

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Estudios sobre iodo en suelos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Salvador Oliver Moscardó

Madrid, 2015

Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias

Sección de Químicas



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326696109

TJ
577.1
OLI

ESTUDIOS SOBRE IODO EN SUELOS

Memoria presentada para
aspirar al grado de Doc-
tor en Ciencias, Sección
de Químicas.

por

Salvador Oliver Moscardó

Tb6505914
955E24E67



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro33.999.....

Marzo de 1958

Este trabajo ha sido realizado en Madrid, en los laboratorios del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, mediante una beca del "Patronato Alonso de Herrera".

Agradecemos al Prof. Dr. D. José María Albareda Herrera, Director del Instituto y padrino de esta tesis sus valiosos consejos y sugerencias.

Agradecemos al Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Colaborador del Instituto, su dirección en el proyecto y realización de este trabajo.

Igualmente manifestamos nuestro agradecimiento a todos los compañeros de laboratorio.

I N D I C E

INTRODUCCION	6
1.- <u>METODO DE ANALISIS</u>	12
1.1.- REVISION BIBLIOGRAFICA	12
1.1.1.- Transformaciones previas.	13
1.1.2.- Métodos analíticos.	19
1.2.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL METODO	38
1.2.1.- Desarrollo y medida del color	40
1.2.1.1.- Espectro de absorción del complejo iodo-almidón	42
1.2.1.2.- Variación de la extinción con el filtro utilizado	46
1.2.1.3.- Variación del color con el tiempo	48
1.2.1.4.- Influencia del MnO_4K	54
1.2.1.5.- Influencia del H_2SO_4	55
1.2.1.6.- Influencia del NO_2Na	56

1.2.1.7.- Influencia de la Urea	57
1.2.1.8.- Influencia del ioduro potásico y del almidón	58
1.2.1.9.- Proporcionalidad entre la concen- tración y la extinción.	61
1.2.2.- Transformaciones previas	66
1.2.2.1.- Determinación de la cantidad de dicromato necesaria.	71
1.2.2.2.- Digestión de la muestra con dicro- mato potásico en medio sulfúrico	74
1.2.2.3.- Destilación	75
1.3.- METODO PROPUESTO	86
1.3.1.- Preparación de los reactivos.	86
1.3.2.- Descripción del aparato destilador.	88
1.3.3.- Digestión de la muestra	88
1.3.4.- Destilación	89
1.3.5.- Desarrollo y medida del color	90
1.3.6.- Trazado de la curva patrón	91
1.4.- SENSIBILIDAD Y PRECISION DEL METODO	92
1.5.- ALGUNAS APLICACIONES	105
1.5.1.- Determinación de iodo en aceites vegetales	105
1.5.2.- Determinación de iodo en algas	109
1.5.3.- Determinación de iodo en hojas de patata.	112
1.5.4.- Determinación de iodo en suelos.	115
2.- <u>iodo en suelos.</u>	119
2.1.- REVISION BIBLIOGRAFICA	119

2.2.- DESCRIPCION DE MUESTRAS Y PRESENTACION DE RESULTADOS	145
2.3.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	188
2.3.1.- Iodo en rocas.	188
2.3.2.- Relaciones entre iodo y arcilla.	191
2.3.3.- Relaciones entre iodo y materia orgánica.	196
2.3.4.- Relaciones entre iodo y carbonatos.	201
2.3.5.- Distribución del iodo dentro del perfil edáfico	206
3.- <u>CONCLUSIONES GENERALES</u>	208
4.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	211

INTRODUCCION

El iodo es un ejemplo típico de elemento ampliamente distribuido. Es un microcomponente de todas las plantas y animales, siendo sus fuentes de procedencia el suelo, el aire y el mar.

La investigación de iodo en plantas comenzó, como toda investigación sobre iodo, con el descubrimiento de este elemento en cenizas de algas marinas por Bernard Courtois hacia fines del año 1811.

Los investigadores de la primera mitad del siglo XIX se interesaron principalmente en confirmar el descubrimiento de Courtois y averiguar si el iodo existe o no en especies de plantas marinas, distintas de aquellas en que él encontró el elemento. Sus datos son puramente cualitativos y

hoy tienen solamente un interés académico. Sin embargo, contribuyeron a la investigación de dos modos: nos ayudaron a alcanzar la conclusión general de que todas las algas marinas contienen iodo, y a través de estos primeros estudios, los métodos analíticos para la determinación cuantitativa de iodo se perfeccionaron gradualmente en beneficio de los investigadores posteriores.

Los trabajos publicados muestran que la cantidad de iodo en las algas marinas está sujeta a amplias variaciones regionales, estacionales y específicas. Tal vez, la mayor atención analítica se ha prestado a los géneros *Laminaria*, *Fucus*, *Phyllophora* y *Ecklonia*, porque son bastante frecuentes y dan los mayores rendimientos en iodo (1).

A continuación del descubrimiento del iodo en la vegetación marina, los investigadores fijaron su atención en las plantas terrestres, y, no sin razón, primero investigaron este elemento en especies acuáticas terrestres y en plantas localizadas cerca del mar.

La primera investigación sistemática sobre la distribución del iodo en la masa terrestre fué iniciada en 1850 por el botánico y químico francés Chatin (2), que indicó por vez primera, que la deficiencia en iodo en el medio ambiente (aire, agua, suelo y alimento) se asocia con la existencia del bocio en el hombre.

Hasta 1899 no aparecieron referencias sobre datos

cuantitativos. En ese año Bourcet (3) publicó los resultados de sus análisis sobre 28 especies de plantas diferentes, encontrando valores que oscilaban entre 0 p.p.m. en las patatas y 0'94 p.p.m. en el ajo. Y Gautier (4), también en 1899, manifestó que ciertas algas de agua dulce contenían de 0'25 a 2'40 miligramos de iodo por 100 gramos de material seco.

Los botánicos y bioquímicos empezaron a mirar el contenido en iodo de las plantas terrestres desde ~~dos~~ puntos de vista bastante diferentes. Por una parte, los fisiólogos vegetales se interesaron en conocer, si el iodo tenía alguna misión específica en la vida de las plantas en que se encuentra, o si es absorbido incidentalmente por la planta del medio nutritivo en que vive. De acuerdo con esto, analizaron tantas especies como fué posible, para ver si todas contenían iodo. Si se encontraba una especie sana y fisiológicamente completa, sin contener nada absolutamente ~~de~~ iodo, sería una clara deducción, de que el iodo no es esencial para la vida de todas las plantas. Tales especies de plantas no se encontraron. Parece que todas las plantas terrestres contienen iodo, aunque en pequeñas cantidades.

El segundo punto de vista sobre el contenido en iodo de las plantas concierne casi enteramente al siglo **XX** y se inició con el descubrimiento de una nueva ciencia, la nutrición humana y animal.

Cuando se conoció en 1895 que el iodo es un constituyente normal de la glándula tiroides, y un elemento esencial para la vida de los animales superiores, se dieron nue-

vos ímpetus a la investigación sobre iodo y apareció en todas partes del mundo un enorme número de datos cuantitativos sobre el valor nutritivo de las diferentes plantas alimenticias como fuentes de iodo para el hombre y los animales.

Adolph y colaboradores (5) (6) estudiaron los problemas de nutrición en China, llegando a la conclusión, de que en las regiones ^{no} afectadas por el bocio la cantidad de iodo ingerido en el alimentos es superior a la mínima requerida, mientras que en los afectados es inferior.

Ribas Marqués (7) hace un estudio sobre los bioelementos de los alimentos procedentes del mar, diciendo que son más ricos en iodo que los originarios de la tierra.

Según Stiles (8) el hombre aparece más expuesto al bocio que los animales, y en Gran Bretaña, donde los animales raramente son afectados, existen áreas, particularmente en Derbyshire, donde la existencia del bocio es bastante frecuente, y donde tienen que tomarse medidas especiales en el modo de administrar el iodo para combatirla.

Binnerts (9) encontró que el contenido en iodo de la leche variaba según que el área de donde provenía estuviese o no afectada por el bocio.

McClendon y Gershon-Cohen (10) previenen el bocio en ratas administrándoles alimentos cultivados con abonos ricos en iodo.

Fischer (11) dijo que el iodo se encuentra principalmente en combinaciones orgánicas y parece que tiene rela-

ción con el contenido en clorofila, caroteno y vitamina A de las plantas. Remington (12) encontró que el iodo está concentrado en las partes de la planta que contienen más clorofila. Y Gautier (4) mucho antes aseguró que todas las plantas que contienen clorofila contienen iodo.

Ordinariamente la serie de valores oscila entre 10 y 100 gamas de iodo en 100 gramos de materia seca. Esto es, unas 10.000 veces menos que las cantidades presentes en las algas marinas más ricas.

Von Fellenberg (13) indica que el rocío contiene iodo, que el contenido en iodo del aire aumenta con la evaporación del rocío y que el aire cercano al suelo es más rico en iodo que el situado a alguna distancia de él.

El iodo que está presente en estado libre en el aire es llevado al suelo por la lluvia y allí es parcialmente absorbido por la materia orgánica.

Haymann (14) piensa que es muy probable que las plantas absorban más iodo del aire que del suelo. Lo mismo afirman Von Wrangell (15) que considera que las plantas obtienen su principal fuente de iodo de la atmósfera por absorción a través de las hojas.

Newton y Toth (16) determinan iodo en plantas y suelos de New Jersey no encontrando ninguna relación entre el contenido de unas y otros. A la misma conclusión llegan Butler y Johnson (17) sobre el contenido en iodo de pastos y suelos de Nueva Zelanda.

El contenido en iodo de las plantas puede aumentar por simple adición de iodo al medio nutritivo.

Parece ser que el iodo juega un papel positivo en la actividad microbiana del suelo, y este factor debe tenerse en cuenta cuando se evalúa el efecto del iodo sobre el crecimiento de plantas superiores.

Se han reconocido enfermedades de plantas asociadas con deficiencia de determinados micronutrientes, como manganeso, boro, hierro, molibdeno y otros; sin embargo no se conoce ninguna enfermedad de plantas específicamente atribuida a deficiencia en iodo. No obstante, uno o dos investigadores han expresado la creencia de que el iodo aplicado al suelo en forma simple orgánica o inorgánica, capacita a las plantas para resistir mejor los ataques de enfermedades de hongos y virus.

Sobre iodo en suelos se ha trabajado en varios países, Japón, Alemania, Estados Unidos, Nueva Zelanda. En España no disponemos de datos sobre el particular, con lo cual, dada la importancia biológica del citado elemento, se justifica el presente trabajo.

Para comenzar, lo primero es disponer de un método analítico adecuado, por esto la primera parte está dedicada al método de análisis, y en la segunda se dan y discuten los resultados, habiéndose encontrado algunas relaciones interesantes entre el contenido en iodo y otras características de las muestras estudiadas.

1. METODO DE ANALISIS

1.1. REVISION BIBLIOGRAFICA

En las muestras, tal como se nos presentan en la naturaleza, no es posible la determinación inmediata del iodo. Es necesaria una transformación previa, un primer paso, para eliminar las sustancias extrañas, que pueden ser causa de interferencia, y también para proporcionar al iodo un estado de oxidación adecuado para su ulterior determinación. Podemos distinguir dos pasos en la determinación del iodo contenido en una muestra: 1ª transformaciones previas y 2ª método analítico propiamente dicho.

1.1.1. Transformaciones previas. - Dependen de la naturaleza de la muestra, pudiendo verificarse por vía seca o por vía húmeda.

Norris y Rama Rao (18) adoptan la combustión para este propósito. La realizan en un tubo de combustión de cuarzo en corriente de oxígeno. El tubo de combustión lo calientan a 850°C en un horno eléctrico y los vapores desprendidos los recogen sobre una solución de hidróxido sódico, 10%. La combustión la mantienen durante una hora, al cabo de la cual toda la cantidad de iodo, presente en la muestra, habrá pasado a la solución alcalina.

McHargue y colaboradores (19) también utilizan la combustión, pero recogen la materia volátil sobre una solución de carbonato potásico, La combustión se utiliza preferentemente para analizar suelos, pudiendo utilizar muestras hasta de 100 gramos.

Bratton y colaboradores (20) verifican una ebullición de la muestra en solución alcalina, o una fusión alcalina con óxidos de tierras raras como catalizadores. Con azida reducen el iodato y destruyen el nitrito. El iodo lo liberan en una digestión microKjeldahl por oxidación del ioduro con ión férrico y destilan recogiendo sobre agua de bromo, que oxida el iodo a iodato, no volátil.

Hageman y colaboradores (21) usan el método de fusión de la A.O.A.C. Dan como condiciones más adecuadas, para

la completa destrucción de la materia orgánica y mejor recuperación del iodo, una temperatura de 300°C y un tiempo de 60 minutos.

