).
  - e) - Sales minerales (Oracas, Bengala, 60-70 %).
  - f) - Sub-productos de las salinas mineras (marisma, 40-50 %).
  - g) - Cenizas de algas y vareces. (6-12 %).
  - h) - Cenizas de los filos hornos (10-12 %).
  - i) - Residuos de los pastos (3-6 %).
  - j) - Residuos de pescados (2-8 %).
  - k) - Polvos de las fábricas de cemento (10-14 %).
  - l) - Guano (1-3 %).
  - m) - Fertilizantes de animales y desechos humanos (2-6 %).

Como fertilizantes, se emplean algunas sales naturales importantes de K, entre las cuales pueden citarse: la kainita con 36 % de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; la sylvinita con 18-22 % de K<sub>2</sub>O; la kieserita con 4-8 % de KCl; la sal que forma por silvinita, sal magra y kieserita, con 12-15 % de K<sub>2</sub>O, la silvinita que es una kainita con más de 12 % de K<sub>2</sub>O; la alunita con 10-12 % de K<sub>2</sub>O; salitros telabastados de 8-10 % de K<sub>2</sub>O. Entre las diversas sales potásicas industriales, empleadas también con el mismo fin, deben citarse al K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, al KCl, al K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, al KNO<sub>3</sub>.

C A P I T U L O C U A R T O

METABOLISMO DEL POTASIO - a) - Sobre los animales - Los elementos que forman parte en el organismo son: C, H, N, O, P, S, Ca, Mg, K y Cl. No es cierto que pueda haber vida propiamente dicha faltando algunos de estos elementos; las lavadoras de Lockemann, contrariadas por Gwynn y Lande sobre el desarrollo de un ratón feto, el bocio de Koch, han demostrado que el Ca y el Na no son indispensables a estos organismos para la edificación y mantenimiento de su protoplasma; pero para los animales, esta hipótesis comprobada la presencia constante y necesaria de todos los elementos antes citados.

Los metales alcalinos (Na y K) tienen grande importancia en la reserva alcalina. He visto la ley de que las células contienen preferentemente K y los líquidos orgánicos Na. La necesidad de cada uno de las sales en el organismo depende de la cantidad que se administra de las otras; así, la necesidad de Na depende hasta cierto punto de la oferta de K.

Las sales de Na y de K penetran en abundancia el organismo con los alimentos; las bebidas, especialmente a nivel del intestino delgado; la dieta vegetariana, por ser más rica en K los vegetales, aporta más K que la dieta animal. - Se eliminan por el riñón, así como por varias secciones intestinales, pero esta excreción es de naturaleza impura una resaca. - El K se elimina también por la piel (con los líquidos) y el Na por la orina con NaCl y también, abundantemente por el sudor con la misma forma.

Algunas especies animales, principalmente el hombre, después de haberse alimentado con una gran cantidad de NaCl, excretan el exceso en

la dieta normal; Bunge cree atribuir esta necesidad de NaCl a un exceso de K de ciertas dietas de vegetales, haciendo notar que al sobrepasar un cierto límite el K arrastra consigo por el emunctorio renal una gran parte de NaCl.- En contraste con la creencia de Bunge está el hecho de que hay gran número de animales con dieta vegetal que introducen mucho K a su organismo y sin embargo no sienten el hambre de NaCl como el hombre y los animales mencionados.- Las frutas y verduras son alimentos alcalinizantes ya que son ricos en K, Ca, Na o Mg unidos a ácidos orgánicos rápidamente combustibles.

Las plantas sirven de alimentos a los animales, y el suero sanguíneo de todos los animales contiene 0.222 % de K, y 0.320 % de Na.- En la leche de los carnívoros el K y el Na se encuentran aproximadamente en cantidad equivalente; en la de los herbívoros y humanos, predomina el K en cantidad de 3.5 a 1.

El contenido del K en el plasma y suero humano normal, es de 16 a 22 mg. en 100 c.c. En el plasma hay aproximadamente la 1/12 parte de K comparado con el Na; en los tejidos la relación está en favor del K, por ejemplo, en los corpúsculos rojos de la sangre en 100 g. hay aproximadamente 300 mg. de K, y más o menos 48 mg. de Na, y en general el protoplasma de todas las células del cuerpo contienen más K que Na, de esto se puede concluir que el K se encuentra siempre en unión de substancias orgánicas (proteínas), mientras que el Na está en unión de substancias inorgánicas.- El K tiene influencia muy favorable en oxidaciones extracelulares.- Es necesario para la existencia de todos los seres vivos y el Na no puede tomar su lugar.- El K absorbido y el eliminado, están siempre en equilibrio. La orina contiene por día aproximadamente 2.5 g de K en el adulto normal; esta pérdida es compensada por pequeñas cantidades de K con la ingestión de la sal, vegetales y carne.- Se ha demostrado por la experimentación que cuando el K se añade a una dieta en cantidades considerables ( 0.2 g. por día en forma de citrato o cloruro ) se elimina inmediatamente sin que ocurra el almacenamiento, produciendo pérdidas de Na y K.

La cantidad de K mínima requerida para el crecimiento de los niños y la salud de los adultos no ha sido determinada.- No es fácil que con la dieta actual ocurra una necesidad de K como acontece en las plantas y en los animales.- Aún sin la adición de sales de K especiales en la dieta, diariamente se eliminan más de 2 g. de K para mantener al organismo en equilibrio.

b),- EN LOS VEGETALES.- El K tiene tres acciones bien marcadas y determinadas ( Sir John Russell ) en el crecimiento de las plantas: a).- catalizador en la producción de azúcares y almidones; b),- vigoriza y hace más resistente la paja de los cereales y en general de las plantas pertenecientes a la familia de las Gramíneas; c).- hace más resistentes en general a las plantas a las condiciones adversas de suelo, clima y enfermedades.

Para dar una idea del metabolismo del K en las plantas tomaremos como ejemplo el tabaco.- Los Agrónomos consideran al K como el constituyente esencial más importante de los abonos mezclados para el tabaco por su efecto en la hoja curada; esta opinión está basada en experiencias que se han hecho en las cuales se han establecido diferencias para cultivos con abonos deficientes ya sea en N, K o P.- La cosecha es pequeña pero las hojas son de buena calidad cuando los omitidos son en N o en P; pero la cosecha carece de valor comercial cuando el K es el faltante.-

Cuando las hojas del tabaco son anchas, de un color verde oscuro, tienen cuerpo y son lisas, ligeramente convexas entre las nervaduras, es indicio de que la cantidad de K<sub>2</sub>O es adecuada para el cultivo; cuando las hojas se enrollan hacia abajo y tienen un color bronceado, el K<sub>2</sub>O es deficiente.- Si la deficiencia es pequeña, la hoja pre-

En este punto, surge una duda: ¿cómo se puede explicar el hecho de que las plantas que crecen en suelos con un exceso de K de origen natural, producen frutos con un contenido de K más elevado que las que crecen en suelos con un contenido de K normal? La respuesta a esta pregunta se encuentra en el hecho de que las plantas que crecen en suelos con un exceso de K, tienen un mayor número de células de reserva en los frutos, lo que resulta en un mayor contenido de K. Este hecho se puede explicar también en términos de la actividad de los iones de K en el metabolismo de las plantas.

