



### III.--Determinación electrométrica

En su reunión de Gróningen en 1926, la II Comisión de la Asociación Internacional de la Ciencia del Suelo, en su labor de uniformar e internacionalizar los métodos de determinación del pH, acordó una proposición que contenía, entre otros, los siguientes puntos :

«Se recomienda, para las investigaciones científicas, emplear siempre el método electrométrico, para la determinación del pH (de preferencia con el electrodo de quinhidrona). La medida se hace en una suspensión (no en un filtrado), en agua o en solución normal de KCl.» Para la suspensión se fijaba, con carácter provisional, la proporción de 2'5 de agua por 1 de tierra (como lo hemos hecho para la determinación colorimétrica).

«Se recomienda, en todas las publicaciones sobre acidez del suelo, especificar el método de determinación empleado. Cuando nada se diga, queda entendido que se ha hecho en una suspensión acuosa.» (1)

Aun cuando no hayamos de ocuparnos de la materia en este folleto, no deja de tener interés para la crítica de los métodos que en él exponemos, que en el mismo acuerdo se propusiera determinar, además del valor de pH, como índice de la «acidez actual», otros caracteres del suelo, con él relacionados, entre ellos la «acidez hidrolítica» y la «acidez de cambio»; y que, para éstas, se estableciera la determinación en el *filtrado* de una suspensión de tierra previamente agitada con KCl normal, acetato de Na normal, y, a ser posible, acetato de Ca normal. Las demás condiciones debían ser: proporción de suelo a solución la misma de 1 a 2'5; agitación durante una hora; determinación por

(1) Comptes Rendus, Vol. B, 1927.

la NaOH decinormal en 125 cm.<sup>3</sup> de filtrado, y empleo de la fenolftaleína como indicador. Esta recomendación, sobre materia de que no vamos a ocuparnos, suscita, sin embargo, algunas preguntas sobre el tema que nos interesa. Si el valor de la «acidez actual» (pH) no ha de ser igual en la suspensión que en el filtrado, y los de la «acidez hidrolítica» y «de cambio» se han de determinar sobre un filtrado, ¿no sería más adecuado, para relacionar entre sí los caracteres de un mismo suelo, referir los tres valores a un filtrado (ya que tampoco la suspensión reproduce exactamente las condiciones naturales de la tierra)? Y, si para las dos segundas se da por bueno el método colorimétrico, ¿es lógico rechazarle para la primera forma de la acidez?

Posteriormente al mencionado acuerdo, se han vuelto a levantar voces autorizadas (v. g., la de Kühn) en favor de la determinación colorimétrica; y repetidos trabajos comparativos han puesto de relieve que las cifras arrojadas por la determinación electrométrica no son tan constantes ni seguras como se pudo esperar, ni los procedimientos han llegado a un estado definitivo. No obstante, es absolutamente indispensable conocer y emplear la determinación electrométrica, no sólo para poder colaborar en la solución del problema que se persigue dentro de la marcha universal de la Ciencia, sino porque sólo el procedimiento electrométrico puede apreciar directamente pequeñas diferencias, v. g. en la segunda cifra decimal, de los valores de pH, diferencias que tendrán siempre un valor relativo, aun cuando el de cada cifra no sea siempre absoluto.

En la determinación electrométrica la concentración de iones-H se aprecia por la diferencia de potencial. Hay pues que disponer un par eléctrico, y la diferencia de métodos depende de la sustancia que para los electrodos se elija: electrodo de hidrógeno, de quinhidrona, de antimonio, de vidrio.

Primeramente se operó con el electrodo de hidrógeno, saturando con una corriente de este gas, naciente, una esponja de platino que revestía el electrodo del mismo metal.

En 1920-1 Büilmann halló que el hidrógeno, que ofrecía inconvenientes prácticos, podía sustituirse con la quinhidrona. Esta sustancia se compone de una molécula de quinona y una molécula de hidroquinona; en solución acuosa se disocia en estos dos elementos, permaneciendo la concentración molecular de uno y otro igual, y, por lo tanto, su relación igual a 1, cualquie-

ra que sea la concentración de la solución total, o sea la proporción entre quinhidrona y agua, y siempre que no intervengan reacciones con elementos extraños.

La muestra de tierra cuyo valor de pH se quiere investigar, se utiliza en suspensión acuosa; y la determinación del potencial de este medio se hace por comparación con una solución tipo de potencial conocido. Para esto se emplea la de Veibel, que se obtiene mezclando 900 cm.<sup>3</sup> de solución 0'10 n de KCl, con 100 de solución 0'01 n de HCl. En ella la concentración de iones-H corresponde al valor de pH = 2'03.