Salter y McKay (22) determinan iodo en suero de san gre y tejidos. Precipitan la proteína del suero con ácido acético 0'02 N, centrifugan y disuelven el precipitado en una pequeña cantidad de álcali; entonces evaporan a sequedad, mineralizan a 600-650°C y disuelven en ácido sulfúrico.

Walaszek-Piotrowski y Koch (23) presentan un método rápido para la determinación de iodo en tiroides de polluelos. Mineralizan con hidróxido potásico en crisoles de níquel, disolviendo las cenizas obtenidas con agua.

Binnerts (24) presenta un método para la determinación de iodo en leche. Dice que en esencia pueden utilizarse los mismos métodos que se usan en la determinación de iodo en suero de sangre, aunque con ligeras modificaciones apropiadas a la diferente naturaleza de la leche.

A 10 c.c. de leche agrega 1 c.c. de una solución 2% en hidróxido sódico y 1% en nitrato potásico, calienta durante varias horas y vuelve a agregar 1 c.c. de la misma solución continuando la calefacción, a unos 550°C, durante unas horas más para que la mineralización sea completa. Las cenizas las extrae con varias porciones de agua caliente y ligeramente al calina, filtrando a continuación.

Decker y Hayden (25) utilizan el método de Salter

para la determinación de iodo en suero de sangre. Este método usa una digestión alcalina para prevenir la pérdida de iodo por volatilización, aún en presencia de fuertes agentes oxidantes. El procedimiento es relativamente rápido y económico, y bastante sencillo, pues está libre de complicadas separaciones por destilación o acción disolvente selectiva.

Chapman y Sherwood (26) presentan un método para la determinación conjunta de halógenos en naftas de petróleo y catalizadores. Es necesaria la conversión de los halógenos en haluros inorgánicos y para ello utilizan el reactivo "disodio-difenilo".

Riggs y Man (27) determinan iodo en sangre de sujetos normales. Hacen una digestión de la sangre con permanganato potásico y ácido sulfúrico en presencia de sulfato cérico y cobre, como catalizadores, y destilan el iodo después de la reducción con ácido oxálico.

Shahrokh (28) digiere la muestra con una solución de ácido perclórico, clorato sódico y fosfato disódico. Durante la digestión, el iodo se oxida a iodato. Cuando la digestión se ha verificado, el líquido se alcaliniza con hidróxido sódico para precipitar el hierro, calcio y cobre como fosfatos, que son eliminados por centrifugación. El líquido limpio se acidifica con ácido clorhídrico hasta un pH = 1.2 (indicador azul de timol). A este pH, en presencia de fosfato, las sales férricas no oxidan al ioduro potásico, y por tanto, aunque el hierro no haya sido eliminado de la solución por

centrifugación, no interferirá. El indicador se decolora por cloro disuelto en tetracloruro de carbono, que también oxida algunas impurezas reductoras. El cloro se elimina por ebullición, y las concentraciones de sales de manganeso son reducidas por fenol.

Sak y colaboradores (29) presentan un método rápido para la determinación simultánea de iodo unido a la proteína en varias muestras de suero de 2 ó 3 c.c. Este método incluye la precipitación de la proteína por ácido tricloroacético, la destrucción de éste y simultánea oxidación del iodo a iodato por ácido clórico en presencia de cromato sódico y la evaporación a pequeño volumen para eliminar el ácido y la materia orgánica.

Leipert (30) oxida con ácido crómico, reduce el ácido iódico con ácido arsenioso y destila el iodo liberado sobre álcali. El reactivo oxidante lo prepara mezclando 50 c. c. de ácido sulfúrico concentrado y 2 c.c. de una solución de 250 gramos de ácido crómico en 150 c.c. de agua. La oxidación la cataliza por medio de sulfato cérico. El reductor lo prepara disolviendo 50 gramos de anhídrido arsenioso en 200 c.c. de una solución de hidróxido potásico. El iodo liberado lo destila, recogiendo sobre una solución de hidróxido sódico 20%, preparada a partir de sodio.

Taurog y Chaikoff (31) determinan micro-cantidades de iodo en plasma. También digieren la materia orgánica en una mezcla de ácidos crómico y sulfúrico que oxida el iodo a áci-

do iódico, no volátil. La mezcla la reducen con ácido fosforoso y destilan el iodo liberado recogiendo sobre hidróxido sódico 1%.

Shahrokh y Chesbro (32) se sirven para la digestión de una mezcla de ácidos sulfúrico y crómico, lo mismo que Leipert pero utilizan como reductor ácido fosforoso en lugar del arsenioso como hace éste. El destilado lo recogen sobre una solución de sulfito alcalino.

Moran (33) utiliza también el método de digestión con ácido crómico y sulfúrico, sometiendo a una ebullición cuidadosa para eliminar los cloruros y ~~retener~~ el iodo. El porcentaje de recuperación depende de la cantidad de ácido fosforoso empleada, ya esté presente o no el peróxido de hidrógeno, y de la razón y duración de la destilación.

Fashenay Trevorrow (34) digieren la muestra con dicromato potásico-ácido sulfúrico en presencia de pequeñas cantidades de sulfato cérico, llevando a cabo la digestión tan rápidamente como sea posible. Calientan a 195°C para eliminar el ácido acético y sustancias volátiles, que se puedan haber formado. Si el olor de ácido acético, bromo, etc., es detectable, enfrían, añaden agua destilada y calientan de nuevo a 195°C. A continuación enfrían, diluyen con agua y agregan ácido fosforoso, destilando seguidamente.

Matthews, Curtis y Brode (35) presentan un método para la determinación de iodo en sustancia biológicas, tales como sangre, orina y alimentos secos. Oxidan con trióxido de

como en medio sulfúrico concentrado y a continuación destilan después de haber agregado ácido fosforoso para la reducción, recogiendo el destilado sobre una solución conteniendo 0'5 c. c. de carbonato potásico 0'5 M y 0'5 c.c. de ácido sulfuroso 0'1 M.

Chaney (36) se sirve también del trióxido de cromo en medio sulfúrico concentrado para destruir la materia orgánica y oxidar el iodo al estado de ácido iódico no volátil. El Exceso de ácido crómico junto con el ácido iódico es entonces reducido asimismo por ácido fosforoso. El iodo se destila, a volumen constante, en un aparato especial que presenta, recogiéndose sobre una solución alcalina. Discute el efecto producido por la adición de reactivos al ácido fosforoso, tales como agua oxigenada, a fin de que la recuperación del iodo en el proceso de destilación sea completa.

Gross, Wood y McHargue (37) siguen el mismo procedimiento que Matthews, Crutis y Brode. El exceso de trióxido de cromo lo eliminan calentando rápidamente a 220°C y manteniendo esta temperatura durante 5 minutos.

Baker (38) determina el iodo en varios tejidos. Precipita la proteína con el reactivo sulfato de zinc de Somogyi, lava y entonces se sirve del trióxido de cromo y del ácido fosforoso, como los anteriores.

Houston (39) lleva a cabo la digestión de la muestra del mismo modo que Matthews, Curtis y Brode.

Thomas y colaboradores (40) presentan un aparato para la digestión y subsiguiente destilación. Utilizan también el trióxido de cromo para la oxidación y el ácido fosforoso para la reducción.

Godfrey y colaboradores (41) utilizan el método de digestión de Matthews, Curtis y Brode, aunque para materias vegetales es necesaria una previa combustión seca, ya que el método no es apto para manejar las enormes cantidades de materia orgánica presente.

Ellis y Duncan (42) presentan un aparato de destilación a presión reducida, para la determinación de iodo. Utilizan también el trióxido de cromo y el ácido fosforoso. El destilado lo recogen sobre una solución que contiene 1 c.c. de hidróxido sódico 1% y 3 gotas de arsenito sódico 0'1 N.

1.1.2. Métodos analíticos.— Entre los métodos analíticos propiamente dichos, utilizados para la determinación de iodo, podemos citar los siguientes: volumetría, polarografía, espectrografía, colorimetría, etc.

Los primeramente utilizados fueron los métodos volumétricos, pero a medida que fué avanzando la técnica aparecieron nuevos métodos, que consiguieron una mayor precisión y exactitud en la determinación del iodo.

Norris y Rama Rao (18) tratan el destilado con ácido nitrosulfúrico para oxidar el ioduro a iodo libre, que lue

go extraen con tetracloruro de carbono; el exceso de ácido lo eliminan con acetato sódico y luego determinan por valoración con tiosulfato sódico. Con este método detectan hasta 0'5 p.p.m. de iodo.

Leipert (30) también utiliza la valoración.

Fashena y Trevorrow (34) calientan el destilado a unos 150°C y pasan una suave corriente de aire a su través durante 15 ó 30 minutos, según sea la cantidad de iodo presente. Acidifican y evaporan a un pequeño volumen, también dependiente de la cantidad de iodo y valoran asimismo con tiosulfato sódico.

Matthews, Curtis y Brode (35) oxidan el destilado con permanganato potásico, añaden ácido fosfórico 85% para regular el pH; también añaden nitrito sódico para eliminar el exceso de permanganato y urea para eliminar el exceso de nitrito sódico. Entonces agregan ioduro potásico, que reacciona con el iodato y libera iodo que es valorado con una solución de tiosulfato 0'00002 N, utilizando engrudo de almidón como indicador.

Los errores que cometen son del 5% con cantidades de iodo que oscilan entre 2 y 400 gamas. El procedimiento del permanganato conduce a mejores resultados que los obtenidos por el uso de cloro y bromo.

Riggs y Man (27) oxidan también a iodato con permanganato potásico, reducen el exceso de permanganato y valoran el iodo libre con tiosulfato sódico, después de la adición de

ioduro potásico. Obtienen un error medio de 6'5%.

Hageman y colaboradores (21) aconsejan también la utilización de permanganato potásico y dicen que es necesario que la solución se enfíe con hielo antes de su valoración con tiosulfato sódico y que se haga un ensayo en blanco para cada serie de determinaciones. Las recuperaciones logradas oscilan entre 97 y 103 %.

Shahrokh (28) libera el yodo con ioduro potásico, ajusta el pH a 6 por adición de fosfato disódico y lleva a cabo la valoración tan lentamente como desea.

Philena Young (43) hace un estudio de los métodos volumétricos en que intervienen las sales céricas. Dice que el ioduro en medio sulfúrico puede ser valorado potenciométricamente con sulfato cérico. Se forma yodo. Cantidades moderadas de bromuro no interfieren. La misma valoración si se hace en medio clorhídrico conduce a la formación de cloruro de yodo. En la última valoración, el punto final puede determinarse por la desaparición del color debido al yodo en un glóbulo de disolvente inmiscible, como tetracloruro de carbono. Ioduro en medio sulfúrico conteniendo acetona se puede valorar con sulfato cérico, utilizando "Ferrouin" como indicador. El yodo liberado reacciona con la acetona para dar yodo-acetona. El método es exacto en presencia de cantidades limitadas de iones cloruro y bromuro. El yodo se ha determinado en el tiroides por valoración del ioduro en medio clorhídrico con sulfato cérico y con "Ferrouin" como indicador, o con cloroformo para detectar

el punto final del monoclóruo de iodo.

Una causa de error en las valoraciones se encuentra en la determinación del punto final. Este error puede eliminarse en parte por el uso de métodos electrométricos, que dan este punto final con mayor precisión.

Bratton y colaboradores (20) eliminan el bromo en exceso por una corriente de aire a 100°C. Después de agregar 10 mg. de ioduro potásico, valoran el iodo con tiosulfato utilizando un método electrométrico para determinar el punto final. Determinan con este método hasta 0'04 gamas de iodo.

Wooster y colaboradores (44) oxidan el iodo al estado unipositivo por bromo generado electrolíticamente por medida de la corriente entre dos electrodos indicadores de platino con una diferencia de potencial de unos 140 milivolts. Análisis confirmativos han mostrado una exactitud de 2% para muestras de 13 a 50 gamas y de 0'5% para muestras de 65 a 2000 gamas.

El método de valoración amperométrica también es utilizado por Kramer y colaboradores (45) para la determinación de iodo, en un estudio que hacen sobre las propiedades germicidas de este elemento, en soluciones acuosas, a un pH determinado. Para obtener resultado precisos, sensibilizan previamente los electrodos por un procedimiento apropiado.

La valoración la efectúan con óxido de "phenyl-arsene" 0'003 N siendo los errores cometidos de \pm 0'01 p.p.m. en

concentraciones que varían de 0'2 a 2'0 p.p.m.

Kolthoff y Jordan (46) aprovechan los métodos electrométricos para la determinación de ioduros en concentraciones que van de 10^{-5} a 10^{-3} M. Para ello miden la corriente anódica de difusión con un electrodo rotatorio de alambre de platino, a un potencial de + 0'65 volts en un medio electrolítico de ácido sulfúrico 1M, más ácido cianhídrico 0'01 M.