Las plantas sirven de alimento a los animales, y el suero sanguíneo de todos los animales contiene 0.22% de K, y 0.32% de Na. En la leche de los carnívoros el K y el Na se encuentran aproximadamente en cantidades equivalentes; en la de los herbívoros y humanos, predomina el K en cantidad de 3.5 a 1.

El contenido del K en el plasma y suero humano normal, es de 10 a 22 mg. en 100 cc. En el plasma hay aproximadamente la 1/12 parte de K comparado con el Na; en los tejidos la relación está en favor del K, por ejemplo, en las células de la corteza de la glándula suprarrenal, hay aproximadamente 300 mg. de K, y tan o menos 48 mg. de Na, y en general el protoplasma de todas las células del cuerpo contiene más K que Na. Se sabe que el K se encuentra siempre en unión de sustancias orgánicas (proteínas), mientras que el Na está en unión de sustancias inorgánicas. El K tiene una influencia muy favorable en las funciones extracelulares. Es necesario para la existencia de todos los seres vivos y el Na no puede tomar su lugar. El K es necesario y el Na es necesario en equilibrio. La otra cuestión por resolver es el equilibrio de los iones de K y Na en el organismo. Este equilibrio se mantiene por medio de la pérdida de K en la orina, la sudoración y la excreción en la leche y en la saliva. Se ha demostrado por la experiencia que cuando el K se añade a una dieta en cantidades considerables (0.2% a 0.5%) se elimina inmediatamente sin que ocurra el almacenamiento, produciendo pérdidas de Na y K.

La cantidad de K mínima requerida para el crecimiento de los niños y la salud de los adultos no ha sido determinada. No es fácil, que con la dieta actual ocurre una necesidad de K como acontece en las plantas y en los animales. Aunque en la dieta de las sales de K especiales en la dieta, diariamente se eliminan más de 2 g. de K para mantener el organismo en equilibrio.

(b) - EN LOS VEGETALES. - El K tiene tres acciones bien marcadas y determinadas: (a) - catalizador en el crecimiento de las plantas; (b) - vigoriza y hace más resistente la parte aérea de las plantas y hace más resistente la parte subterránea; (c) - hace más resistentes en general a las plantas a las condiciones adversas de los climas y enfermedades.

Para dar una idea del metabolismo del K en las plantas tomaremos como ejemplo el tabaco. Los Agrobacterium consideran al K como el constituyente esencial más importante de los ejemplares para el tabaco por su efecto en la hoja curada. Esta opinión está basada en experiencias que se han hecho en las cuales se han establecido diferencias para cultivos con ejemplares deficientes ya sea en N, K o P. La cosecha es pequeña pero las hojas son de buena calidad cuando los ejemplares son en N o P; pero la cosecha carece de valor comercial cuando el K es el deficiente.

Cuando las hojas del tabaco son anchas, de un color verde oscuro, tienen nervios y son lisas, típicamente convulsas entre las nervaduras, es indicio de que la cantidad de K es adecuada para el cultivo; cuando las hojas se enrollan hacia abajo y tienen un color bronceado, el K es deficiente. La deficiencia es grave, la hoja que

venta minúsculas manchas cerca de las orillas; si es excesiva aparecen manchas (entre las nervaduras) que con el tiempo toman un color café oscuro y se secan sus centros.- Las manchas crecen, formando al juntarse una zona muerta.- En algunos casos estas zonas se separan de la hoja dejándola desgarrada.- Las hojas de un cultivo deficiente en  $K_2O$  no se maduran, sino que se echan a perder más cuanto más tiempo están en la planta.- Al ser curadas estas hojas resultan delgadas, opacas y sin cuerpo.

Mc Murthrey (1933) estudió esta deficiencia en el tabaco cultivado en soluciones nutritivas a las cuales no se les añadió K y encontró los mismos síntomas que en las plantas de tabaco cultivadas en campo.

Las hojas inferiores son las primeras afectadas y la de los retoños tienden a quedar normales.- Cuando estas mismas plantas se trasladaban a soluciones que contenían K, la planta comenzaba a crecer normalmente y las hojas recobraban su lozanía con excepción de las áreas atacadas que quedaban muertas.

La importancia del K en la producción de hidratos de carbono ha sido demostrada por diversos autores entre ellos principalmente Stoklasa y Loew.- Estos autores opinan que además que en la acción fotosintética, el K tiene un efecto que no ha sido bien estudiado y es el aumento de la producción de carbohidratos debido tal vez a la presencia del K 41.- (Algunas plantas, por ejemplo la patata, muestra una selectividad del K 41 pues su contenido aumenta de 0.03 % hasta 6.96 % durante su vida). Stoklasa encontró efectos parecidos a los del K en la producción de carbohidratos usando emanaciones de radio.

Cantidad de K presente en algunos productos vegetales y animales, dados en  $K_2O$  (partes por millón).

Sangre	900	Pan	de 900 a	2000
Carne de buey medio grasa	8920	Pastas alimenticias		4400
Carne de buey medio magra	5 070	Potatas		6660
Carne de ternera medio grasa	3960	Apios		4050
Tocino medio graso	3930	Zanahorias		2690
Carne de gallina	5600	Coles	superior a	1500
Caviar	5080	Espinacas		8930
Salmón	3140	Garbanzos		3800
Carpa	2590	Trufas		10780
Las demás especies de pescados contienen menor proporción que los anteriores		Manzanas		610
		Peras		1580
Leche de vaca	1900	Naranjas y limones	3000 a	3800
Leche de mujer	1010	Higos secos		11610
-----	-----	-----	-----	-----

## C A P I T U L O      Q U I N T O .

NUEVO METODO PARA DOSIFICACION DE POTASIO, en pequeñas y grandes cantidades, empleando como reactivo la DIPICRILAMINA (Hexanitrodifenilamina).