Para comprender la teoría de este procedimiento, imaginemos dos vasos de vidrio, de la parte inferior de cada cual parte un tubo en sifón, primero ascendente y luego descendente. En uno de estos vasos pondremos la suspensión de tierra, y en el otro la mezcla de Veibel, añadiendo en uno y otro quinhidrona. Para establecer la conexión entre ambos contenidos (que llenarán además el sifón respectivo de cada vaso), sumergiremos el extremo de la rama descendente de los sifones en una solución saturada de KCl. Introduciendo un electrodo de chapa de platino en el contenido de cada vaso, y uniendo estos electrodos por un hilo de cobre, estableceremos un circuito, en que la intensidad de la corriente nos dará la diferencia de potencial entre la suspensión de suelo en agua y la mezcla de Veibel; y, siendo conocido el de ésta, podremos deducir el de la suspensión y consiguientemente su valor de pH.

La medida eléctrica la podremos hacer compensando con resistencias mediante un potenciómetro.

La relación entre el voltaje en cuestión y las concentraciones de iones-H, se establece por la siguiente fórmula:

$$E = 0'0001984 \times T. \log. \frac{c_1}{c_2}$$

en que  $c_1$  y  $c_2$  expresan las concentraciones de la solución de Veibel y de la suspensión de suelo, respectivamente, y T la temperatura absoluta. Según esto último, la fórmula podrá escribirse también:

$$E = 0'0001984 \times (273 + t^\circ) \times \log. \frac{c_1}{c_2}$$

siendo  $t^{\circ}$  la temperatura en indicación del termómetro centígrado.

Expresando por  $\theta$  el producto  $0'0001984 (273 + t^{\circ})$ , cuyos diferentes valores dependerán sólo de la indicación termométrica, y podrán tenerse calculados de antemano en una tabla para el mayor número de temperaturas probables (v. gr., entre  $5^{\circ}$  y  $30^{\circ}$ ), como ya lo han sido, la fórmula quedará simplificada en :

$$E = \theta \times \log. \frac{c_1}{c_2}$$

De donde, sucesivamente :

$$E = \theta \times (\log. c_1 - \log. c_2)$$

$$\frac{E}{\theta} = \log. c_1 - \log. c_2$$

$$-\log. c_2 = \frac{E}{\theta} - \log. c_1$$

Y como el índice pH es el logaritmo de los números inversos de la concentración :

$$pH_2 = \frac{E}{\theta} + pH_1$$

Conocida, pues, la diferencia de potencial, dedúcese fácilmente el valor de pH de la suspensión estudiada.

• • •

Para la práctica hay que tener en cuenta infinidad de detalles, sobre los cuales la experiencia y los estudios comparativos han dado lugar, por parte de la Asociación Internacional de la Ciencia del Suelo, a numerosos acuerdos, entre los cuales figuran los siguientes :

*Aparato.*—Como material para los recipientes debe emplearse vidrio neutro de Jena.

El recipiente de la solución tipo corresponde al polo positivo (1). Puede tener capacidad de unos 15 cm.<sup>3</sup> y consiste en un tubo, angostado en el cuello, que lleva, bajo éste, una rama corta, que se cierra con una goma y pinza, para llenarlo; y, al lado opuesto, algo por encima del fondo, el sifón, primero ascendente y luego descendente, cuyo extremo, debidamente angostado, se sumerge en la solución (3'5 m) de KCl.

El destinado a la suspensión de tierra y polo negativo consistirá en un tubo de ensayo de 15 × 1'5 cm.

La conexión entre el contenido de este tubo y la solución de KCl se establecerá por medio de un sifón o tubo en U, dispuesto con la curvatura hacia arriba, de modo que de sus dos ramas, descendentes, la más larga penetre en el medio líquido de la suspensión, y la más corta en el vaso con la solución KCl. Este tubo se llenará de la misma solución 3'5 m de KCl, en agar, de la manera siguiente. Se calientan en un recipiente, hasta una temperatura próxima a la ebullición, 100 cm.<sup>3</sup> de la solución 3'5 m de KCl, con 5 gr. de agar-agar. El tubo de vidrio en U debe estar bien limpio y seco por dentro: se le enchufa en un tubo de goma, y, por succión a través de éste, se le hace llenar por la solución en estado pastoso de KCl y agar-agar. Esta masa debe llegar a suficiente consistencia, para adherirse bien a las paredes del tubo, y debe llenarlo completamente, no dejando el menor resquicio, que sería causa de perturbaciones en la operación. Una vez lleno el tubo de vidrio, se cierra el de goma, con una pinza, poco más abajo de la terminación del primero; y éste se deja en el recipiente hasta que la masa de agar se haya secado por completo en el recipiente y en tubo. Entonces se levanta éste, se quita con cuidado el tubo de goma, y se corta el agar en los extremos del de vidrio. Esto debe hacerse de tal modo, que el agar ofrezca una superficie plana en el extremo que se ha de introducir en el líquido de la suspensión. Ordinariamente se preparan varios tubos de éstos al mismo tiempo.