La aplicación de las características voltamétricas del sistema iodo-ioduro y de varios agentes oxidantes y reductores conduce al desarrollo de varios métodos de valoración amperométrica para la determinación de ioduro en soluciones muy diluidas. El ioduro puede ser valorado con iodato o permanganato potásico standard en medio sulfúrico a un potencial de + 0'65 volts. Valoraciones a un potencial de + 0'2 volts con cerio cérico en presencia de ácido cianhídrico y con permanganato en presencia de acetona o de ácido cianhídrico, dan buenos resultados, pero tienen el inconveniente de que interfieren otros haluros. Un método preciso, eficaz para concentraciones de ioduro extremadamente pequeñas, se basa en la oxidación del ioduro a iodato y la subsiguiente valoración de éste.

Utilizando los métodos de valoración amperométrica, alcanzaron una precisión y exactitud del 0'2% en concentraciones comprendidas entre 10^{-5} y 10^{-3} y de 1 a 5% en concentraciones más bajas, tales como 10^{-7} a 10^{-6} M.

Godfrey y colaboradores (41) analizan el iodo polarográficamente en agua, suelos y muestras vegetales obteniendo resultados con errores del 10% cuando el contenido en iodo es alrededor de 0'5 gamas y del 5% cuando oscila entre 2 y 40 gamas. El problema más difícil encontrado, en la adaptación del método polarográfico, fué evitar las altas concentraciones salinas en el pequeño volumen de la solución final. Una gota o menos de solución puede analizarse polarográficamente si la concentración salina es baja. Esta dificultad fué salvada por el uso de ozono en lugar de cloro como agente oxidante; con ozono el iodo se oxida en el destilado alcalino, mientras que con el cloro el destilado alcalino debe ser acidificado para la oxidación y entonces alcalinizado para su ulterior concentración.

La sensibilidad de este método permite la determinación de iodo, presente en pequeñas cantidades en sustancias vegetales, sin la necesidad de manejar grandes muestras.

Smith y Taylor (47) adaptan el método polarográfico a la determinación de cantidades de ioduro del orden de las gamas e inferiores, hasta 0'03 gamas por muestra. El método consiste en oxidar el ioduro a iodato con agua de bromo, reduciendo a continuación a ioduro con la ayuda del electrodo de goteo de mercurio. Grandes cantidades de cloruros y bromuros no interfieren, pero metales pesados tales como, cobre, plomo y cadmio en grandes cantidades, relativamente, y ciertos tipos de materia orgánica reducible hacen necesaria la separa-

ción del ioduro antes de su determinación. Cuando en una muestra se hallan presentes simultáneamente los iones ioduro y iodato, ambos se pueden determinar por medida polarográfica antes y después de la oxidación.

Keller y Smith (48) dicen que bajo las condiciones experimentales ordinarias no se puede registrar el espectro de emisión característico de los halógenos con el espectrógrafo de emisión. Hacen ciertas modificaciones experimentales para que sea posible la aplicación de los procedimientos espectrográficos a los estudios analíticos de los compuestos halogenados. Hacen una investigación espectrográfica aplicando una descarga de alta frecuencia sin electrodos. Utilizan también un sistema de alto vacío que alcanza una presión de 10^{-4} mm. de mercurio. Este tipo de análisis permite determinaciones cualitativas excelentes de cloro, bromo y iodo en compuestos orgánicos e inorgánicos. Se puede detectar de 0'001 a 0'01% de iodo como ioduro potásico en cloruro potásico. Las condiciones experimentales no permiten determinaciones cuantitativas con una muestra standard interna. Al examinar el espectro del iodo del ácido p-iodobenzóico, notaron la presencia de una intensa línea espectral con una longitud de onda de 4321'6 Å. Esta línea se produjo con igual relativa intensidad en todos los espectros de los compuestos de iodo y la asociaron definitivamente con este elemento. Esta línea espectral no se había reseñado con anterioridad; tal vez su aparición puede ser debida a una transición electrónica que es especialmente suscepti

ble a la excitación de alta frecuencia.

Talbot y colaboradores (49) modifican el método de valoración de Riggs y Man para su adaptación a las técnicas colorimétricas.

Gross, Wood y McHargue (37) determinan el iodo contenido en materiales orgánicos e inorgánicos por un método espectrofotométrico bastante sensible, ya que permite un rango de apreciación de 1 a 14 gamas. Para el desarrollo del color siguen la directriz aconsejada por Groak consistente en oxidar a iodato con permanganato en medio sulfúrico, eliminar el exceso de permanganato con nitrito sódico y el de éste con urea. Acto seguido agregan ioduro potásico y almidón desarrollándose el color azul característico; el porcentaje de transmisión de esta solución lo miden con un espectrofotómetro utilizando una longitud de onda de 575 m μ . Los errores máximos obtenidos con este método en muestras repetidas fueron del 2'5%.

Houston (39) sigue el método espectrofotométrico de Gross, Wood y McHargue, haciendo modificaciones que lo habilitan para determinar menores cantidades de iodo, y extienden grandemente su utilidad. Disminuye el volumen final de 50 a 5 c.c. pudiendo de esta forma detectarse fácilmente 0'1 gama de iodo. También disminuye las concentraciones de los reactivos a fin de que el cromógeno ioduro-almidón formado sea más estable. Sustituye el ácido sulfúrico por el ácido fosfórico en orden a mantener el pH de la solución aproximadamente a 2'5.

El color es estable para un tiempo indefinido si la solución se mantiene en un baño de hielo hasta que se hacen las lecturas de la transmisión. Este enfriamiento también aumenta la sensibilidad de la reacción almidón-ioduro, especialmente a concentraciones de iodo más bajas.

Para 20 determinaciones da un error medio de ± 0.02 gamas, siendo independiente de la cantidad de iodo en el intervalo de 0.10 a 5.00 gamas.

F.A. Bosch y J. de la Rubia Pacheco (50) presentan un método colorimétrico basado en la reacción almidón-ioduro para la determinación de ioduros.

Operan de forma tal que es posible la determinación de concentraciones de ioduro comprendidas entre 0.5 y 1200 gamas por c.c. de problema.

Utilizan como oxidantes del ioduro, agua de bromo o nitrosa según que la concentración de ioduro sea pequeña o grande; en el primer caso el producto de la oxidación es el iodato, que con ioduro deja iodo elemental en libertad y en el segundo el mismo iodo elemental.

Para estabilizar el color agregan una cantidad razonable de urea (0.2 gramos).

Los errores debidos a esta técnica son del 3%, cayendo dentro de los límites permitidos al microanálisis. No interfieren bromuros ni cloruros, siendo en cambio necesario eliminar sustancias orgánicas y los iones férrico, bromato y cromato y análogos.

Walaszek-Piotrowski y Koch (23) oxidan con bromo para conseguir sales de iodato solubles, cuya concentración se determina colorimétricamente con el indicador yoduro potásico-almidón. La recuperación de iodo es de 99 \pm 3% en el intervalo de 1 a 10 gamas de iodo por milígramo de muestra.

Custer y Natelson (51) describen procedimientos para la microdeterminación espectrofotométrica de iodo. Reseñan los espectros de absorción de luz para iodo en agua, soluciones de yoduro potásico, benceno, tolueno, alcohol y cloroformo. Los altos picos de absorción en la región del ultravioleta para el iodo elemental en tolueno, benceno y soluciones de yoduro potásico, permiten a estos disolventes ser usados para la determinación de trazas de iodo con el espectrofotómetro. La sensibilidad se aumenta seis veces al convertir el iodo en iodato con permanganato alcalino, cuyo exceso se elimina con peróxido de hidrógeno. El iodato reacciona con yoduro en presencia de ácido para liberar el iodo a ser determinado. El iodo se transfiere por procedimientos de extracción a benceno tolueno o soluciones de yoduro potásico. Con estos métodos pueden determinarse hasta 0.2 gamas de iodo fácilmente.

Las lecturas se efectúan a 352 ó 289 $m\mu$ para la solución de yoduro potásico, a 311 $m\mu$ para el tolueno y a 300 $m\mu$ con lámpara de hidrógeno ó 305 $m\mu$ con lámpara de wolframio para el benceno.

Stetbacher (52) dice que el método de oxidación a

iodato con bromo, da buenos resultados, especialmente cuando el iodo liberado, disuelto en sulfuro de carbono, se mide colorimétricamente.

Ovenston y Rees (53) presentan un método para la de terminación espectrofotométrica de iodo por extracción con di solventes orgánicos.

Después de extraer el iodo de la fase acuosa con un volumen medido de cloroformo (o tetracloruro de carbono) de la forma usual, una porción de 5 c.c. de extracto se transfiere a un aforado de 10 c.c. A éste se añade 1 c.c. de una solu ción 2% de ioduro potásico en alcohol etílico de 95% y entonces la solución se completa a 10 c.c. con alcohol etílico de 95% y se mezcla. La extinción de esta solución se mide a 360 mp en una cubeta de 1 cm., utilizando un espectrofotómetro fo toeléctrico. El contenido en iodo se obtiene de una curva stan dard preparada con cantidades de iodo conocidas, sometidas al mismo tratamiento que la muestra.

McHargue y colaboradores (19) evaporan a sequedad la solución problema, calcinan suavemente, disuelven en unas pocas gotas de agua y separan con alcohol etílico y sulfuro de carbono. Después de añadir ácido sulfuroso, ácido sulfúrico y nitrato sódico el iodo se determina finalmente por colorime tría.

Shahrokh y Chesbro (32) después de la oxidación con cloro y liberación por ioduro potásico, determinan el iodo li

bre en un espectrofotómetro de cuarzo Beckman a una longitud de onda de 353 μ con una lámpara de wolframio. Si se tiene luz ultravioleta, es preferible usar una longitud de onda de 290 μ , que aumenta la sensibilidad en un 33%. La precisión del método es tal que a 353 μ 0'5 gamas de iodo pueden determinarse con una exactitud de \pm 0'05 gamas. En este intervalo de concentraciones el colorímetro da un error máximo del 10%.

Lachiver (54) agrupa las diversas técnicas actualmente propuestas para la valoración de cantidades muy pequeñas de iodo en tres categorías: microvolumetría, colorimetría directa y colorimetría por el método catalítico.

Hace un estudio crítico de todos los métodos propuestos y llega a la conclusión de que los de las dos primeras categorías sólo son aceptables para cantidades de iodo del orden de las gamas, mientras que el método catalítico es infinitamente más sensible, siendo su límite de sensibilidad del orden de 0'0002 gamas/c.c.

Los métodos catalíticos se basan en que el iodo, en cantidades pequeñísimas, actúa catalizando una reacción Redox que en su ausencia sería nula o muy lenta. El aumento correspondiente de la velocidad de reacción es en general función de la concentración del catalizador, en este caso el iodo al estado de ioduro.

La reacción de oxidación-reducción elegida por Lachiver para su método fué la de oxidación del ácido arsenioso por las sales céricas en medio ácido. Indica que la actividad cata

lítica del iodo en esta reacción no es específica para este elemento. La reacción también es catalizada fuertemente por el osmio y probablemente por el rutenio y en menor grado por el cloro, bromo y bromo en presencia de sales manganosas.

Hay muchos iones que interfieren bajo diversos aspectos. Unos reducen parte de las sales céricas, otros inhiben la actividad catalítica del iodo como Hg^{++} , Pb^{++} , Ag^+ , cianuro y sulfocianuro, y algunas sales neutras la disminuyen considerablemente, tales como, sulfato sódico, sulfato potásico, nitrato potásico, etc.

El método catalítico ha sido utilizado por muchos investigadores. Los primeros que lo aplicaron a la determinación de iodo fueron Sandell y Kolthoff (55) (56). Utilizaban como indicador, sulfato de ortofenantrolina ferrosa, para determinar más precisamente el punto final de la reacción; la solución adquiere un color rosa cuando el cerio cérico ha sido reducido, mientras que el indicador es prácticamente incoloro en presencia de un ligero exceso de cerio cérico.

Chaney (36) adapta la acción catalítica del iodo, sobre la reducción del sulfato cérico, a la microdeterminación cuantitativa de iodo en sustancias biológicas. Obtiene resultados satisfactorios con cantidades tan pequeñas como 0'05 gamas de iodo.

En un trabajo posterior (57), para seguir el curso de la reacción, dispone de un colorímetro con un registro gráfico y provisto de una fuente de luz muy estable. El colorímetro

tro está especialmente diseñado para la medida de trazas de iodo (0'001 a 0'5 gamas en 5 c.c. de solución).

La sensibilidad de este método con registro gráfico es de 0'0002 gamas por 1 c.c. de la solución final ó 0'001 gamas si se utilizan 5 c.c. En el intervalo de 0'05 a 0'10 gamas la reproducibilidad de las determinaciones es del orden de \pm 0'001 gamas en 5 c.c. de la solución de ensayo.

El método catalítico se aplica generalmente a la determinación de iodo en sustancias biológicas tales como tiroides, sangre, hígado, leche, etc. Unos autores utilizan sulfato cérico, otros sulfato amónico cérico y en general siguen todos el método propuesto por Chaney con alguna modificación. Entre los autores que se han servido de este método se encuentran:

Salter y McKay (22) que determinan iodo en sangre y tiroides de hombre y de pequeños animales con un error de 1'5%.