En la actualidad se conocen diversos métodos para la dosificación del K, entre los cuales, pueden citarse el del ácido cloroplático, el del ácido pícrico, el del cobaltinitrito de sodio, el ácido picrolónico, etc.- En el desarrollo de estos méto-

Las hojas anteriores son las primeras afectadas y se caen al ser tocadas. Cuando estas mismas plantas se han desarrollado a un punto tal que la planta comienza a crecer normalmente y las hojas recuperan su aspecto normal. En este momento se caen las hojas anteriores y se caen las plantas de tabaco cultivadas en campo.

La importancia del K en la producción de hidratos de carbono en las plantas por diversos autores entre ellos principalmente Skolman y Kautsky. Según estos autores con que además que en la acción fotosintética el K tiene un efecto que no ha sido bien estudiado y es el aumento de la producción de carbohidratos tanto en la presencia del K así como en algunas plantas, por ejemplo la patata, muestra una relación del K. Al pues su contenido aumenta de 0.08 a hasta 0.30 durante su vida. Skolman encontró estos resultados a los del K en la producción de carbohidratos cuando empujaron de noche.

Cantidad de K presente en algunos productos vegetales y animales (datos en K<sub>2</sub>O partes por millón).

Carne de buey medio graso	8920	Carne alimenticia	4400
Carne de buey medio magro	2070	Patatas	4400
Carne de ternera medio graso	3900	Ajos	4350
Carne de ternera medio magro	3930	Carapostol	4290
Carne de gallina	2600	Colas	1900
Carne de cerdo	2080	Lagunas	6930
Salado	3140	Carbones	3800
Carne	2390	Tierras	10780
Las demás especies de pescados contienen menor proporción que los anteriores		Carbones	1070
Leche de vaca	1900	Harinas y almidones	3800
Leche de mujer	1010	Hijos secos	11610

CAPITULO QUINTO

NUOVO METODO PER LA DETERMINAZIONE DEL POTASSIO, SU PENNESI E SUOI COMPOSTI, IN PRESENZA DI ACIDO OSSALICO (Hexanitrodifenilamina).

En la actualidad se conocen diversos métodos para la determinación del K, entre los cuales, pueden citarse el del ácido oxalotánico, el del ácido plúmbico, el del acetato de sodio, el ácido picrílico, etc. En el presente se describen un nuevo método para la determinación del K, en presencia de ácido oxalotánico.

el analista se encuentra que cuando la técnica no es muy compleja y demorada, el reactivo resulta poco sensible o muy costoso, o requiere aparatos de difícil adquisición.

a).-ORIGEN DEL METODO.- (I.H.Kolthoff y Gordon H. Bendix).- La hexanitrodifenilamina (Dipicrilamina) es un ácido relativamente débil, prácticamente insoluble en el agua.- Sus sales de K,  $\text{NH}_4$ , Rb y Cs son medianamente solubles en agua, de color rojo naranja al rojo franco y son cristalinas. Polucktoff fué el primero que usó una solución de la sal de Na de la Dipicrilamina como un reactivo en la investigación del K.- Van Nieuwenburg y Van der Hoek describieron el hábito cristalino de las sales antes mencionadas y recomendaron el uso del reactivo para la investigación microquímica del K aún en presencia del Cs.

Sheintzis encontró que además de los metales mencionados, el Tl (oso) el Be, el Zr, el Pb y el Hg (ico) daban precipitados coloridos cristalinos con la sal de sodio de la Dipicrilamina, mientras que el Al, Fe(ico), Cr (ico), Ni, Co, Cu, Bi, V, Ti, Th, Hg (oso) daban precipitados amorfos.- Como el reactivo tienen reacción alcalina, los cationes últimamente mencionados deben dar un precipitado que puede consistir de óxido hidratado o alguna sal básica.

Feigl incluye la sal de Na de la Dipicrilamina en su "Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" al tratar los Spot Test del K.- De acuerdo con la experiencia de los autores Kolthoff y Bendix el papel filtro impregnado con el reactivo, es muy sensible para la investigación del K aún en presencia de mucho Na y otros cationes.

Winkel y Maas dan procedimientos para la determinación cuantitativa del K, por pesada del precipitado o por la titulación conductométrica de una solución del precipitado en una mezcla de acetona y agua.- Portnov y Afanas'ev usando el método de titulación reportan un error de 0.5 a 1.5 %.- Recientemente Kielland aplicó el reactivo a la determinación del K en abonos usando un fotómetro.

Empleando 10 mg. de K y siguiendo las direcciones de Winkel y Maas, Kolthoff y Bendix encontraron que los resultados eran siempre bajos ( \_ 3 %).- Esto los indujo a realizar un estudio sistemático de las posibles causas de error, lo cual les llevó al desarrollo de un método satisfactorio para la determinación de micro y macrocantidades de K.- La solubilidad de la sal de K en el agua y en exceso de reactivo es apreciable, y varía fuertemente con la temperatura.- Las soluciones son descompuestas por ácidos con separación de amina libre.- La sal de K es muy soluble en acetona, soluble en éter etílico, etanol y metil-amil-cetona, pero insoluble en cloroformo, dicloroetano y benceno.- La amina libre es poco soluble en agua (amarillo claro) insoluble en ácidos minerales diluidos, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano y benceno, pero soluble en acetona, eter sulfúrico y metil-amil-quetona. Se han obtenido indicaciones de que la sal de K no es un electrólito fuerte en agua o en disolventes orgánico.-

La principal causa de error encontrada fue la relativa gran solubilidad del dipicrilaminato de K en agua y exceso de reactivo.- Se preparó una solución saturada de la sal en agua a 25 grados C y a 0 grados C.- Por análisis colorimétrico se encontraron las siguientes solubilidades 0.88 y 0.073 g. por litro respectivamente.- Para tener una idea de las pérdidas por solubilidad en las condiciones en las cuales pueden llevarse a cabo una determinación cuantitativa, se hicieron las siguientes experiencias: a).- una cantidad pesada cuidadosamente de la sal de K ( más o menos 0.1 g) se colocó en un crisol de vidrio de fondo poroso y fué tratada por 50 c.c. de solución al 1.5 % de dipicrilaminato de magnesio, añadidos poco a poco con una pipeta (temperatura ambiente), el precipitado se lavó con 0.5 c.c. de agua helada, se secó a 110 gra-

El resultado de encontrar que cuando la reacción no es muy completa y demorada, el grado de reacción es menor que cuando la reacción es muy completa y demorada.

1.- ORDEN DEL REACTIVO (I. M. Mikhlin y G. M. I. Gorbunov). - La hexametilenoamina (DMF) es un ácido débil, ordinariamente se encuentra en forma de sal con el ácido acético. En la reacción de la hexametilenoamina con el ácido acético, el orden de la reacción es el mismo que el de la hexametilenoamina con el ácido acético. El orden de la reacción es el mismo que el de la hexametilenoamina con el ácido acético.