Con el uso suele el agar empezar a desprenderse de las paredes del extremo del tubo sumergido en la suspensión. En este

(1) Esto suponiendo que el valor de pH de la suspensión que se investiga haya de ser mayor que 2'03 (que es el de la mezcla de Veibel), como suele ocurrir en los suelos. Si se investigan suspensiones o soluciones de mayor acidez, los polos se invierten.

caso se vuelve a cortar un poco más, para restablecer la forma prescrita. Cuando se efectúa la medida, es necesario que el extremo del sifón con agar no llegue a tocar las partículas sólidas del suelo, que se acumulan en el fondo del tubo: se ha observado que esto puede ocasionar alteraciones en el potencial que se desea medir. Cuando se termina de trabajar, el sifón de agar debe guardarse dejando sus ramas metidas en una solución saturada de KCl; y, para volverlo a usar, se lava cuidadosamente en agua destilada.

La tapa del vaso que contiene la solución de KCl lleva dos orificios, por los cuales penetran los extremos respectivos de los sifones del tubo tipo y del que contiene la suspensión. Los tapones (de goma) de estos dos tubos llevan también orificios: el del tubo del polo positivo, uno, por donde pasa el tubito de vidrio del electrodo de platino; el del tubo de la suspensión, dos: uno para el paso del electrodo de platino, y otro para el de la rama larga del sifón relleno de KCl en agar. Dicha rama y dicho electrodo se disponen fijos en el tapón, de modo que, al introducirse en los tubos con las suspensiones, lleguen a las profundidades que respectivamente les corresponden.

En los electrodos de platino, la chapa de este metal no ha de tener una superficie menor de  $13 \times 5$  mm., y el hilo de platino a que está soldada ha de sobresalir un poco del fondo del tubito que lo contiene, de suerte que se impida en absoluto el más mínimo contacto con el mercurio, que perturbará también el potencial. Al contrario de lo que ocurre con la rama larga del sifón de agar, que no ha de llegar a la masa de partículas sólidas del fondo del tubo de ensayo que contiene la suspensión, la chapa de platino del electrodo metálico ha de sumergirse por entero entre esa masa de partículas.

*La quinhidrona.*—Es indispensable que sea absolutamente pura, por lo cual se recomienda prepararla en el laboratorio. Jamás debe secarse calentando, sino dejándola uno o dos días a la temperatura de la estancia.

En las instrucciones redactadas en 1927 por Biilmann y Tovborg-Jensen (1) (adoptadas luego en su mayor parte por los acuerdos internacionales), para 25 cm.<sup>3</sup> de solución tipo o de

(1) «Comptes Rendus», de la reunión de Groningen, vol. B, 1927, p. 236-74.

prueba, se agregaba 0'1 gr. de quinhidrona. En las acordadas en 1929 para el experimento colectivo de que más adelante se habla, se fijó la proporción de 0'15 gr. de quinhidrona para una suspensión que contuviera 15 gr. de agua.

*El agua y su proporción con la tierra.*—El agua ha de ser destilada y libre de carbónico. Esto último se procura mediante ebullición, o con una corriente de aire privada de dicho gas.

Los acuerdos internacionales han insistido en la proporción de 1 de suelo por 2'5 de agua ; pero no faltan especialistas, como los mismos Biilmann y Tovborg-Jensen, que preconizan el máximo de densidad : idealmente, 1 : 1 siempre que sea posible.

*Solución testigo.*—La mezcla de Veibel es bastante estable, pudiendo conservarse sin alteración varios días. No obstante, se recomienda prepararla de nuevo cada día.

*Temperatura.*—El acuerdo es que no se aparte mucho de 18° C.

*Comprobación previa.*—Una vez dispuesto el aparato, hay que comprobar su funcionamiento, con una solución de potencial, o valor de pH, conocidos. Como tal se emplea la ideada por Sörensen, consistente en una mezcla a volúmenes iguales de una solución 1/15 m de fosfato monopotásico y otra análoga de fosfato disódico. Su valor de pH es de 6'813. Se echa, pues, esta mezcla en el tubo de ensayo del polo negativo, añadiendo la quinhidrona ; se introducen en este tubo el correspondiente electrodo de platino y el sifón de agar, y se observa el voltaje. Como máximo, puede tolerarse la diferencia de un milivoltio (que equivale a 0'01 — 0'02 en valores de pH). Por esta razón la precisión del método se expresa por el error menor que 0'02. Si no se traspasa este límite, el aparato está apto para funcionar, y pueden empezarse las determinaciones de las suspensiones preparadas. En caso contrario, hay que repasar la instalación y volver a limpiar bien los electrodos. La solución de prueba es muy inestable y hay que prepararla de nuevo cada vez.