Decker y Hayden (25) utilizan el método de Salter para la determinación de iodo en el suero de la sangre. Utilizaron iodo radiactivo, I^{134} , como elemento trazador para determinar cuantitativamente la exactitud del procedimiento, y seguir paso a paso la reacción para saber si hay pérdidas y donde tienen lugar. Obtienen un valor medio de recuperación de 99'8%.

Taurgo y Chaikoff (31) también se sirven para la comprobación del método del isotopo I^{131} . Este fué determinado midiendo la radiactividad con un contador Geiger-Müller. Así fué

posible seguir la conducta del iodo en los diversos pasos del procedimiento.

Baker (38), Thomas y colaboradores (40), Carr y colaboradores (58), Lein y Schwartz (59) utilizan también el método catalítico, aplicado por primera vez a la determinación de ioduros por Sandell y Kolthoff.

Nesh y Peacock (60) encontraron provechoso en la aplicación del método de Baker, añadir ioduro radiactivo, como trazador, al precipitado de proteína disuelto, justamente antes de la digestión. La validez de este paso se confrontó y encontraron que el ~~ioduro~~ ioduro radiactivo se convirtió completamente en iodato conjuntamente con el ioduro orgánico. El porcentaje de recuperación después de la destilación se determina por la medida de rayos gama ~~en~~ el destilado. El valor obtenido por el método colorimétrico se corrige en un porcentaje que incluye la pérdida de iodo debida a la destilación y a otras causas a lo largo del proceso.

Moran (33) utiliza el método de Chaney con algunas ligeras modificaciones. Hace un estudio de los factores que intervienen en el método de Chaney que va desde la determinación de las impurezas en los diversos reactivos hasta la determinación de las constantes de la reacción ácido arsenioso-sulfato amónico cérico. El líquido problema conduce a bajos resultados si contiene iodato, que no cataliza la reacción. La presencia de la luz solar cataliza la reacción y se debe por es-

to evitar.

Zak y colaboradores (29) cometen errores de un 15% los cuales pueden ser disminuidos por el análisis repetido de las muestras. Verifican todos los pasos del método en un mismo recipiente.

Sobel y Sapsin (61) también llevan a cabo todos los pasos del método en un mismo recipiente. Así consiguen ventajas como:

La cantidad requerida de suero es solamente 0'5 c.c.

Las cantidades de reactivos son grandemente reducidas.

El tiempo es reducido a la mitad, de 375 minutos en el método de Chaney a 180 minutos en el modificado.

Los índices de recuperación obtenidos por Ellis y Duncan (42) son del orden del 96%.

Binnerts (24) determina iodo en leche por el método catalítico. Para las medidas colorimétricas utiliza un espectrofotómetro tipo Beckman con una longitud de onda de 315 $m\mu$ y una lámpara de wolframio.

Chapman y Sherwood (26) presentan un método espectrofotométrico para la determinación conjunta de halógenos en naftas de petróleo y catalizadores; su principal característica consiste en que los productos de reacción formados entre los iones cloruro, bromuro o ioduro y el sulfato paladioso, en solución acuosa, muestran un espectro de absorción característico en la región ultravioleta. Cuando estos haluros se pre-

sentan juntos, pueden ser separados por oxidación selectiva y determinados individualmente; los oxidantes elegidos fueron el bióxido de manganeso que oxida al ión ioduro sin pérdida de los iones cloruro y bromuro, y el bióxido de plomo que oxida a los iones bromuro y ioduro sin pérdida de ión cloruro; estas oxidaciones se verifican en las condiciones adecuadas de pH, calentamiento, etc.

Las curvas de calibrado ~~para~~ los iones cloruro y bromuro las obtienen midiendo las absorciones a 230 m μ y la del ioduro a 390 m μ .

Interfieren gran cantidad de aniones: acetato, tartrato, citrato, nitrito, nitrato, sulfuro, sulfito, tiosulfato, hidrosulfito, cianuro, tiocianato, hipofosf~~ato~~ y fosfito, que absorben en la región del ultravioleta, pero que pueden fácilmente ser eliminados por fusión con carbonato sódico.

También interfieren los aniones cromato, manganato, y molibdato, y el catión Na⁺.

Los errores cometidos con este método son del 5%.

Johannesson (62) se sirve de la "o-tolidina" para la determinación de iodo. La "o-tolidina" en solución ácida no reacciona con iodo libre en presencia de ioduro, pero la adición de cloruro mercurico para formar un complejo con el ión ioduro conduce a la reacción indicada por la ecuación $I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2OI + I^-$ desplazada hacia la derecha. El ión hidratado yodino reacciona rápida y completamente con la "o-tolidina". Esta reacción permite el rápido y cuantitativo

desarrollo de un color amarillo en presencia de iodo libre, que puede ser determinado espectrofotométricamente a una longitud de onda de 425 μ . El procedimiento está sujeto a la interferencia de otros agentes oxidantes, con la excepción del iodato, que no reacciona con "o-tolidina" bajo estas condiciones. El método es muy sensible; con células de absorción de 4 cm. pueden determinarse 0'1 p.p.m. de iodo con una precisión de 5%.

Raben (63) describe un método para la determinación de pequeñas cantidades de iodo en que el procedimiento cuantitativo es una medida de la radiactividad. Iodo lábil se produce por la reacción de una cantidad desconocida en forma de iodato, con un exceso de ioduro radiactivo de actividad específica conocida. El iodo se extrae con tetracloruro de carbono y la radiactividad en el tetracloruro de carbono se determina por contaje de los rayos gama.

A propósito de los estudios bioquímicos utilizando iodo radiactivo, I^{131} , como trazador, es deseable tener un método simple, sensible y enteramente válido para la medida de la radiactividad de las muestras.

Barry (64) presenta un trabajo dirigido a la consecución de tal método, con una particular referencia al tiroi-des de la rata, pero que es adaptable con modificaciones apropiadas a otros materiales o compuestos biológicos.

En este procedimiento el iodo de la muestra es oxidado a iodato con permanganato potásico en medio sulfúrico, re

ducido a ioduro con sulfito ácido de sodio, hasta que el líquido se torna incoloro y el ioduro precipitado, como ioduro de paladio, agregando cloruro paladioso.

El precipitado de ioduro de paladio se filtra, lava y deseca a 110°C durante unas pocas horas y se mide su radiactividad con un contador.

Las recuperaciones obtenidas al añadir iodo radiactivo son del 99%.

1.2. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL METODO

Según hemos visto en el apartado 1.1.2. existen gran cantidad de métodos analíticos para la determinación de microcantidades de iodo. Los primeros utilizados fueron los volumétricos, pero no son adecuados para la determinación de las pequeñísimas cantidades de iodo, del orden de las gamas, que encontraremos en los suelos; además en la determinación del punto final interviene de una manera extraordinaria el factor personal. También se han propuesto métodos electrométricos para la determinación del punto final, que pueden ser útiles en la valoración de cantidades del orden del mg. Los métodos polarográficos, aunque son bastante sensibles exigen una gran meticulosidad en la preparación de la muestra, siendo el problema más difícil,

el evitar las altas concentraciones salinas en el pequeño volumen de la solución final.

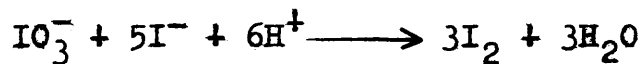
Los métodos colorimétricos son, según nuestro modo de ver, los más adecuados para la determinación de microcantidades de iodo, tanto por su precisión como por su comodidad. Se han utilizado numerosos reactivos para el desarrollo del color; el almidón además de ser específico para el iodo es muy asequible, siendo el preferido por la mayoría de los autores y por tanto el que nosotros utilizaremos. Entre los colorimétricos el método catalítico es el más sensible, pero tiene el inconveniente de que no es específico para el iodo; interfieren gran cantidad de iones (entre ellos el osmio, con un carácter muy marcado) y es muy laborioso y entretenido, y por ello lo hemos desechado.

Para el desarrollo de nuestro método hemos seguido la directriz propuesta por varios autores (35)(37) (39), con algunas modificaciones, dirigidas a conseguir una mayor utilidad para nuestros fines.

De manera semejante a como hicimos en la revisión bibliográfica y abarcando los mismos puntos, vamos a hacer dos apartados que se referirán a: 1º desarrollo y medida del color y 2º transformaciones previas.

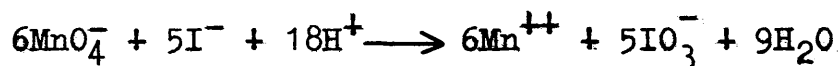
1.2.1. Desarrollo y medida del color.

Para que el iodo dé el color azul característico con el almidón debe encontrarse en estado elemental. Hay dos procedimientos para conseguirlo: 1º oxidar con un agente oxidante adecuado, para que el iodo pase directamente al estado elemental, o 2º utilizar un agente oxidante más enérgico que lo lleve hasta iodato, y entonces reducir con ión ióduro, en medio ácido, según



Oxidando a iodato, la sensibilidad se multiplica por seis, dato muy interesante para tener en cuenta. Nosotros, dado el bajo nivel de iodo existente en los suelos, requeriremos un método de gran sensibilidad y es por lo que hemos elegido la oxidación a iodato.

Se han utilizado diversos agentes oxidante, tales como: bromo (20) (23) (44) (47) (50) (52), permanganato potásico (21) (27) (35) (37) (39) (49) (51) (64), cloro (54) y ozono (41). Nosotros, como la mayoría de los autores, hemos elegido el permanganato potásico. La reacción que tiene lugar se lleva a cabo como sigue

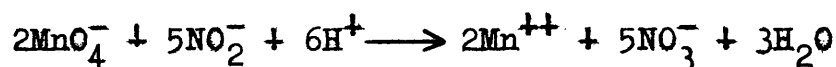


Esta reacción se verifica en medio

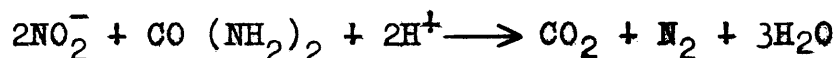
ácido. El ácido más adecuado es el sulfúrico, aunque algunos autores han ensayado también el fosfórico (38) (39). Nosotros utilizaremos el sulfúrico para regular la acidez, tanto de esta como de las reacciones posteriores.

El paso siguiente consiste en eliminar el exceso de agente oxidante con un reductor, que no ejerza ninguna influencia sobre el ión iodato. Los autores recomiendan el nitrito sódico (35) (37) (39); sin em bargo hay algunos que utilizan el peróxido de hidrógeno (51).

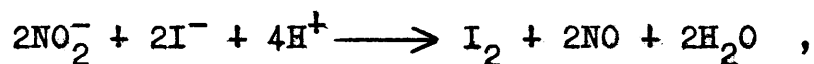
La reacción entre el permanganato y el nitrito se lleva a cabo según



Si la acidez no está bien regulada, la reacción se verifica con gran dificultad. Elegimos el nitrito sódico, ya que su eliminación es más sencilla que la del peróxido de hidrógeno. Esta eliminación, sin lugar a dudas, se lleva cabo con Urea, que además posee un efecto estabilizador sobre el complejo iodo-almidón (50). La reacción es según



La eliminación del exceso de ión nitrito es de capital importancia, pues sino podía oxidar al ión ioduro según



con el consiguiente error.

Al llegar a este punto se agrega el ioduro potásico para liberar el iodo, y el almidón, para que se desarrolle el color azul característico.

La marcha a seguir será, por tanto, la siguiente:

Oxidación con permanganato potásico.

Neutralización y acidificación con ácido sulfúrico.

Destrucción del exceso de permanganato con nitrito sódico.

Destrucción del exceso de nitrito sódico con Urea.

Adición de ioduro potásico y de almidón para desarrollar el color azul característico.

1.2.1.1. Espectro de absorción del complejo iodo-almidón.

Para observar la forma del espectro de absorción del com-

plejo obtenido según nuestras condiciones de trabajo hemos realizado medidas a distintas longitudes de onda y trazado la curva correspondiente. A continuación damos los detalles del experimento.