2.- ORDEN DEL REACTIVO (I. M. Mikhlin y G. M. I. Gorbunov). - La hexametilenoamina (DMF) es un ácido débil, ordinariamente se encuentra en forma de sal con el ácido acético. En la reacción de la hexametilenoamina con el ácido acético, el orden de la reacción es el mismo que el de la hexametilenoamina con el ácido acético.

3.- ORDEN DEL REACTIVO (I. M. Mikhlin y G. M. I. Gorbunov). - La hexametilenoamina (DMF) es un ácido débil, ordinariamente se encuentra en forma de sal con el ácido acético. En la reacción de la hexametilenoamina con el ácido acético, el orden de la reacción es el mismo que el de la hexametilenoamina con el ácido acético.

4.- ORDEN DEL REACTIVO (I. M. Mikhlin y G. M. I. Gorbunov). - La hexametilenoamina (DMF) es un ácido débil, ordinariamente se encuentra en forma de sal con el ácido acético. En la reacción de la hexametilenoamina con el ácido acético, el orden de la reacción es el mismo que el de la hexametilenoamina con el ácido acético.

5.- ORDEN DEL REACTIVO (I. M. Mikhlin y G. M. I. Gorbunov). - La hexametilenoamina (DMF) es un ácido débil, ordinariamente se encuentra en forma de sal con el ácido acético. En la reacción de la hexametilenoamina con el ácido acético, el orden de la reacción es el mismo que el de la hexametilenoamina con el ácido acético.

6.- ORDEN DEL REACTIVO (I. M. Mikhlin y G. M. I. Gorbunov). - La hexametilenoamina (DMF) es un ácido débil, ordinariamente se encuentra en forma de sal con el ácido acético. En la reacción de la hexametilenoamina con el ácido acético, el orden de la reacción es el mismo que el de la hexametilenoamina con el ácido acético.

dos C y se pesó.- La pérdida en peso correspondió a 0.14 G por litro de reactivo a la temperatura ambiente.

b).- 75 c.c. de una solución de 0.5 % de Magnesio dipicrilaminato se añadieron a un vaso pesado con 0.100 g de sal de K y un pequeño filtro de porcelana de inmersión de Emich.- La solución se agita frecuentemente durante dos y media horas, se retira el líquido por succión, etc.- La pérdida de peso correspondió a 0.25 g por litro de reactivo al 0.5 %.

c).- Se repitió la operación de (b) pero el líquido se agitó a 0 grados C.- La pérdida fué de 0.028 g por litro de reactivo al 0.5 %.

d).- Después de preparar una solución saturada como en (b) el vaso y su contenido se enfriaron a 0 grados C y se dejaron a esa temperatura durante dos y media horas.- La pérdida fué de 0.05 g por litro de solución al 0.5 %.

Estas experiencias demostraron que la solubilidad aumenta como 10 veces al aumentar la temperatura de 0 a 25 grados C.- En la primera serie de experimentos siempre se usó un exceso de reactivo y la suspensión resultante se enfriaba y guardaba en agua de hielo hasta que no precipitaba más.

El precipitado se filtraba en un crisol de vidrio de fondo poroso lavando con 1 c.c. de agua helada, después con solución saturada de sal de K de la dipicrilamina, ( la solución de potasio dipicrilaminato se prepara añadiendo la sal en exceso a un vaso con agua a temperatura ambiente, se enfría y después de unas horas se retira el líquido que sobrenada o se filtra con el Emich); después con otro c.c. de agua helada, se secó y pesó.- Usando 10 mg. de K los resultados fueron de 2-3 % bajos. Kolthoff y Bendix opinan que esto es debido principalmente a una elevación de temperatura de las aguas de loción en el crisol.

Otros errores debidos a coprecipitación con la sal de K se verán más adelante.

b).- METODO GRAVIMETRICO.- El K se precipita como dipicrilaminato de una solución neutra o ligeramente alcalina por adición de dipicrilaminato de Na o de Mg.- La suspensión se enfría a 0 grados C y se filtra por medio de un Emich; se lava con agua helada, luego con una solución saturada de dipicrilaminato de K a 0 grados C, se seca a 110 grados C y se pesa.

Preparación de los reactivos.-Magnesio dipicrilaminato al 3 %.- Se mezclan 12 g de dipicrilamina con 5 g. de MgO.- Esta mezcla se trata con 400 c.c. de agua en un Erlenmeyer de 500 c.c.- Se agita violentamente, se deja reposar de 15-20 hs. y se filtra. ( Para comprobar el título de esta solución se toman 5 c.c., evapora a sequedad y se pesa el residuo).- Se prefiere el óxido al carbonato porque este último no se disuelve tan fácilmente en la amina; no se debe emplear el calor para preparar esta solución porque tiende a precipitarlas.- Si el reactivo se enturbia, es necesario filtrarlo antes de su uso.

Sodio dipicrilaminato al 3 %.- Aún cuando el reactivo del Mg es el más empleado, hay que emplear a veces el de Na, particularmente cuando los aniones que contiene el problema pueden precipitar con el Mg.- Se prepara de la misma manera que el anterior, pero se usa carbonato de Na en ligero exceso.-

Solución de lavado núm. 1 .- Agua destilada a 0 grados C.

Solución de lavado núm. 2.- Solución saturada de potasio dipicrilaminato pre-

... y se pesó. - La pérdida en peso correspondió a 0.14 g por litro de reactivo a la temperatura ambiente.

b) - Se c.c. de una solución de 0.5% de magnesio dipictilaminato se agregaron un vaso pesado con 0.100 g de sal de K y un pequeño filtro de porcelana de tamaño de Linné. - La solución se agitó frecuentemente durante dos y media horas, se agitó el líquido por succión, etc. - La pérdida de peso correspondió a 0.25 g por litro de reactivo al 0.5%.

c) - Se repitió la operación de (b) pero el líquido se agitó a 0 grados C. - La pérdida fue de 0.025 g por litro de reactivo al 0.5%.

d) - Después de preparar una solución saturada como en (b) el vaso y su contenido se enfriaron a 0 grados C y se dejaron a esa temperatura durante dos y media horas. - La pérdida fue de 0.05 g por litro de solución al 0.5%.

Estas experimentales demuestran que la solubilidad aumenta como 10 veces al aumentar la temperatura de 0 a 25 grados C. - En la primera serie de experimentos que se usó un exceso de reactivo y la suspensión resultante se enfriaba y medía en un vaso de vidrio hasta que no precipitaba más.