*Marcha de la operación.*—Hecha con éxito la comprobación con la solución de prueba, se lava cuidadosamente el electrodo negativo con agua destilada, antes de sumergirlo en las suspensiones de tierra. En cambio, entre las sucesivas inmersiones en éstas, no parece necesaria, según Biilmann y Tovborg-Jensen, dicha precaución.

Para que el trabajo cunda, hay que tener preparadas de ante-

mano, en sendos tubos, las suspensiones del mayor número posible de muestras de tierra ; pues, llegados a este punto, las determinaciones son cosa rápida. Según los citados autores (1926), una persona puede llegar a hacer cerca de 300 determinaciones en un día, trabajando siete horas.

La marcha que prescribían para lograrlo es la siguiente : Se toma el primer tubo de suspensión ; se añade quinhidrona ; se agita dos o tres segundos, y se pone en el aparato, introduciendo en el contenido del tubo el electrodo negativo de platino y la rama larga del sifón de agar, que van insertos en el tapón. Se echa quinhidrona en el 2.º tubo y se agita. Entonces se lee la medida del tubo 1.º. Inmediatamente se quita, y se coloca en el aparato el tubo 2.º. Se echa quinhidrona en el 3.º y se agita. Se lee entonces la medida del tubo 2.º. Y así sucesivamente.

Sin embargo, mucho más que la velocidad, importa la exactitud. Y, precisamente después de la presentación del estudio citado a la Reunión de Gróningen en 1926, se han elaborado acuerdos internacionales que afectan al tiempo, y que no permiten ir tan deprisa. De este problema del tiempo se trata aquí más adelante.

\* \* \*

Para facilitar el empleo del método a quienes no se interesen por el procedimiento en sí, sino por su aplicación, por ejemplo, al estudio de los suelos, existen dispositivos completos que dan los problemas de instalación resueltos, los reactivos preparados y los cálculos hechos ; de suerte que reducen la determinación a una simple labor práctica. Tal es, por ejemplo, el aparato de Trenel.

En éste, el puente de KCl en solución de agar se sustituye por un vaso poroso de porcelana, que se impregna previamente (colocándolo sobre un frasco aspirador unido a una bomba hidráulica) de la solución de KCl saturada de quinhidrona. En dicho vaso poroso se echa luego la solución testigo o mezcla de Veibel, en la que se introduce el electrodo de chapa de platino correspondiente al polo positivo. El negativo corresponde a la suspensión de tierra, que se hace en un vaso de vidrio (neutro). La conexión se establece introduciendo el vaso poroso en la suspensión de suelo. En ambos electrodos se echa la quinhidrona.



Las instrucciones del aparato dicen que hasta la saturación, de modo que sobrenaden cristales de quinhidrona. También establecen que el agua que se ha de emplear se sature primero de quinhidrona y en esta solución se efectúe la suspensión. Pero como hay acuerdos posteriores de la Asociación Internacional de la Ciencia del Suelo en el sentido de hacer la suspensión en agua destilada neutra, agitar luego la suspensión de agua y tierra, y no añadir la quinhidrona sino en último término, cabe introducir las modificaciones necesarias para adaptarse a las nuevas prescripciones.

En el aparato de medida, o potenciómetro propiamente dicho, se utiliza como generador una pila seca, que debe dar una intensidad de 11 a 15 miliamperios, lo que se comprueba por un amperímetro. Un galvanómetro indica el sentido de la corriente. La medida se hace, como queda dicho, compensando con resistencias, y el resultado lo expresan los números impresos en el limbo de dos discos tangentes, según la posición que a estos se haga ocupar a tenor de las indicaciones del galvanómetro. Poniendo por momentos, pero sin interrupción, en actividad un contacto insensible, T', se observa en el galvanómetro el sentido de la corriente. Si la aguja señala, v. g., a la izquierda, hay que hacer girar hacia la derecha el disco posterior, que contiene los valores de pH, haciendo así variar el potencial de compensación hasta que la aguja señale a la derecha. El valor buscado se encuentra entonces entre los dos extremos, y se toma como entero el punto en que se observe que el disco anterior coincide con el 0 de los decimales. Estos se averiguan análogamente, usando un contacto sensible y haciendo girar el disco anterior hasta que la aguja del galvanómetro se pare. Entonces se leerá en un pequeño círculo de talco, cuyo centro es el punto de contacto de los discos grandes, el valor buscado.

Como en el dispositivo tipo, antes de operar con las suspensiones de tierra, hay que comprobar el aparato con la solución de prueba de Sørensen. Se echan de ésta 50 cm. en el vaso del polo negativo, y se saturan de quinhidrona. Se introduce entonces en ella el vaso poroso con su electrodo positivo; se ponen los discos giratorios en el valor  $\text{pH} = 6.81$ , y se compensa con las resistencias normales, marcadas  $D_1$  y  $D_2$  en el potenciómetro, y se observa la indicación del amperímetro, análogamente a lo atrás expuesto.