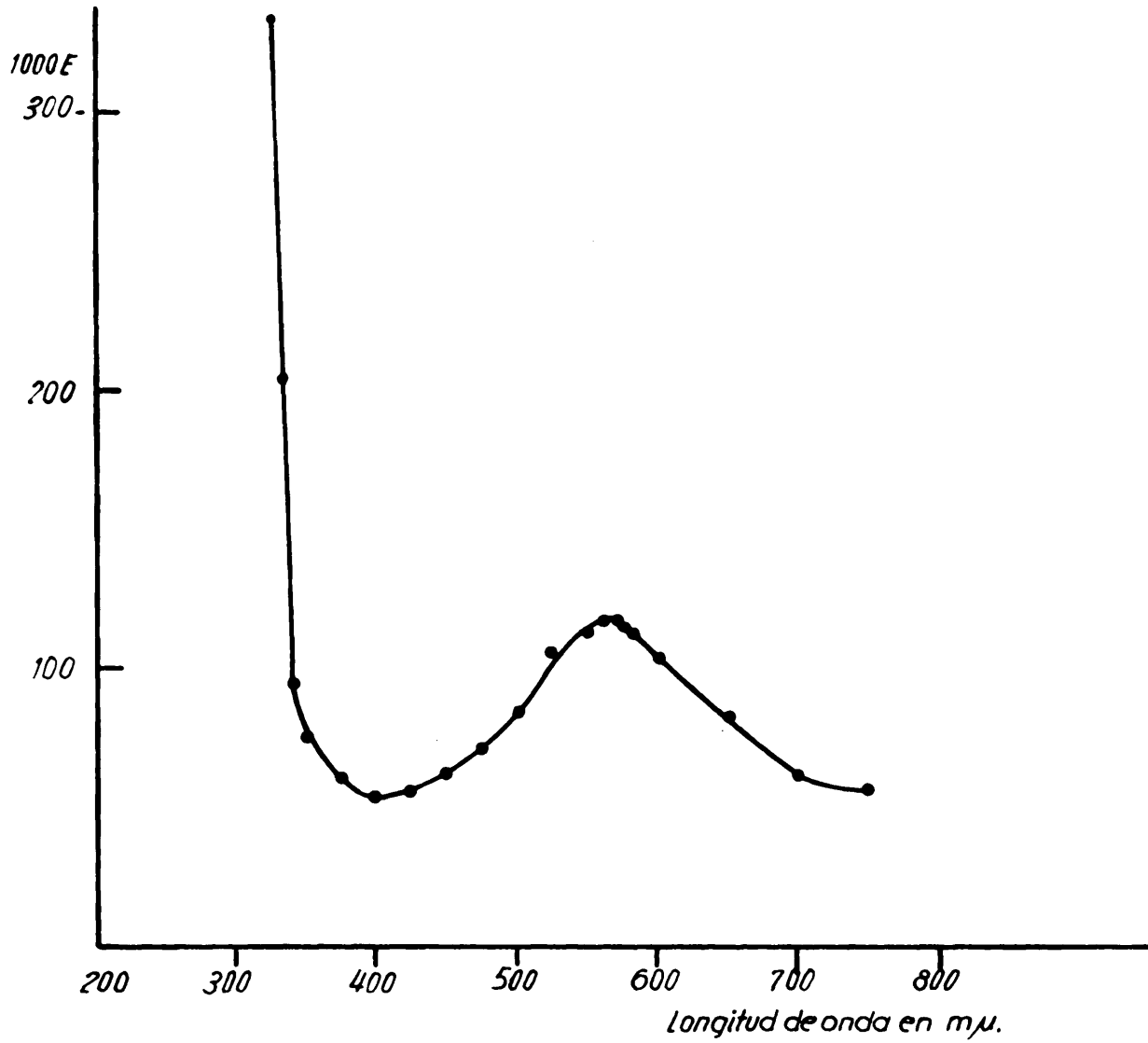
Se toma un erlenmeyer y se colocan 10 gamas de iodo y 10 c.c. de hidróxido sódico 1N; se agregan unas cuentas de vidrio para evitar las ebulliciones tumultuosas. Se oxida con 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico, se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M, necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M. Se deja enfriar y transfiere a un aforado de 50 c.c., se agregan 0'1 gramos de ioduro potásico y 5 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico y se completa a 50 c.c. Se mantiene en la oscuridad y a los 45 minutos, cuando el color se ha estabilizado, se mide la extinción a diferentes longitudes de onda con un espectrofotómetro Beckman. Se operó con sensibilidad 4, refiriendo las medidas a agua destilada.

Los resultados de la tabla siguiente se han representado en la fig. 1.

<u>mμ</u>	<u>1000. E</u>
325	333
330	203
340	94
350	75
375	60
400	53
425	55
450	62
475	70
500	84
525	105
550	112
560	116
570	116
575	113
580	112
600	103
650	82
700	60
750	55

En el espectro de absorción del complejo iodo-almidón, la extinción disminuye bruscamente, siendo mínima cuando la longitud de onda de la luz es de 400 mμ; a continuación crece alcanzando un máximo a 565

**Fig 1. ESPECTRO DE ABSORCION DEL
COMPLEJO IODO-ALMIDON**



mμ para luego volver a disminuir. La zona más adecuada para verificar las medidas será la comprendida entre 550 y 580 mμ.

Entre los filtros Ilford, utilizados en los colorímetros Spekker y EEL, los número 605 y 606 son los más indicados para llevar a cabo las medidas de la extinción (65). En la siguiente experiencia hemos comprobado que con el filtro nº 606 se obtiene mayor extinción que con el 605, y de ahí que lo hayamos escogido para llevar a cabo nuestro trabajo.

1.2.1.2. Variación de la extinción con el filtro utilizado.- Nuestro trabajo ordinario se ha de efectuar con un colorímetro de filtros, habiendo trabajado siempre con una colección de la serie "Ilford", por lo que hemos creído conveniente hacer una serie de medidas con cada uno de los filtros. A continuación damos los detalles y los resultados obtenidos.

Se toman dos erlenmeyers, y en cada uno de ellos se colocan 40 gamas de iodo y 10 c.c. de hidróxido sódico 1N; se agregan unas cuentas de vidrio para evitar las ebulliciones tumultuosas. Se oxida con 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico, se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permangana-

to potásico y 5 gotas de Urea 5M. Se deja enfriar y transfiere a un aforado de 50 c.c., se agregan 0'1 gramos de ioduro potásico y 5 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

Se mantiene en la oscuridad y a los 45 minutos se mide la extinción en un colorímetro EEL utilizando cubetas de 1 cm. y cada uno de los distintos filtros. Las medidas se harán a lo largo de todos los experimentos colocando siempre agua destilada en la cubeta de referencia

<u>Filtro</u>	<u>a) 1000. E</u>	<u>b) 1000. E</u>
601	260	270
602	310	320
603	350	365
604	450	460
605	600	630
606	630	680
607	575	620
608	400	430
609	325	340

Como se puede observar, el filtro amarillo nº 606 es el que da mayor extinción y es, por tanto, el que utilizaremos a lo largo de todos los experimentos.

1.2.1.3. Variación del color con el tiempo.- El desarrollo del color no es instantáneo y depende de las condiciones de trabajo. Hemos realizado algunos experimentos variando en ellos la concentración de iodo, el volumen y las cantidades de reactivos. Los detalles y los resultados se dan a continuación. Estos mismos resultados se han representado en la figura 2.

a) Se toma un erlenmeyer y se colocan 200 gamas de iodo y 50 c.c. de hidróxido sódico 1N; se agregan unas cuentas de vidrio para evitar las ebulliciones tumultuosas. Se oxida con 40 gotas de solución saturada de permanganato potásico, se agregan 55 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y 30 gotas de Urea 5M. Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 250 c.c., se agregan 2'5 gramos de ioduro potásico y 2⁰ c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 250 c.c.

A continuación se mide la extinción, a tiempos diferentes, con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>1000. E</u>
0	470
15	485
30	495
45	497
60	500
75	500
90	505
105	505
110	500
120	508

A los 45 minutos el color, prácticamen
te, yase ha estabilizado.

- b) En un erlenmeyer se colocan 5 gamas de iodo y 10 c.c. de hidróxido sódico 1N; se agregan unas cuentas de vi
drio para evitar las ebulliciones tumultuosas. Se oxi
da con 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico, se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas necesarias de nitrito sódico 1'5M para des-
truir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M. Se deja enfriar y transfiere a un aforado de 25 c.c., se agregan 0'5 gramos de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 25 c.c.

A continuación se mide la extinción, a

tiempos diferentes, con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 4 cm.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>1000. E</u>
1	385
5	412
10	446
15	479
20	498
25	514
30	528
35	540
40	549
45	560
50	564
55	567
60	568
65	569

Como se puede observar, el color a los 45 minutos, prácticamente ya se ha estabilizado.

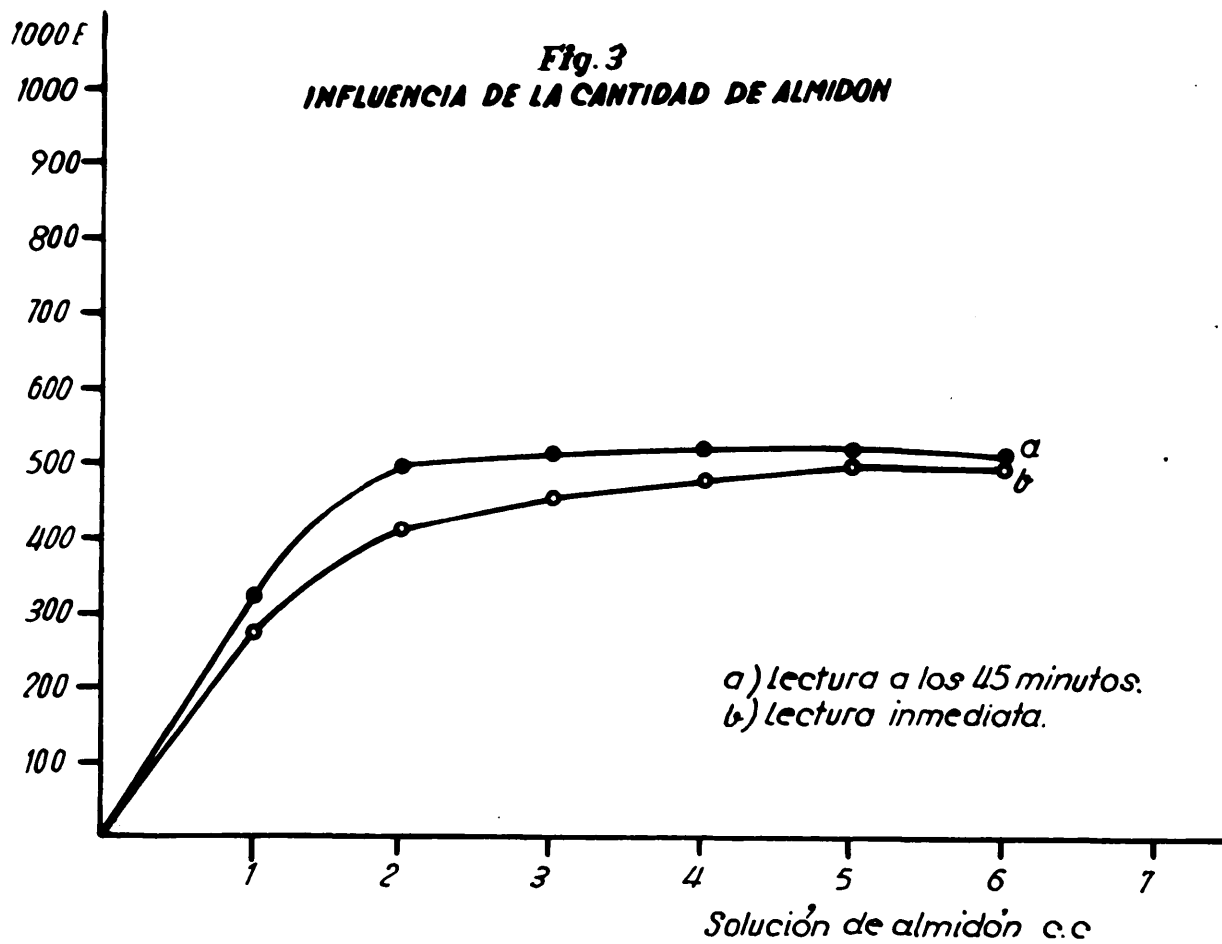
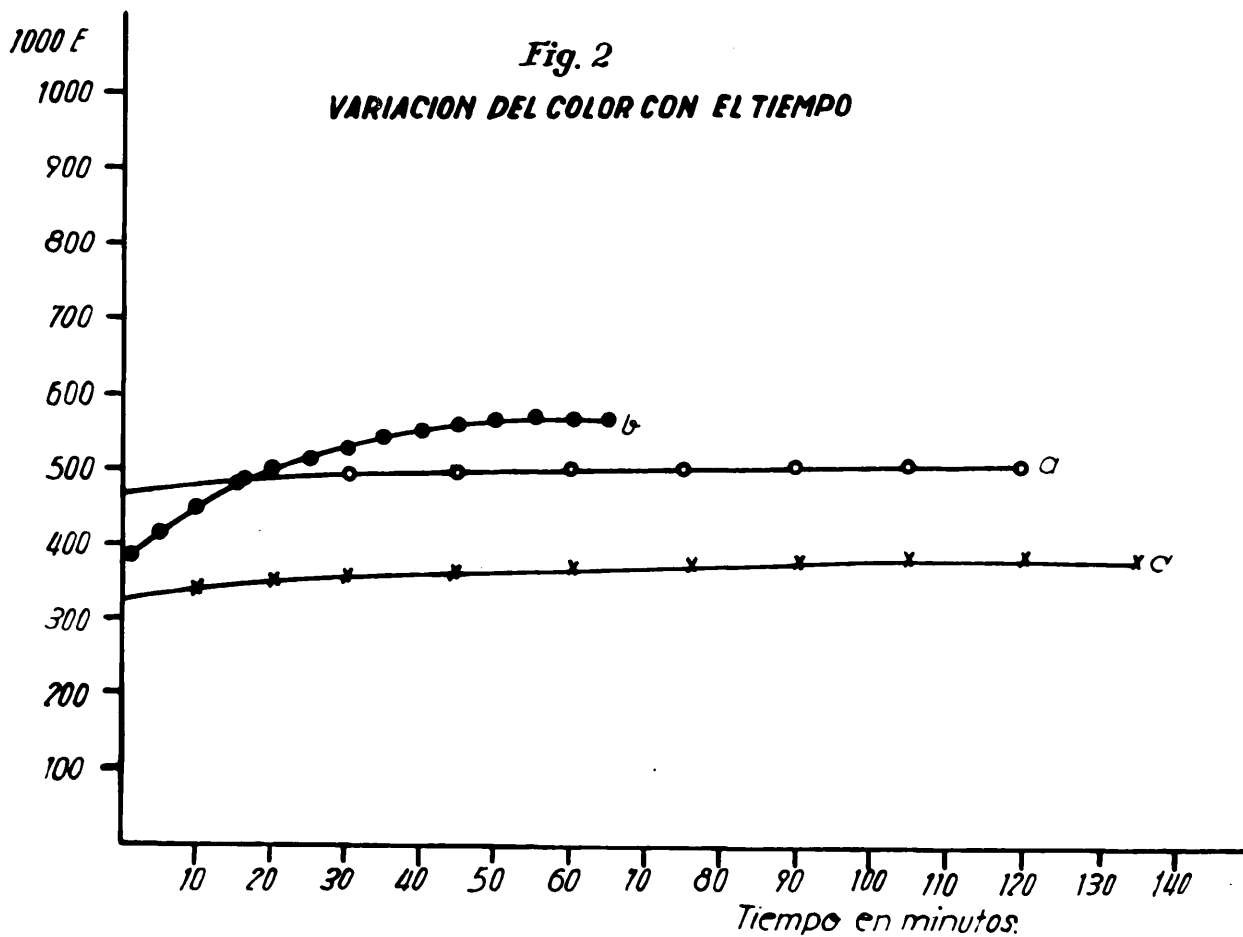
- c) En un erlenmeyer se colocan 30 gamas de iodo y 10 c. c. de hidróxido sódico 1N; se agregan unas cuentas de vidrio para agitar las ebulliciones tumultuosas. Se oxida con ocho gotas de solución saturada de per-