El precipitado se filtró en un crisol de vidrio de fondo poroso lawson con un poco de agua helada, después con solución saturada de sal de K de la dipictilamina. - La solución de potasio dipictilaminato se preparó agregando la sal en exceso a un vaso con agua a temperatura ambiente, se enfrió y después de una hora se filtró en el líquido que sobraba a se filtró con el filtro; después con otro c.c. de agua helada, se secó y pesó. - Usando 10 mg. de K los resultados fueron de 2-3 g por litro de reactivo y perdix epian que esto es debido principalmente a una elevación de la temperatura de las aguas de lavado en el crisol.

Estos errores debidos a la precipitación con la sal de K se ven en las tablas.

1. - PRUEBA GRAVIMETRICA - El K se precipita como dipictilaminato de una solución saturada o ligeramente saturada por adición de dipictilaminato de Na. - Se agita la suspensión se filtra y se filtra por medio de un filtro; se lava con agua helada, luego con una solución saturada de dipictilaminato de K a 0 grados C. se seca a 110 grados C y se pesa.

Preparación de los reactivos. - Magnezio dipictilaminato al 5%. - Se mezclan 12 g de dipictilamina con 5 g de agua. - Este material se filtra con 400 c.c. de agua en un Bismeyer de 500 c.c. - Se agita vigorosamente, se deja reposar de 15-20 hrs. y se filtra. - Para comprobar el título de esta solución se toman 5 c.c. de esta solución y se pesa el residuo. - Se refiere el título al carbonato porque este último no se disuelve tan fácilmente en la misma; no se debe emplear el otro que precipita esta solución porque tiende a precipitarse. - Si el reactivo se agita, se necesita filtrarlo en un crisol de fondo poroso.

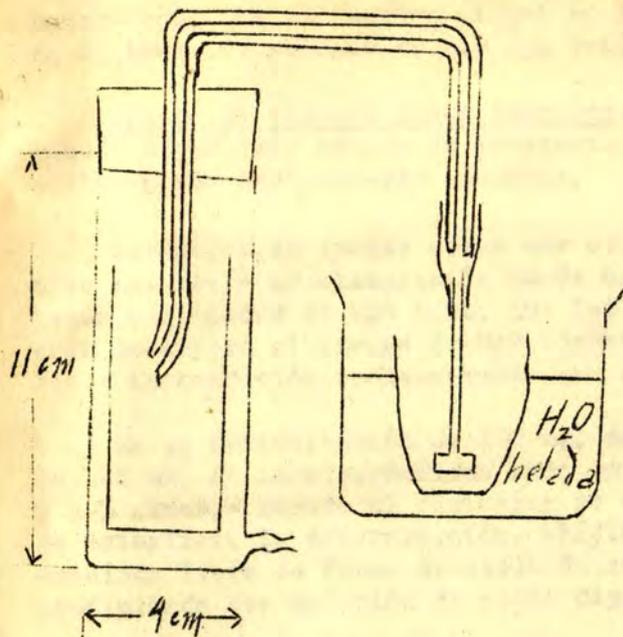
Solución dipictilaminada al 5%. - Se prepara el reactivo del 5% en el mismo modo que el anterior, pero se emplea a veces el 10%. - Se precipita cuando las soluciones que se preparan pueden precipitar con el 10%. - Se prepara de la misma manera que el anterior, pero se usa carbonato de Na en lugar de K.

Solución de lavado num. 1. - Agua destilada a 0 grados C.

Solución de lavado num. 2. - Solución saturada de potasio dipictilaminato que...

parada según se indica en párrafos anteriores de este mismo Capítulo.

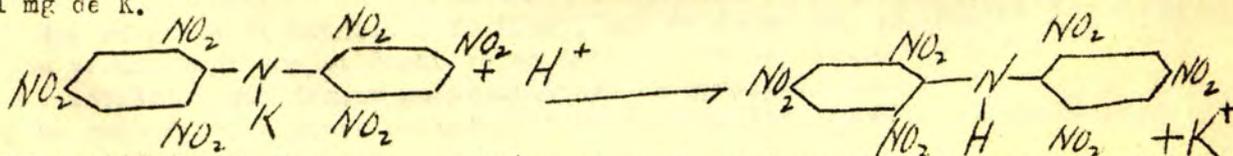
**Procedimiento.**- Se tara un crisol de unos 30 c.c. de capacidad con un agitador pequeño de vidrio y un Emich dentro; se añade la solución problema neutralizándola con solución de NaOH o HCl empleando como indicador el azul de timol.- Agitando constantemente se le añade el reactivo calculado que vaya en exceso ( para 10 mg. de K presentes se usan 7 c.c. del reactivo).- El crisol se enfría en agua de hielo durante 15 min., y después se filtra conservando la temperatura a 0 grados C, operando de la siguiente manera: se deja el precipitado en el fondo y se va retirando el líquido que sobrenada, por succión.- El precipitado se lava con 1 c.c. de la solución de lavado # 1 (para evitar la precipitación del K por efecto del ión común).- Después 3-4 veces se repiten las lociones con 1 c.c. de solución de lavado # 2, y por último 0.5 c.c. de la solución núm. 1.- Se desconecta el Emich y se coloca en el crisol junto con el agitador; se limpia el crisol exteriormente y se seca a 110 grados C durante 1 hora, se enfría en el desecador y se pesa.- El aumento de peso multiplicado por 0.08194 da la



cantidad de K presente en el problema.- El procedimiento citado está especialmente aconsejado para la determinación del K en límites que oscilan de 5-20 mg.

c).-METODO VOLUMETRICO.- Aún cuando el método gravimétrico es sencillo y rápido, el volumétrico puede tener ventajas en los análisis ordinarios.

**Procedimiento.**- El K se precipita y lava como se deja dicho en el método anterior.- Después de haber filtrado y lavado, se utiliza un recipiente nuevo; el precipitado se disuelve con acetona empleando succión hasta que el líquido salga incoloro. La solución acetónica se diluye con 5-10 c.c. de agua y se calienta; se le añade una cantidad medida de solución N/10 de HCl calculando un ligero exceso.- Se lleva a baño de vapor para expeler la acetona y flocular el precipitado.- Cuando ya no es perceptible el olor acetónico se enfría la mezcla en agua de hielo y se filtra en un crisol de fondo poroso lavando con agua helada.- El filtrado y las aguas de loción se hierven para expulsar el CO<sub>2</sub> y se titula en caliente con solución N/10 de NaOH usando como indicador al azul de bromo timol.- La diferencia entre el ácido añadido inicialmente, y el titulado con el NaOH, da la cantidad de K ( 1 c.c. de solución N/10 es igual a 3.91 mg de K.