El aparato de Trenel es susceptible de ser llevado al campo para realizar determinaciones *in situ*. Se encierra en una caja, que resulta poco voluminosa, aunque bastante pesada. Para utilizarlo allí, no se toma muestra del suelo, sino que se hace en la tierra un hoyo; se echa en él la solución de quinhidrona en agua destilada; se revuelve bien, y en la suspensión resultante se introduce el vaso poroso con el electrodo positivo. La operación resulta fácil cuando se trata de determinar el valor de pH de un horizonte de superficie y éste tiene suficiente espesor. Para los demás horizontes, exigirá un trabajo previo de remoción de tierra, y para los de escaso espesor resultará imposible. Además no siempre permitirá adaptarse a los acuerdos internacionales para la operación en el laboratorio; y, aunque, desde luego, el resultado de la operación *in situ* expresará mejor el carácter natural del suelo, la cifra que lo indique no será rigurosamente comparable a las mucho más numerosas obtenidas en los laboratorios con otros detalles de procedimiento.

El total de los que hay que tener en cuenta para el manejo del aparato de Trenel (y lo mismo cabe decir de otro cualquiera) es difícil de comprender no teniéndolo delante, y facilísimo cuando se posee, y además viene indicado en el prospecto, que lo acompaña, por lo cual huelga extenderse aquí más sobre la materia.

\* \* \*

Interesa, en cambio, insistir en que, sea éste u otro el dispositivo que se utilice, los valores de pH obtenidos por el método de la quinhidrona están influidos por una infinidad de circunstancias que pueden hacerlos variar, dentro, claro está, de ciertos límites; que han obligado a realizar un estudio crítico minucioso de cada una de las condiciones en que puede operarse; y que introducen en los resultados un coeficiente de relatividad. El mismo Biilmann, creador del método, se expresó en la citada Reunión Internacional de Gróningen, de esta manera:

«Tampoco el método de la quinidrona es un método universal. Como todos los métodos, ofrece también, en determinados casos, sus inconvenientes. La quinodrona, en solución acuosa, se disocia en sus dos componentes: hidroquinona y quinona. El

cociente de sus concentraciones moleculares es normalmente 1. Pero, si alguno de sus componentes reacciona con alguna de las sustancias presentes en el suelo, dicha relación puede alterarse. La consecuencia será un descenso o aumento del potencial, que se manifestará por una alteración en los valores de pH medidos. La exactitud de la medida con el electrodo de quinidrona se extiende ordinariamente sólo a la primera cifra decimal de dichos valores de pH...» (1).

Entre las muchas circunstancias en cuestión figura la forma de preparar y utilizar la suspensión, y el tiempo transcurrido hasta la lectura del resultado.

Respecto a lo primero, han surgido problemas análogos a los de la preparación para la medida colorimétrica: problema, ya tratado, de la proporción entre tierra y agua; problema de la influencia de la agitación antes y después de añadir la quinidrona; y hasta reaparición del dilema entre la determinación directa sobre la suspensión o sobre el líquido puro, obtenidos aquí, no por filtrado, sino por centrifugado.

Sobre este último punto Ch. Brioux y J. Pien presentaron en julio de 1925 a la Academia de Ciencias de París, un trabajo, que se recogió en la Reunión Internacional de Gróningen de 1926. «El electrodo de quinidrona—dicen en él—ofrece grandes ventajas de rapidez y sencillez en relación con el de hidrógeno. H. R. Christensen y S. Tovborg-Jensen lo han ensayado en un gran número de suelos daneses y llegan a la conclusión de que la exactitud obtenida con él ..... no es inferior a la que el electrodo de hidrógeno proporciona. Estos autores observaron sin embargo, al aplicarlo a suelos de laterita, provenientes de regiones tropicales, ciertas anomalías: las diferencias de pH alcanzaban hasta una unidad más con el electrodo de quinidrona. Pero las diferencias desaparecen operando sobre centrifugados en lugar de hacerlo directamente sobre las suspensiones de suelo.» A esto añaden los investigadores franceses sus propias observaciones comparativas, con uno y otro electrodo, sobre suelos francos del departamento de Sena-Inferior y de Bretaña, y, después de dar el cuadro de cifras halladas, resumen y comentan: «La concordancia obtenida operando directamente sobre las suspensiones de suelos, está lejos de corresponder, en

(1) «Comptes Rendus», 1927, vol. B. p. 53.

este conjunto, a la observada por Christensen y Jensen con los suelos daneses. Las más altas discrepancias de pH, que van de 0'55 a 1'1, se registran en suelos de limo de las mesetas y en una arcilla con sílex: parece que estos suelos contienen compuestos sólidos que reaccionan con la quinhidrona. En cambio, para estos mismos suelos, la concordante de valores de pH resulta buena, si (como en el caso de los suelos de laterita) se opera sobre centrifugados, en vez de hacerlo directamente sobre las suspensiones. Sin embargo, aun empleando el centrifugado, se observan algunas divergencias inexplicables... Añadamos que los pH obtenidos mediante el electrodo de quinhidrona son, por regla general, algo más elevados numéricamente que los determinados con el electrodo de hidrógeno...»