manganato potásico, se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y cinco gotas de Urea 5M. Se deja enfriar y transfiere a un aforado de 50 c.c., se agregan 0'5 gramos de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción, a tiempos diferentes, con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>1000. E</u>
10	340
20	350
30	353
45	360
60	367
76	371
90	373
105	380
120	380
135	380
150	383

A partir de los 45 minutos la variación es tan pequeña, que en la práctica podemos con



siderar que se ha estabilizado.

- d) Ensayo con cantidades crecientes de iodo, realizado en la forma ordinaria, haciendo la lectura inmediatamente y a los 45 minutos.

gammas iodo	Lec. inmediata	Lec. 45 min.	Lec.inmedia ta restando el blanco.	Lec.45min restando el blanco	dif.
0	6	20			
10	107	160	101	140	+ 39
14	166	170	160	150	- 10
20	235	250	229	230	+ 1
28	350	360	344	340	- 4
30	370	437	364	417	+ 53
40	510	535	504	515	+ 11
42	650	>1000	644	-	
50	640	665	634	645	+ 11
56	750	800	744	780	+ 36
70	925	1000	919	980	+ 61

De la observación de esta última tabla así como de las consignadas en los experimentos anteriores se saca la conclusión de que la variación del color con el tiempo es un fenómeno bastante complicado, por lo que se debe tener muy en cuenta al efectuar este tipo de análisis. En cinco de los ensayos realizados se han obtenido variaciones muy pequeñas, despreciables desde el punto de vista práctico; en otros tres la diferencia al-

canza valores de 53, 56 y 61 que corresponden a unas variaciones del 12, del 4 y del 6% respectivamente, finalmente en dos de las muestras se ha obtenido un aumento del 40%, resultado que consideramos excepcional.

- e) En el caso de destilados procedentes de muestras vegetales se observa un desarrollo del color progresivo sin llegar a una estabilización en intervalos de tiempo razonables. En las figuras 8 y 9 pueden verse unos ejemplos de este fenómeno. En estos casos hemos podido comprobar que los mejores resultados se obtienen si se hace una extrapolación a tiempo cero y se utiliza este valor para el cálculo de la cantidad de iodo.

1.2.1.4. Influencia del permanganato potásico.— Para su estudio hacemos el siguiente experimento:

Se toman 5 erlenmeyers y se colocan 70 gamas de iodo en cada uno de ellos, se agregan unas cuentas de vidrio para evitar las ebulliciones tumultuosas. Se oxida con 1, 3, 5, 7 y 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico, respectivamente y se agregan 4 c.c. de ácido sulfúrico 0'1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M, necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M. Se deja enfriar y transfiere a aforados de 50 c. c., se agregan 0'5 gramos de ioduro potásico y 4 c.c. de al-

midón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

Se mantiene en la oscuridad y a los 45 minutos se lee la extinción en un Spekker, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm.

<u>Gotas de permanganato potásico.</u>	<u>1000. E</u>
1	713
3	682
5	808
7	882
8	894

A medida que aumenta la cantidad de permanganato potásico, aumenta la extinción; ello es debido a que la concentración de agente oxidante no era suficiente para pasar todo el iodo al estado de iodato. La cantidad óptima de permanganato potásico es la de 8 gotas pues entonces la variación de la extinción es muy pequeña y probablemente debida a otras causas.

1.2.1.5. Influencia del ácido sulfúrico.- El objeto del sulfúrico es regular la acidez para que se lleven a cabo las reacciones en las debidas condiciones. Según algunos autores (37), hicimos experimentos agregando 4 c.c. de ácido

sulfúrico 0'1N para lograr la acidez óptima; debido tal vez al volumen de la muestra, la concentración de iones H^+ era demasiado pequeña y la reacción de reducción del exceso de permanganato por nitrito sódico se llevaba a cabo con bastante dificultad, consumiendo cantidades de nitrito sódico por encima de lo normal. Aumentamos la cantidad de sulfúrico hasta 10 c.c. de ácido sulfúrico 0'1 N, o sea, 1 c.c. de ácido sulfúrico 1N, con lo que mejoraron las condiciones de la reacción, disminuyendo además la cantidad de nitrito sódico agregada.

1.2.1.6. Influencia del nitrito sódico.- Se toman 5 erlenmeyers y se colocan 40 gamas de iodo y 10 c.c. de hidróxido sódico 1N en cada uno de ellos. Su contenido se oxida con 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico y se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N. A continuación se agregan cantidades crecientes de nitrito sódico, para destruir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M a cada uno de los erlenmeyers. Se deja enfriar y transfiere a aforados de 50 c.c.; se agregan 0'5 ~~gramas~~ de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción en un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm.

<u>Gotas de nitri to sódico.</u>	<u>1000. E</u>
6	465
7	460
8	465
9	450
10	470

La cantidad de nitrito sódico no influye en el valor de la extinción, pero hay que evitar un exceso, pues, si no se elimina totalmente por la Urea, puede oxidar el ioduro, que se agrega, a iodo, con el consiguiente error.

1.2.1.7. Influencia de la Urea.- Se toman 4 erlenmeyers y se colocan 40 gamas de iodo y 10 c.c. de hidróxido sódico 1N en cada uno de ellos. Su contenido se oxida con 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico, se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N y las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico. A continuación se agregan a cada uno de los erlenmeyers, cantidades crecientes de Urea 5M, 5,7,9 y 11 gotas, respectivamente. Se deja enfriar y transfiere a aforados de 50 c.c., se agregan 0'1 grams de ioduro potásico y 5 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a

50 c.c.

Se mide la extinción inmediatamente con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm.

<u>Gotas de Urea</u>	<u>1000. E</u>
5	533
7	530
9	530
11	535

El exceso de Urea no afecta a la extinción. El defecto de Urea si que influye, pues el nitrito sódico no eliminado, deja iodo en libertad, y por tanto, contribuye al aumento de la extinción. En nuestros experimentos agregaremos siempre 5 gotas de Urea 5M, para eliminar el exceso de ión nitrito.

1.2.1.8. Influencia del ioduro potásico y del almidón.-

Realizamos seis series de ensayos a los que vamos agregando cantidades crecientes de almidón, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 c.c., respectivamente. Dentro de cada serie lo que variamos es la cantidad de ioduro potásico agregada, siendo de 0, 0'1, 0'2, 0'3, 0'4 y 0'5 gramos, respectivamente.

En cada erlenmeyer colocamos 40 gamas de iodo y 10 c.c. de hidróxido sódico 1N; oxidamos con 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico y agregamos 11

c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5 M, necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico, y 5 gotas de Urea 5M. Dejamos enfriar y transferimos a un aforado de 50 c.c., donde agregamos las cantidades de ioduro potásico y almidón indicadas, completando hasta 50 c.c. A continuación medimos la extinción, inmediatamente y a los 45 minutos en un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm., obteniendo los resultados expresados a continuación.

Lectura inmediata

<u>Almidón en c.c.</u>	<u>Ioduro potásico en gramos</u>					
	<u>0</u>	<u>0'1</u>	<u>0'2</u>	<u>0'3</u>	<u>0'4</u>	<u>0'5</u>
1	5	280	295	265	273	250
2	5	490	410	410	780	440
3	3	475	510	440	445	440
4	5	500	485	465	475	455
5	5	510	495	485	520	690
6	3	520	495	480	490	465

 Lectura a los 45 minutos

<u>Almidón en c.c.</u>	<u>Ioduro potásico en gramos</u>					
	<u>0</u>	<u>0'1</u>	<u>0'2</u>	<u>0'3</u>	<u>0'4</u>	<u>0'5</u>
1	5	300	310	328	360	292
2	5	830	465	525	>1000	750
3	5	520	850	485	510	530
4	5	525	520	505	570	520
5	5	523	520	512	850	>1000
6	5	603	510	500	585	510

Se observan algunos resultados anormalmente altos. La cantidad de ioduro potásico no influye en el valor de la extinción, pero sí en la tonalidad del color, que pasa de azul a violáceo según aumenta. Utilizaremos 0'1 gramo de ioduro potásico como cantidad óptima.

La cantidad de almidón sí que influye, aumentando la extinción con éste, hasta un cierto límite en que se estabiliza. El valor óptimo es el de 5 c.c.

Como la cantidad de ioduro potásico no influye en la extinción, sacamos la media de ésta y la representamos gráficamente frente a la cantidad de almidón.