Para cantidades de K mayores de 20 mg se puede emplear el siguiente procedimiento: a la solución problema se le añade en exceso solución reactivo titulada y la dipicrilamina no combinada con K, se determina por acidimetría como ya se explicó.

d)METODO COLORIMETRICO.- Esta determinación es muy útil principalmente para la determinación microanalítica del K.- Las soluciones acuosas varían en color del rojo naranja cuando están saturadas hasta el amarillo pálido en concentraciones bajas.



Kolthoff y Bendix llevaron a cabo una serie de experiencias usando un fotocolorímetro de Lange con resultados sumamente satisfactorios, pero no es necesario el uso del fotocolorímetro pues por simple comparación como en el método de Nessler, colocando en un tubo la solución problema tratada con el reactivo, y en el otro tubo se coloca agua con el reactivo al que se le va añadiendo poco a poco solución valorada de K, teniendo cuidado de que los volúmenes en los tubos, sean sensiblemente iguales.

Efecto de algunos iones extraños.- Hasta la fecha no se han hecho determinaciones de K por este método en presencia de Rb y Cs, elementos que también forman dipicrilaminatos medianamente solubles.

Las sales de amonio deben ser eliminadas ya que el dipicrilaminato de amonio es algo soluble.- La eliminación puede hacerse fácilmente hirviendo el problema con una pequeña cantidad de MgO hasta que los vapores no viren al tornasol rojo.- Por filtración se separa el exceso de MgO lavándolo; el filtrado se evapora al volumen necesario.- Es condición indispensable que el MgO empleado esté exento de K.

En la determinación de 100 mg. de K por el procedimiento estudiado, en presencia de 100 mg. de amonio, añadidos como amonio sulfato, los resultados fueron de 0.4 a 0.5 % altos.- Cuando el contenido de amonio no es muy elevado, se puede hacer que no interfiera la determinación, añadiéndole un ligero exceso de NaOH, ya que el amoníaco libre no forma precipitado con el reactivo. En este caso, el K debe ser precipitado con solución de sodio dipicrilaminato.

Como la determinación del K en presencia del Na es de gran importancia, el efecto del Na en la determinación por el método en estudio, fué bastante bien estudiado.- El Na se añadió a la solución en forma de cloruro, nitrato o sulfato (el tipo de anión no tiene ningún efecto), que en pequeñas o medianas concentraciones no interfiere las determinaciones, pero en cantidades mayores ya el efecto que produce es bastante estimable y cuando la relación es una parte de K a 80 de Na, se recomienda hacer una separación preliminar con cobaltinitrito de Na.- La pequeña cantidad de Na en el precipitado no interfiere notablemente con la determinación después de la destrucción del precipitado y eliminación del Co.

Los iones Li, Mg, Ca y Ba en presencia de la determinación de K por el método en estudio, dieron los siguientes resultados: 1 mg. de K en presencia de 100 mg. de calcio arroja un resultado con un error de 0.4 %.- Con el Ba el error es mucho más elevado por lo que debe hacerse su separación previa antes de la determinación del K por la dipicrilamina.- En el caso del Mg, el efecto es demasiado pequeño y puede considerarse como despreciable.- La presencia del Li arroja un error ligeramente más alto que el producido por el Ca.

Hay un grupo de metales ( Fe (ico), Al, Cr (ico) Zn, Ni, Cu, Co ) que aún cuando dan precipitado con el reactivo no interfieren sensiblemente los resultados.- Los metales que forman un precipitado en medio alcalino sí afectan la determinación, pero esto se puede evitar por el empleo relativamente grandes de MgO, pues el ión Mg no interfiere.

El ión fosfórico interfiere la determinación cuando se emplea como reactivo la sal de magnesio.- En este caso y en general en todos aquellos en que el anión precipite con el Mg, se recomienda el uso del reactivo sodio dipicrilaminato.

Las tablas a continuación dan claramente una idea de la acción interferente de diversos iones en la determinación del K por el método en estudio:

Kolthoff y Mendix llevaron a cabo una serie de experimentos cuando un fotocolorimetro de Lange con resultados sumamente satisfactorios, pero no es necesario el uso del fotocolorimetro para por simple comparación como en el método de Mendix, cuando en un tubo la solución problema tratada con el reactivo, y en el otro tubo se coloca agua con el reactivo al que se le va añadiendo poco a poco solución vegetal. La K. teniendo cuidado de que los volúmenes en los tubos, sean exactamente iguales.

Método de algunas Jones explícitas. - Hasta la fecha no se han hecho determinaciones de K por este método en presencia de Pb y Ca, elementos que también forman precipitados medicamentamente solubles.

Las sales de amonio deben ser eliminadas ya que el biclorhidrato de amonio es algo soluble. - La eliminación puede hacerse fácilmente hirviendo el problema con una pequeña cantidad de MgO hasta que los vapores no vayan al tornasol rojo. - Por último, aún se separa el exceso de MgO lavándolo; el filtrado se evapora al vacío y se resaca. - La condición indispensable que el MgO empleado esté exento de K.

La determinación de 100 mg. de K por el procedimiento estudiado en presencia de 100 mg. de amonio, añadidos como amonio sulfato, los resultados fueron de 0.4 a 0.5 % de error. - Cuando el contenido de amonio no es muy elevado, se puede hacer que no interfiera la determinación, añadiéndole un ligero exceso de NaOH, ya que el amoníaco libre no forma precipitado con el reactivo. En este caso, el K debe ser precipitado con solución de sodio biclorhidrato.

Como la determinación del K en presencia del Na es de gran importancia, el método del Na en la determinación por el método en estudio, los datos han sido dados. - El Na se añade a la solución en forma de cloruro, nitrato o sulfato (el tipo de anión no tiene ningún efecto), que en pequeñas cantidades conceptuales no interfieren la determinación, pero en cantidades mayores ya el efecto que produce es bastante sensible y cuando la relación es una parte de K a 30 de Na, aun cuando se hacen una separación preliminar con carbonato de Na, la pequeña cantidad de Na en el precipitado no interfiere notablemente con la determinación después de la destrucción del precipitado y eliminación del Ca.

Los iones de Pb, Ca y Na en presencia de la determinación de K por el método en estudio, dieron los siguientes resultados: 1 mg. de K en presencia de 100 mg. de calcio puro en resultados con un error de 0.4 %. - Con el Na el error es mucho más elevado por lo que debe hacerse una separación previa antes de la determinación del K por la biclorhidrato. - En el caso del Mg, el efecto es demasiado pequeño y puede considerarse como despreciable. - La presencia del Li causa un error ligeramente menor que el producido por el Ca.