Análogos excesos en los valores del pH obtenidos con la quinhidrona, se han registrado en ciertos suelos de Hawai, muy manganosíferos, estudiados por W. T. Mac George; y en otros del Africa Occidental, de Siam y de Inglaterra, citados por Heintze y Crowther en la Reunión de la II Comisión de la Asociación Internacional de la Ciencia del Suelo en Budapest (1). Para estos casos atribuyen dichos autores la anomalía a la presencia en el suelo de bióxido de manganeso activo, en el complejo coloide; el cual, reaccionando con la hidroquinona, se reduce a hidróxido, que neutraliza una parte de la acidez. Es más que posible que éste no sea el único caso de reacción de los componentes de la quinhidrona con elementos del suelo; ya que, sistemáticamente, se registran diferencias en los valores de pH, según que la suspensión de tierra se vuelva a agitar o no después de la adición de la quinhidrona.

El tiempo que ha de transcurrir entre el establecimiento de la corriente o de la adición de la quinhidrona y la lectura de valores, es quizás el más grave de los problemas que plantea este método.

En efecto, lo mismo si se emplea el acidímetro de Trenel siguiendo las instrucciones que para él publicaron sus constructores en 1926, que si se siguen las normas dadas en 1930 por la Comisión Internacional (2), que como quiera que se opere, lo

(1) «Comptes Rendus», vol. A, 1929, págs. 102 a 110.

(2) II Comisión de la Asociación Internacional de la Ciencia del Suelo. Véase «Soil Research», vol. II, 1930, páginas 81-3.

que se obtiene, no es un valor de pH único y fijo, sino una serie de valores según los segundos o minutos que van transcurriendo. Estos valores pueden diferir poco, pero en algunos casos lo hacen sensiblemente. Biilmann, el creador del método, ha dicho que el primer valor hallado es el mejor, pues los otros pueden estar influenciados por reacciones de la quinhidrona con determinados elementos del suelo, las cuales no se manifiestan instantáneamente, sino al cabo de cierto tiempo. Pero no han faltado autores que opinaran de otro modo.

Para dilucidar principalmente esta cuestión del tiempo, y de paso estudiar la influencia de una segunda agitación de la suspensión, se nombró en la Reunión de Budapests de 1929, una Comisión especial, compuesta de los edafólogos Hissink y Hooghoudt, del Instituto de la Ciencia del Suelo de Gróningen (Holanda); Biilmann, de Copenhague; Tovborg-Jensen, del Laboratorio Agronómico de Lyngby (Dinamarca); Crowther y Mis S. Heintze, de la Estación Experimental de Rothamsted (Inglaterra); Trenel, del Instituto Geológico de Berlín; Doby y Snasschel, del Instituto Agronómico de Budapest; Scherf y Kühn, del Geológico de la misma capital; y 'Sigmond y Di Gleria, del de Química, de la misma. Estos investigadores, operando independientemente en sus respectivos Institutos, pero ateniéndose a normas comunes preestablecidas, realizaron un experimento colectivo, determinando por el método de la quinhidrona el valor de pH de las mismas muestras de suelo, que fueron 29, de los diferentes países citados y de distintos tipos. Las lecturas de valores se hicieron por cada uno: inmediatamente de añadida la quinhidrona a la suspensión, es decir después de un breve intervalo, variable entre ocho y quince segundos aproximadamente; y luego sucesivamente al cabo de medio minuto, de uno, de dos, de cinco, de diez y de quince minutos. Además la operación fué repetida volviendo a agitar la suspensión. Para comparación, se determinó también el pH de las mismas muestras con el electrodo de hidrógeno, con el de antimonio, y por el método colorimétrico, pero no el descrito en este trabajo, sino el especial de Kühn, que, a juzgar por los resultados, no parece tan exacto.

Los resultados de este experimento colectivo se publicaron

en 1930 (1), y de ellos extractamos algunos datos en nuestros estados primero, segundo y tercero.