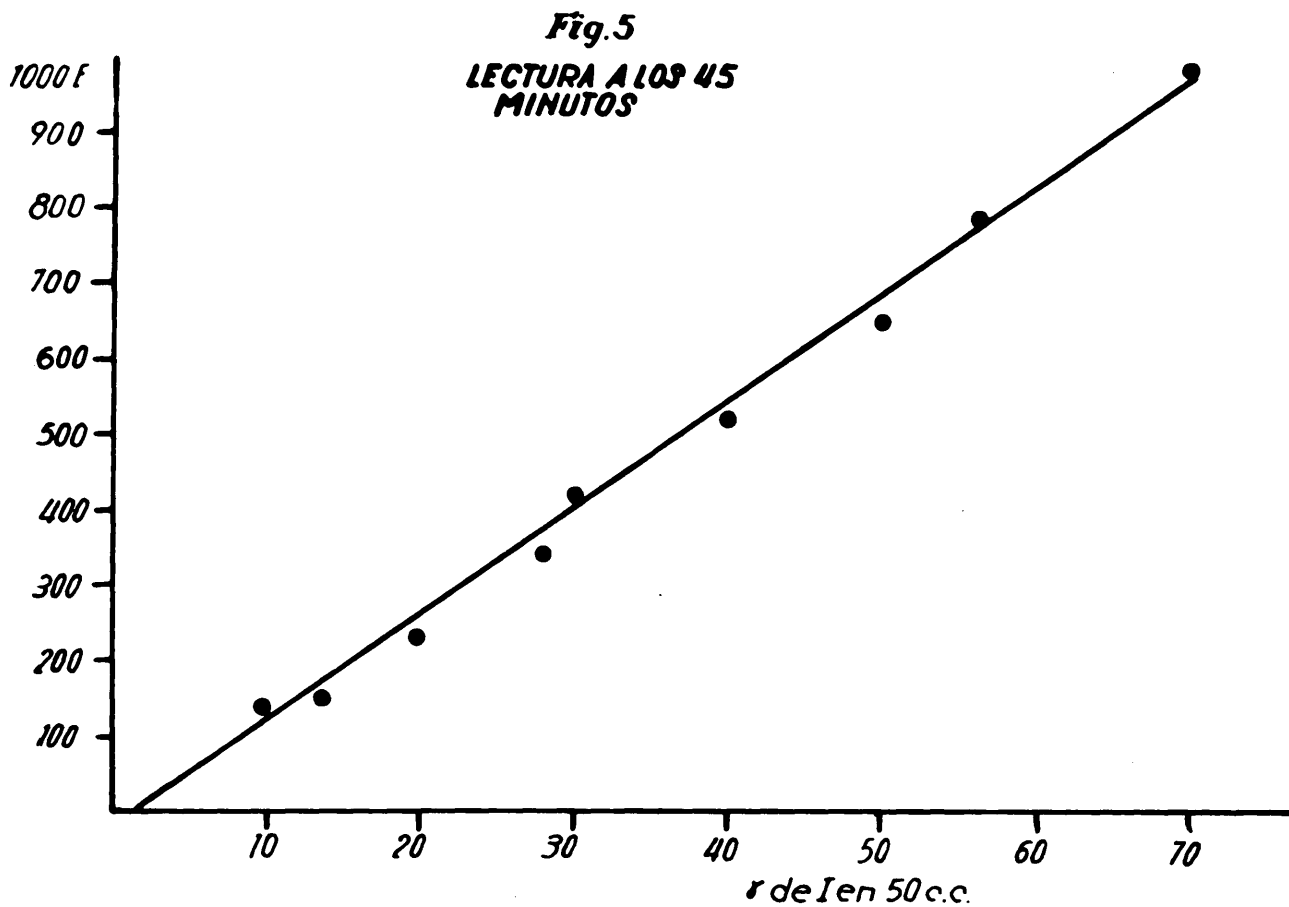
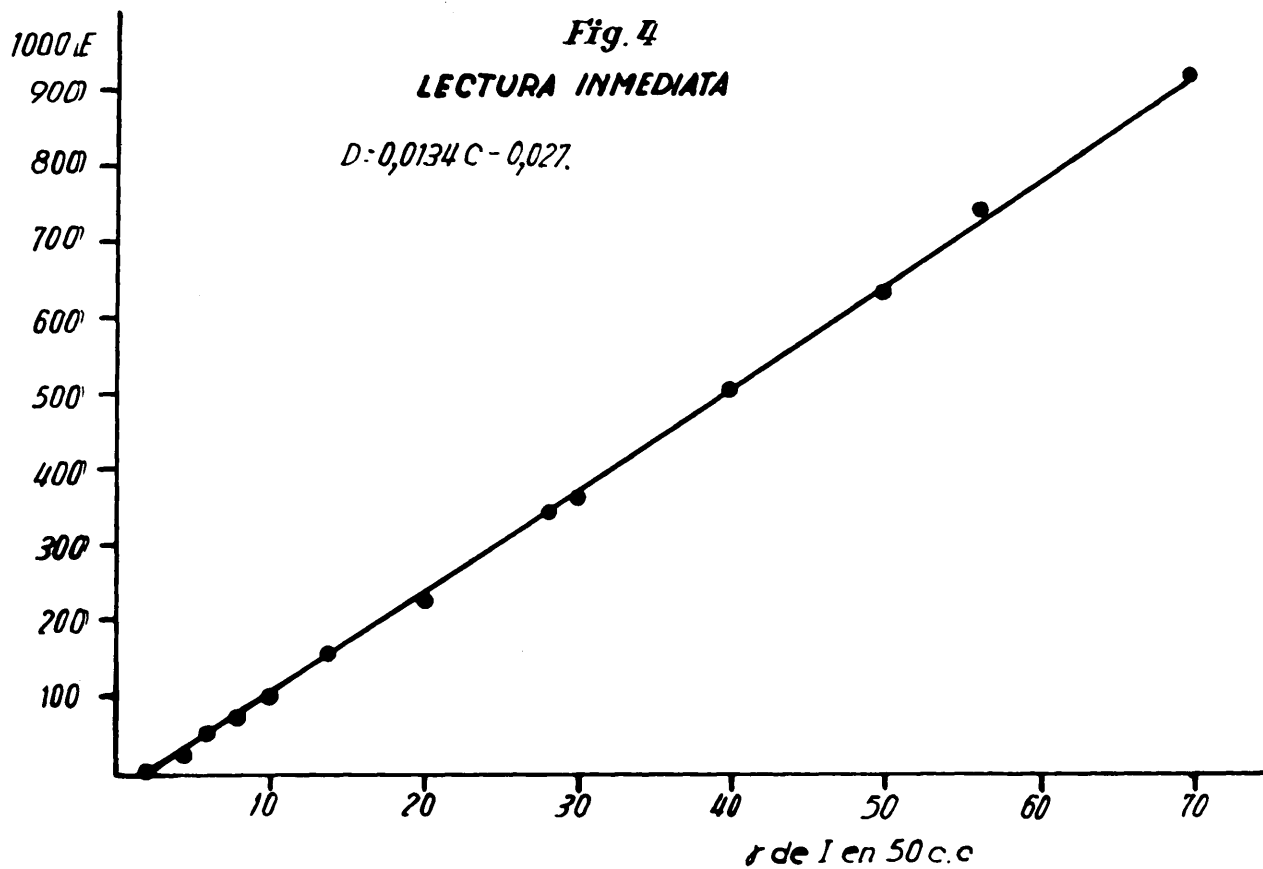
<u>Almidón en c.c.</u>	<u>Lect. inmed.</u>	<u>Lect. 45 min.</u>
1	272	318
2	410	495
3	450	511
4	476	517
5	496	518
6	490	506

Estos resultados se han representado en la fig. 3 y en ella puede verse como al aumentar la cantidad de almidón la influencia del tiempo disminuye.

1.2.1.9. Proporcionalidad entre la concentración y la extinción.- Con el fin de ver cómo se cumple la ley de Beer hemos realizado varias series de ensayos con cantidades crecientes de iodo en presencia de 10 c.c. de hidróxido sódico 1N. Hemos oxidado con 8 gotas de solución saturada de permanganato potásico y agregado 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, a continuación hemos añadido la cantidad de nitrito sódico necesaria para eliminar el exceso de permanganato y 5 gotas de Urea. Después de frío lo hemos pasado al matraz aforado de 50 c.c., hemos agregado 0'1 gramos de ioduro potásico y 5 c.c. de almidón, completando con agua hasta el enrase. Hemos hecho las lecturas inmediatamente y a los 45 minutos, utilizando cubetas de 1 cm. y el filtro amarillo nº 606. Los resultados se exponen en la tabla siguiente.

<u>Gamas de iodo</u>	<u>Lectura inmediata</u>	<u>Lectura a 45 minutos</u>
0	7	20
14	166	170
28	350	360
56	750	800
70	925	1.000
0	5	20
10	107	160
20	235	250
30	370	437
40	510	535
50	640	665
0	3	
2	4	
4	30	
6	55	
8	75	
10	115	

Estos resultados se han representado en las gráficas de las figuras 4 y 5, en donde puede verse que existe una proporcionalidad entre la extinción y las gamas de iodo, aunque la recta no pasa por el origen de coordenadas. Este mismo hecho se nos ha presentado en todas las



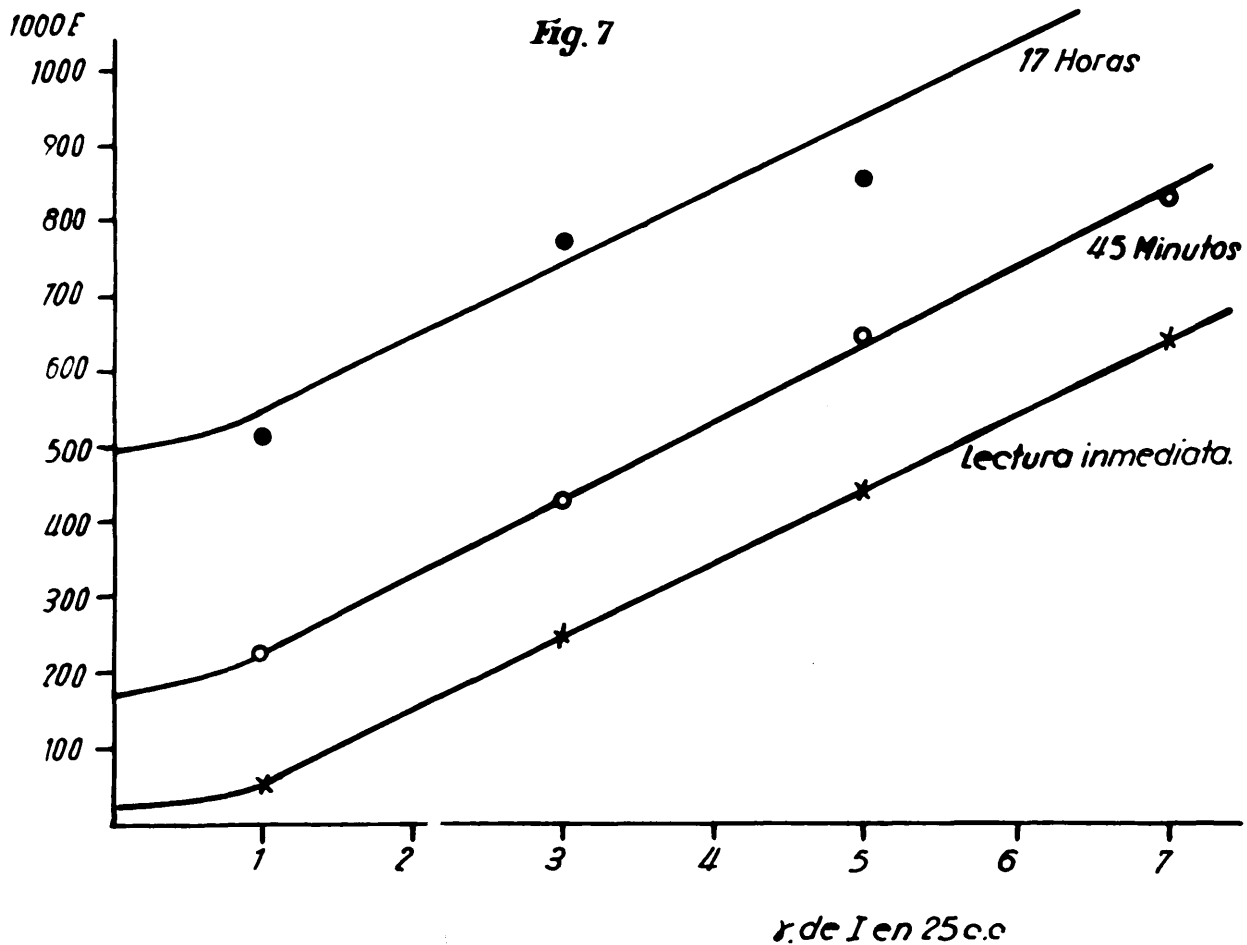
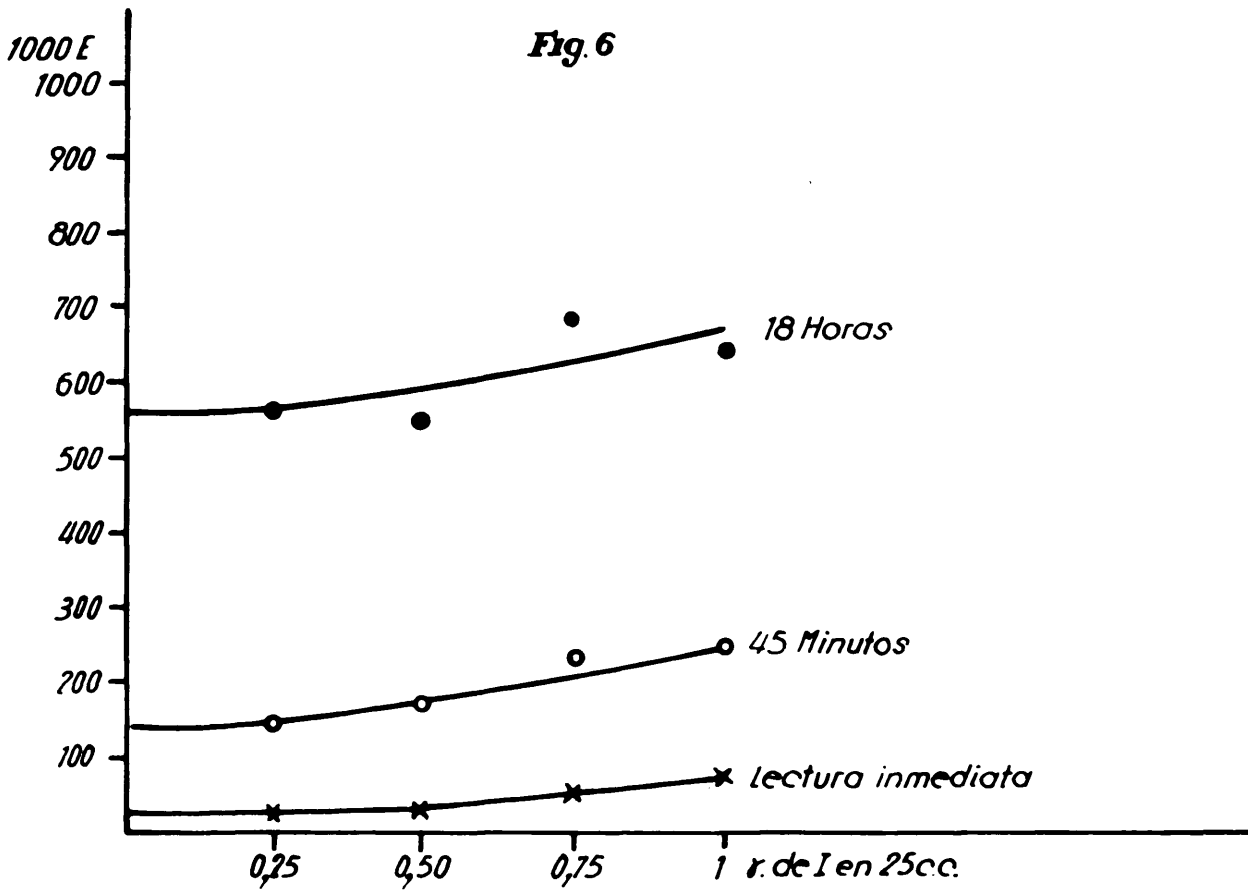
series de ensayos realizados. En la misma figura puede observarse como los resultados son mejores si se hace la lectura inmediata que si se espera los 45 minutos.