Hay un grupo de metales (Fe, Zn, Ni, Cu, Co) que aun cuando se dan precipitados con el reactivo no interfiere sensiblemente los resultados. - Los metales que forman un precipitado en medio ácido al electrolisis de la solución, pero esto se puede evitar por el empleo de soluciones grandes de Mg, pues el Mg no interfiere.

En los análisis interfiere la determinación cuando se emplea como reactivo la sal de amonio. - En este caso y en general en todos aquellos en que el amonio precipite con el Mg, se recomienda el uso del reactivo sodio biclorhidrato.

Las tablas a continuación dan claramente una idea de la exactitud de los resultados de diversas series en la determinación del K por el método en estudio:

Determinación de 10 mg de K en presencia de sodio.

<u>Na. añadido</u> <u>mg.</u>	<u>Núm. de pre-</u> <u>cipitaciones</u>	<u>Peso del pre-</u> <u>cipitado (mg).</u>	<u>Potasio en-</u> <u>contrado (mg)</u>	<u>Error</u> <u>%</u>
50	1	0.1213	9.94	- 0.6
55	1	0.1220	10.00	0.0
81	1	0.1217	9.97	- 0.3
96	1	0.1218	9.98	- 0.2
177	1	0.1240	10.16	1.6
220	1	0.1305	10.70	7.0
220	1	0.1308	10.71 &	7.1
300	1	0.1452	11.90	19.0
220	2	0.1221	10.00	0.0
240	2	0.1212	9.93	- 0.7
300	2	0.1184	9.70	- 3.0
500	2	0.1184	9.70	- 3.0
600	2	0.1160	9.50	- 5.0

& .- El reactivo se agregó a las coluciones hirvientes y la mezcla fúe enfriada. Aparentemente la temperatura de precipitación no afecta las cantidades por coprecipitación.-

DETERMINACION DE POTASIO EN PRESENCIA DE GRANDES CANTIDADES DE SODIO.

Método modificado.

<u>Na. Añadi-</u> <u>do (mg).</u>	<u>Núm. de preci-</u> <u>pitaciones.</u>	<u>Peso del pre-</u> <u>cipitado (mg).</u>	<u>Potasio to-</u> <u>mado (mg).</u>	<u>Potasio en-</u> <u>contrado (mg).</u>	<u>Error</u> <u>%</u>
0.0	1	0.1220	10.00	9.99	- 0.1
0.0	2	0.1216	10.00	9.96	- 0.4
108.0	1	0.1224	10.00	10.03	0.3
300.0	2	0.1207	10.00	9.89	- 1.1
400.0	2	0.1184	10.00	9.70	- 3.0
800.0	2	0.0830	10.00	6.80	-32.0
80.00	1	0.0119	1.00	0.975	- 2.5
200.00	1	0.050	1.00	1.23	23.0

&.- La sal mezclada fúe disuelta en 5 c.c. de agua y precipitada con 4 c.c. de react.

DETERMINACION DEL POTASIO EN PRESENCIA DE Li, Mg, Ca y Ba.

Potasio tomado: 10.00 mg.

<u>Ión extra-</u> <u>ño presente</u>	<u>Cantidades</u> <u>añadidas(mg).</u>	<u>Peso del pre-</u> <u>cipitado( g).</u>	<u>Potasio encon-</u> <u>trado (mg)</u>	<u>Error</u> <u>%</u>
Li	12	0.1218	9.98	- 0.2
	50	0.1235	10.12	1.2
	109	0.1261	10.33	3.3
Mg	10	0.1219	9.99	- 0.1
	50	0.1219	9.99	- 0.1
	100	0.1217	9.97	- 0.3
	200	0.1230	10.08	0.8
Ca	32	0.1221	10.00	0.0
	84	0.1226	10.04	0.4
	170	0.1230	10.08	0.8
	320	0.1284	10.52	5.2

N.º de la experiencia	N.º de la experiencia	Peso del cuerpo (gr)	Peso del cuerpo (gr)	Error
1	1	0.1205	9.94	-0.2
2	2	0.1200	10.00	0.0
3	3	0.1217	9.97	-0.3
4	4	0.1218	9.98	-0.2
5	5	0.1240	10.15	1.8
6	6	0.1202	10.10	1.0
7	7	0.1208	10.11	1.1
8	8	0.1232	11.00	19.0
9	9	0.1221	10.00	0.0
10	10	0.1212	9.98	-0.2
11	11	0.1284	9.90	-1.0
12	12	0.1284	9.90	-1.0
13	13	0.1280	9.70	-2.0

El valor de  $g$  se obtuvo a partir de las mediciones de  $T$  y  $L$ . La precisión de  $g$  depende de la precisión de  $T$  y  $L$ .

DETERMINACIÓN DE LA ACCELERACIÓN DE LA GRAVEDAD EN UN PUNTO DE LA TIERRA

N.º de la experiencia	N.º de la experiencia	Peso del cuerpo (gr)	Peso del cuerpo (gr)	Error
1	1	0.1220	10.00	0.0
2	2	0.1226	10.00	0.0
3	3	0.1224	10.00	0.0
4	4	0.1207	10.00	0.0
5	5	0.1284	10.00	0.0
6	6	0.0820	10.00	0.0
7	7	0.0919	1.00	-2.0
8	8	0.0900	1.00	-2.0

El valor de  $g$  se obtuvo a partir de las mediciones de  $T$  y  $L$ . La precisión de  $g$  depende de la precisión de  $T$  y  $L$ .

DETERMINACIÓN DE LA ACCELERACIÓN DE LA GRAVEDAD EN UN PUNTO DE LA TIERRA

N.º de la experiencia	N.º de la experiencia	Peso del cuerpo (gr)	Peso del cuerpo (gr)	Error
1	1	0.1218	9.98	-0.2
2	2	0.1232	10.12	1.0
3	3	0.1267	10.33	2.3
4	4	0.1217	9.99	-0.1
5	5	0.1217	9.99	-0.1
6	6	0.1217	9.97	-0.2
7	7	0.1230	10.00	0.0
8	8	0.1221	10.00	0.0
9	9	0.1222	10.04	0.4
10	10	0.1230	10.04	0.4
11	11	0.1284	10.72	2.2

El valor de  $g$  se obtuvo a partir de las mediciones de  $T$  y  $L$ . La precisión de  $g$  depende de la precisión de  $T$  y  $L$ .

Ba	6	0.1293	10.6	6.0
	27	0.1606	13.2	32.0
	52	0.1961	16.1	61.0

Determinación de 10 mg. de POTASIO en presencia de metales que precipitan con el reactivo.