En el primero hemos elegido tipos de suelo los más diversos, y damos para sus valores de pH las discrepancias máximas totales. En el segundo aparece la enorme influencia del factor personal en la operación. El tercero permite comparar el valor de las cifras colorimétricas con las electrométricas; pero aquéllas sólo según el método especial de Kühn (2). En éste, para los suelos ácidos, las discrepancias son más o menos del mismo grado que en las medidas electrométricas, y lo mismo para los de alcalinidad máxima; para los menos alcalinos son, en gran parte, sensiblemente mayores. Con todo, para el «chernosiem» de Hungría la observación inmediata con el electrodo de quinhidrona da una discrepancia aún mayor que el método colorimétrico. Hay que advertir que (aparte de todo lo demás) el método de la quinhidrona es reconocido poco exacto para valores superiores a 8'5. Pero si la comparación se hace, no con el método de Kühn, sino con el de Berna, que nosotros hemos empleado, la cosa varía mucho. No hemos tenido ocasión de estudiar con él las muestras que han figurado en el experimento internacional. Pero, aun tomando en cuenta las cifras que, en el capítulo anterior, hemos citado como ejemplos extremos de anomalías, en los centenares de determinaciones realizadas no hemos encontrado un conjunto de discrepancias de la gravedad del que arroja el experimento internacional con el electrodo de quinhidrona, ni se han manifestado tampoco en los casos que en otros operadores han hecho la determinación sobre las mismas muestras. Hay además que recordar que parte de las discrepancias registradas con el ionoscopio de Berna se refieren a muestras diferentes o a determinaciones después de tiempos diferentes (semanas) a partir de la toma; y desde luego no hay que tomar en cuenta los casos en que las diferencias corresponden (como en los suelos salinos) a una realidad. No creemos pues que, en el estado actual del asunto, haya motivo para menospreciar la determinación colorimétrica.

(1) «Soil Research», vol. II, núm. 1.

(2) La característica de este método es el empleo del sulfato de bario para clarificar las suspensiones.

**ESTADO NÚM. 1**

MUESTRAS DE DIFERENTES TIPOS DE SUELO, SOMETIDOS AL EXPERIMENTO INTERNACIONAL	VALORES EXTREMOS DE pH HALLADOS DESPUÉS DE LOS TIEMPOS SIGUIENTES, A PARTIR DE LA ADICION DE LA QUINHIDRONA:	
	8 a 15 segundos	12 a 10 minutos
Lyngby A : suelo de limo glaciario, de Dinamarca .....	4'52 - 4'95	4'08 - 4'91
Groningen F : suelo arenoso húmido, de Holanda .....	5'34 - 5'57	4'94 - 5'53
Groningen A : suelo arcilloso fuerte, de Holanda .....	5'65 - 6'01	5'46 - 6'05
'Sigmund D : suelo forestal calizo, de Hungría .....	7'75 - 8'33	7'77 - 8'30
Scherf B : chernosiem de Hungría.....	8'08 - 8'94	8'35 - 8'96
'Sigmund E : suelo calizo salino con carbonato de sodio (de Hungría).....	8'92 - 9'71	8'92 - 9'94

**ESTADO NÚM. 2**

MUESTRAS DE SUELO UTILIZADAS (Y OPERADOR ESPECTIVO)	VALORES DE pH HALLADOS POR CADA OPERADOR AL FINAL DE LOS TIEMPOS QUE SE INDICAN					
	8 a 15 segundos	1/2 min.	1 min.	2 min.	5 min.	10 min.
Lyngby A (Scherf-Kühn).....	4'65, 4'72, 4'73	4'76	4'78	4'79	4'79	4'79
Idem (Hissink-Hooghoudt).....	4'89	4'91	4'88	4'85	4'83	4'79
Groningen F (Hissink-Hooghoudt).....	5'57	5'55	5'53	5'52	5'52	5'50
Idem (Crowther-Heintze).....	5'40	5'39	5'39	5'39	5'39	5'36
Groningen A (Jensen).....	5'93	5'91	5'88	5'84	5'72	5'65
Idem (Scherf-Kühn).....	5'87, 5'87, 5,88	5'93	5'93	5'93	5'93	5'91
'Sigmund D (Doby-Snasschel).....	7'77	7'80	7'84	7'89	7'90	7'93
Idem (Jensen).....	8'16	8'18	8'20	8'20	8'18	8'16
Scherf B (Scherf-Kühn).....	8'08, 8'30, 8'43	8'65	8'79	8'82	8'83	8'85
Idem (Hissink-Hooghoudt).....	8'93	8'90	8'88	8'85	8'85	8'86
'Sigmund E ('Sigmund-Di Gleria).....	9'36	9'09	9'07	9'07	9'07	9'07
Idem (Jensen).....	9'71	9'73	9'73	9'74	9'80	9'86

**ESTADO NÚM. 3**

MUESTRAS  DE SUELO	CIFRAS EXTREMAS DE LOS TÉRMINOS MEDIOS DE LOS VALORES DE pH HALLADOS POR EL CONJUNTO DE LOS OPERADORES, SEGÚN LOS MÉTODOS QUE SE INDICAN			
	Electrodo de quinhidrona, con observación a los		Electrodo de hidrógeno	Método colorimétrico de Kühn
	8 a 15 segundos	15 minutos		
Lyngby A. ....	4'65 - 4'92	4'70 - 4'82	4'65 - 4'86	4'6 - 5'0
Groningen F. ....	5'37 - 5'57	4'95 - 5'50	5'41 - 5'52	5'35 - 5'45
Groningen A. ....	5'78 - 6'00	5'64 - 5'84	5'63 - 5'90	5'7 - 6'2
'Sigmond D. ....	7'76 - 8'20	7'96 - 8'27	8'05 - 8'21	7'6 - 8'6
Scherf B. ....	8'14 - 8'89	8'83 - 8'97	8'18 - 8'75	7'8 - 8'5
'Sigmond E. ....	9'21 - 9'63	9'05 - 9'90	9'72 - 10'23	9'7 - 10'5

Las conclusiones del experimento internacional fueron acordadas en 1930 en la reunión de Berlín (8-11 de julio), y aprobadas el mismo año, por unanimidad, en el Congreso Internacional de Leningrad-Moscú. Estas conclusiones las hemos ya tomado en cuenta al hacer la descripción del método y del procedimiento tipo. Pero hemos dejado para el final las relacionadas con el problema del tiempo, por la necesidad de esclarecerlo con los mencionados datos del experimento colectivo.

En las citadas conclusiones se reconoce que el método de la quinhidrona *no es igualmente aplicable a toda clase de suelos*.

Lo primero que hay pues que averiguar es si la muestra que se examina es o no de aquellas a que el método se adapta bien.

Para esto se hace una determinación rápida. Se agita la suspensión de agua y suelo durante un minuto; se añade la quinhidrona; y se vuelve a agitar, vigorosa pero brevemente, durante un tiempo que no debe pasar de dos segundos. Se introduce entonces el electrodo negativo y el sifón de agar con KCl; y se mide el potencial sucesivamente al cabo de diez segundos (o a más tardar quince), de treinta y de sesenta.

Si el aumento de valor de pH entre diez y sesenta segundos pasa de 0'2, el suelo en cuestión no es de aquellos a quienes conviene este método. Hay que estudiarlo por otro. Pero podremos, en todo caso, obtener un valor aproximado, repitiendo la operación y leyendo el resultado a los diez segundos. Esta cifra, de valor relativo, se designa por «valor a diez segundos».



Si el aumento de valor de pH entre diez y sesenta segundos no llega a 0'2, el suelo es de los que pueden admitir el método, pero cabe afinar el resultado con una medida menos rápida. Suelo y agua se agitan un minuto, como en la determinación primera; pero, después de añadir la quihidrona, la mezcla se vuelve a agitar durante diez segundos, y el potencial se mide al cabo de sesenta segundos (a contar desde la adición de la quihidrona).

Estas conclusiones, ejemplo de honradez científica, no dejan de significar una cierta desilusión respecto de un método, que cuatro años antes se recomendaba internacionalmente como «preferible».

Por nuestra parte diremos que, en los ensayos que de él hemos hecho, hemos encontrado ser numerosos los suelos españoles para los que no resulta adecuado.

\* \* \*

Posteriormente al Congreso Internacional de Rusia (1930), han continuado los estudios comparativos. En la última Reunión de la II Comisión de la Asociación Internacional de la Ciencia del Suelo, celebrada este mismo año (1933) en Copenhague, figuró una comunicación de J. A. Naftel, C. J. Schollenberger y R. Bradfield, de la Estación Agronómica Experimental de Ohío (en Wooster) (1) dando cuenta de haber realizado experimentos de comparación con los mismos métodos utilizados en el experimento internacional europeo de 1929-30, y que los resultados llevaban a la conclusión de que los acuerdos de la Comisión del pH respecto del método de la quihidrona, constituían un perfeccionamiento de su técnica, y habían disminuido los errores de determinación, pero sin reducirlos en muchos casos a un minimum aceptable.

En el momento actual todas las esperanzas se cifran en el método del electrodo de vidrio, ya defendido en el Congreso de Rusia, con gran convicción y entusiasmo, por Nikolsky, y que los citados investigadores de Ohío declaran haber adoptado, con exclusión de los demás, fundados en una experiencia de dos

(1) «Comptes Rendus», vol A, Copenhague 1933, págs. 105-6.

años. Como aún no hemos tenido tiempo de experimentarlo, nada diremos por nuestra cuenta. Mas, para quienes deseen probarlo, podemos indicarles como dispositivo (ya que no hay hasta ahora ninguno adoptado internacionalmente como tipo), el aparato de Harrison, que construyen los Sres. Griffin y Tatlock, de Edimburgo, y que nos ha sido recomendado por el doctor A. M. Smith, de la Escuela de Agricultura de dicha capital y Este de Escocia.

---