Metales añadidos	MgO usado g.	Potasio en- contrado (mg)	Error %
	0.2	9.95	- 0.5
	0.2	9.98	- 0.2
	2.0	9.78	- 2.2
10 mg. de Fe(ico), Al, Cr(ico), Zn, Ni	0.2	10.03	0.3
Cu, Co y Zn	0.2	10.07	0.7
	2.0	9.90	- 1.0
100 mg, de cada uno de los metales (&)	2.0	9.82	- 1.8
	2.0&&	10.12	1.2

&- Sin adición de K no se encontró precipitado de potasio dipicrilaminato después de cada separación

&&- Se añadió 1 g. de MgSO<sub>4</sub> a la mezcla antes de la adición del MgO.

COMPARACION DE RESULTADOS

Los datos que se proporcionan en esta parte experimental fueron ampliamente desarrollados en los Laboratorios Centrales dependientes del Instituto Biotecnico, de la Secretaría de Agricultura y Fomento, donde el otorgante encontró nutrido material para el caso.- Las determinaciones se hicieron sobre muestras de tierras de distintas localidades, abonos diversos y algunos guanos.- Los resultados que se comparan se refieren a datos proporcionados por el método en estudio (diversas formas), método del ácido cloroplátinico, método del ácido picrolónico, método del ácido pícrico y método del cobaltinitrito de sodio.

Muestra.	Reactivo empleado.				
	Acido cloroplátinico.	Dipicrilamina. (gravimétrico)	Cobaltinitrito de sodio (grav)	Acido pi- crolónico	Acido pícrico.
ABONOS.					
Frutales	4.857	4.850	4.860	4.692	4.632
Alfalfa	5.003	5.000	5.104	4.964	4.885
Patata # 1	12.007	11.994	12.077	11.950	11.759
Patata # 2	14.215	14.200	14.500	13.990	13.763
Tabaco # 1	8.300	8.152	8.513	7.864	7.786
Tabaco # 2	10.644	10.579	11.014	9.947	9.763
Centeno	9.000	9.105	9.467	8.783	8.548
Trigo	1.508	1.574	1.622	1.423	1.408
Maiiz	4.275	4.234	4.479	4.168	4.605
Bolvo Camerón	0.267	0.198	0.283	0.238	0.174
Guano # 1	0.329	0.327 Col	0.325 Vol	0.318	0.296
Guano # 2	0.100	0.103 Col	0.105 Vol	0.096	0.087
Guano # 3	0.127	0.128 Col	0.125 Vol	0.120	0.105
Guano # 4	0.187	0.187 Col	0.168 Vol	0.194	0.148
Guano # 5	0.759	0.762 Col	0.747 Vol	0.743	0.700
Sal Guanajuato	0.490	0.483 Col	0.458 Vol	0.446	0.396
Sal Zacatecas	1.405	1.396	1.422	1.418	1.247
Granito tepetato	1.058	1.033	1.074	1.026	1.005



Muestra tierra. Localidad.	Acido Cloroplatínico.	DIPICRILAMINA.	Cobaltinitrito sodio	Acido Picrolónico	Acido Picrico
Torreón	1.442	1.440 Vol	1.469	1.420	1.398
Hidalgo	0.723	0.722 Vol	0.737	0.725	0.700
Pátzcuaro	0.385	0.387 Vol	0.394	0.375	0.358
Desconocida	0.303	0.300 Vol	0.310	0.298	0.254
Jiquilpan	0.336	0.330 Vol	0.352	0.320	0.308
Villa Guerrero	0.385	0.383 Vol	0.392	0.376	0.344

Los resultados reportados se refieren a % de K expresado en  $K_2O$ .

#### CONCLUSIONES.

- a).- La dipicrilamina presenta la ventaja de poder hacer determinaciones de K por método gravimétrico, método volumétrico y método colorimétrico.
- b).- El método gravimétrico es aconsejable para cantidades relativamente grandes ( 1 % de  $K_2O$  ).- El Volumétrico en los mismos límites que el gravimétrico pero por su rapidéz es aconsejable para los análisis de rutina.- El colorimétrico para cantidades de 3 mg por litro hasta 0.25.
- c).- El método gravimétrico se realiza aproximadamente en 2 y medias horas; el volumétrico de 15-20 min.
- d).- Los reactivos empleados en las diversas manipulaciones fueron todos de la firma Schering-Kahlbaum.- Tomando en cuenta el precio de ellos, el método de la dipicrilamina es el más económico teniendo en cuenta los resultados obtenidos.- Con el ácido cloroplatínico se obtienen resultados más exactos pero la técnica es muy demorada y el costo del reactivo, a pesar de ser regenerable, es bastante elevado.
- e).- Comparando los resultados obtenidos en las determinaciones por los diversos métodos empleados, se observa claramente que el método de la dipicrilamina da resultados muy próximos a los obtenidos con el ácido cloroplatínico, de lo cual puede establecerse que la exactitud de dicho método y su comodidad en la ejecución aconseja su práctica.- Para el control de fertilizantes potásicos y para el análisis de tierras y minerales, es de recomendarse ampliamente el uso de los métodos de la dipicrilamina por su exactitud, comodidad, rapidez y costo.
- f).- Para mayor exactitud en las determinaciones de los análisis de tierras y fertilizantes es indispensable la eliminación del ión  $PO_4$  que produce precipitado con el reactivo de Mg alterando los resultados.- Si no se quiere hacer la eliminación del fosfórico, debe emplearse el reactivo de sodio dipicrilaminato en substitucion del de Mg.

#### BIBLIOGRAFIA.

- Química Agrícola.- Gain.  
 American Official Agricultural Chemistry. ( A.O.A.C.)  
 Symposium of Potassium. A.C.S.  
 Determination of potassium with hexanitrodiphenylamine (Dipicrylamine) reagent.- I.M.Kolthoff & Gordon H. Bendix.  
 Enciclopedia de Química Industrial.- Ullmann.  
 Principles of Biochemistry.- Mathews.



ANTES DE DAR POR TERMINADO ESTE TRABAJO, QUIERO HACER PATENTE  
MI AGRADECIMIENTO AL SR. QUIM. MANUEL DELFIN FIGUEROA, PUES SIN  
SU AYUDA NO SE HUBIERA LLEVADO A CABO.

M. DIAZ LANDA

ANTES DE DAR POR TERMINADO ESTE NEGOCIO, QUERRO HACER PATENTE  
MI AGRADECIMIENTO AL SR. QUIL, MARQUEL DELIN FIGUEROA, POR SU  
SU AYUDA NO SE HUBIERA LLEVADO A CABO.  
A. DIAZ LANDA



FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.



--	--	--	--