Hemos realizado otras series de ensayos siguiendo la misma técnica descrita anteriormente pero utilizando matraces de 25 c.c. para la dilución final y cubetas de 4 cm. con el fin de aumentar la sensibilidad del método. Para el desarrollo del color hemos añadido 0'5 gr. de ioduro potásico y 4 c.c. de la solución de almidón. En las tablas siguientes exponemos los resultados.

<u>Tiempo</u>	<u>Gamas de iodo</u>				
	<u>0</u>	<u>0'25</u>	<u>0'50</u>	<u>0'75</u>	<u>1</u>
0 minutos	26	24	30	52	77
45 minutos	138	145	174	233	247
18 Horas	602	563	554	685	644

<u>Tiempo</u>	<u>Gamas de iodo</u>				
	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>7</u>
0 minutos	27	50	247	438	640
45 minutos	167	221	427	643	824
17 Horas	497	513	771	852	1163

Se ha hecho la representación gráfica de estos resultados en las figuras 6 y 7. De la observación



de estos resultados se deduce que la relación entre densidad óptica y concentración de iodo no es lineal para las concentraciones muy bajas. Esta es la causa por la que la recta que se obtiene al operar con cubetas de 1 cm. y solución de 10 gamas de iodo por c.c. es una recta que no pasa por el origen. Cuando se opera con cubetas de 4 cm., volumen final de 25 c.c. y solución patrón de 1 gama por c.c. la relación lineal se cumple bien de 1 a 7 gamas. Si se opera con una solución de 0'25 gamas por c.c. la relación lineal empieza a cumplirse para una concentración de 0'5 gamas. En todos los casos las lecturas son mejores si se hacen inmediatamente.

1.2.2. Transformaciones previas.

El iodo se encuentra en la naturaleza formando parte de combinaciones tanto orgánicas como inorgánicas. Para su determinación analítica, tiene que estar en forma inorgánica, y de ahí que sean necesarias las transformaciones previas; estas transformaciones pueden verificarse por vía seca o por vía húmeda.

Entre las transformaciones por vía seca se encuentra la combustión, muy utilizada por los diversos investigadores para la determinación de iodo en suelos (18) (19) (66) (67), pero que requiere el empleo de instrumentos

de calefacción adecuados para alcanzar elevadas temperaturas.

También se han propuesto procesos de mineralización o fusión alcalina (21) (22) (68); unos autores mineralizan con hidróxido potásico en crisoles de níquel, disolviendo las cenizas obtenidas con agua (23); otros agregan hidróxido sódico y nitrato potásico, calentando a 550°C (24) y finalmente algunos catalizan la fusión con óxidos de tierras raras (20).

Las transformaciones por vía húmeda han sido las que mayor aceptación han tenido entre los investigadores; algunos se sirven de una digestión alcalina para prevenir la pérdida de iodo por volatilización, aún en presencia de fuertes agentes oxidantes (25), pero la mayoría utilizan la digestión en medio ácido.

A la vista de las dificultades experimentales de los métodos por vía seca o de los que utilizan la fusión alcalina, y comprobado que un gran número de autores trabajan mediante una oxidación en medio ácido, con las precauciones correspondientes para evitar pérdidas por volatilización, y siendo así que estos métodos por vía húmeda resultan más sencillos, nos decidimos a estudiar con todo detalle los distintos factores que pueden influir en el proceso.

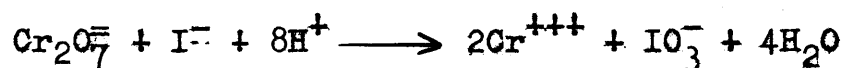
Lo primero que debemos hacer es buscar un oxidante enérgico, capaz de destruir toda la materia orgánica presente, al mismo tiempo que oxida el iodo a iodato o a algún

otro estado de oxidación positivo.

Se han ~~propuesto~~ numerosas mezclas oxidantes, entre las que se encuentran: permanganato potásico y ácido sulfúrico (27); ácido perclórico, clorato sódico y fosfato disódico (28); ácido clórico con una pequeña cantidad de cromato sódico (29); ácidos crómico y sulfúrico (30) (31) (32) (33); dicromato potásico y ácido sulfúrico (34); pero la más utilizada ha sido una mezcla de trióxido de ~~cromo~~ y ácido sulfúrico (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42). Algunos autores favorecen la digestión agregando catalizadores, tales como, sulfato cérico (30) (34) o sulfato cérico y cobre (27).

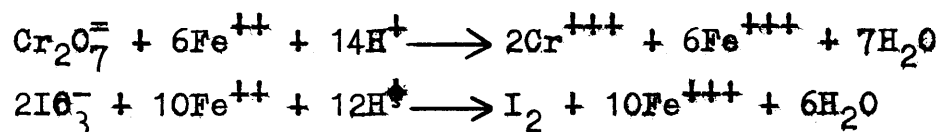
El agente oxidante más utilizado ha sido el cromo en estado de oxidación + 6 (ácido crómico, dicromato potásico y trióxido de cromo); en primer lugar vamos a ensayar el dicromato potásico por ser el más asequible de los tres compuestos indicados; el medio será fuertemente sulfúrico para que las reacciones que tienen lugar se llegen a cabo con toda seguridad.

La mezcla dicromato potásico-ácido sulfúrico destruye la materia orgánica presente y oxida el iodo a iodato según la ecuación:



El oxidante, que se ha agregado en exceso, tiene que eliminarse mediante un agente reductor; este agente nos va a servir también para reducir el iodato a iodo elemental, forma en que este elemento es fácilmente destilable. Por ello necesitamos, que el agente reductor no sea demasiado enérgico a fin de que la reducción del iodo no prosiga en su camino hasta el estado de ioduro.

Se han propuesto varios reductores: ácido oxálico (27), ácido arsenioso (30) y ácido fosforoso (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (42); este último es el más adecuado, como lo confirma el gran número de investigadores, que han hecho uso de él, aunque no es un reactivo corriente en el comercio y por esta razón hemos ensayado otros reductores: alcohol etílico, ácido oxálico, ácido tartárico, trióxido de arsénico y sal de Mohr, encontrando este último como más adecuado para los fines que nos proponíamos: destrucción del exceso de dicromato y reducción del iodato a iodo elemental, reacciones que tienen lugar según:

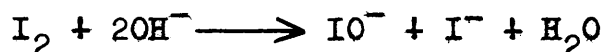


A continuación se destila recogiendo el destilado sobre una solución alcalina, para evitar las pérdidas de iodo por volatilización. La mayoría de los autores re-

cogen el destilado sobre una solución de hidróxido sódico (30) (31) (37) (39), aunque hay otros que utilizan sulfite alcalino (32), carbonato potásico y ácido sulfuroso (35) e hidróxido sódico con unas gotas de arsénito sódico (42).

Nosotros, después de unos ensayos preliminares, nos decidimos por recoger el destilado sobre una solución de hidróxido sódico.

La reacción que tiene lugar entre el iodo destilado y el hidróxido sódico sobre que se recoge es la siguiente:



El líquido destilado es el que aprovecharemos para el desarrollo y medida del color.

La marcha a seguir será, por tanto, la siguiente:

Digestión de la muestra con una mezcla de dicromato potásico y ácido sulfúrico.

Dstrucción del exceso de oxidante y reducción del iodo al estado elemental.

Destilación del iodo, recogiendo el destilado sobre una solución de hidróxido sódico.

Después de numerosos ensayos hemos comprobado que la cantidad de dicromato a añadir para el proceso to

tal de oxidación debe ser solo ligeramente superior a la necesaria, ya que un gran exceso obligaría a añadir luego cantidades excesivas de sal de Mohr, con la consiguiente acumulación salina, siempre molesta en un líquido que se va a destilar; por esto recomendamos hacer una determinación previa de la cantidad de dicromato necesaria. En algunas de las técnicas propuestas para la determinación de materia orgánica en suelos se siguen métodos que utilizan el dicromato como agente oxidante; en esencia nuestro problema es el mismo que el que plantea esta determinación de materia orgánica.

1.2.2.1. Determinación de la cantidad de dicromato necesaria.-

Para verificar la digestión de la muestra con dicromato potásico en medio sulfúrico, lo primero que hay que hacer es calcular la cantidad de dicromato potásico consumida por la muestra; esto lo resolvemos mediante el método para la determinación de materia orgánica según Schollenberger (69) con algunas modificaciones, como la utilización de la misma solución de dicromato que empleamos luego en la determinación del iodo, y el uso de temperaturas de 112-115°C.

El método tal como nosotros lo hemos llevado a cabo es el siguiente:

Se pesa 1 gramo de suelo, seco al aire y pulverizado, y se trata en un matraz aforado de 250 c.c. de capacidad, con 25 c.c. de ácido sulfúrico concentrado.

Se deja en reposo unos 10 minutos y se añaden lentamente 5 c.c. de una solución de dicromato potásico 2N. Se calienta durante hora y media en un baño de aceite (112-115°C). Se deja enfriar y se completa el volumen a 250 c.c. Para la valoración:

A 50 c.c. de la solución, se añaden 5 c.c. de ácido fosfórico 85%, completándose hasta 100 c.c. con agua destilada, y se valora con una solución de sal de Mohr 0'2N, empleándose como indicador 5 gotas de solución de difenilamina (1 gramo de difenilamina en 100 c.c. de ácido sulfúrico concentrado). El viraje es de azul-violeta a verde. En teoría a 1 c.c. de solución 0'2N de sal de Mohr $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ corresponden 0'0006 gramos de carbono, o también 0'0012 gramos de materia orgánica.

El papel del ácido fosfórico en la valoración es el de mejorar las propiedades de la difenilamina; el ión fosfato forma un complejo con el ión férrico y así destruye el efecto de la oxidación-reducción del sistema $\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{+++}$ y agudiza el punto final de la valoración. En lugar de ácido fosfórico puede emplearse también fluoruro sódico.

Hemos realizado una serie de ensayos con muestras repetidas de suelos, agregando una cantidad conocida de ión cloruro y sin agregarla, para investigar las posibles interferencias debidas a este ión, obteniendo los siguientes resultados:

	<u>Peso muestra</u>	<u>Ión cloruro agregado</u>	<u>Mat. org. %</u>
Muestra nº 9	1 gramo	--	4'66
Muestra nº 9	1 gramo	5 mg.	4'71
Muestra nº 10	1 gramo	--	1'46
Muestra nº 10	1 gramo	5 mg.	1'54
Ión cloruro	--	5 mg.	0'08
Muestra nº 11	1 gramo	--	2'38

Esto nos indica que el ión cloruro consume dicromato, introduciendo, por tanto, un error, insignificante en este caso, pero que podía ser aumentado si la cantidad de ión cloruro fuese mucho mayor.

Hemos llevado a cabo una determinación de ión cloruro en suelos, siguiendo el método propuesto por Zall (70). Los resultados obtenidos se expresan a continuación

Muestra nº 9	-----	200 p.p.m.
Muestra nº 10	-----	250 p.p.m.
Muestra nº 11	-----	250 p.p.m.

A la vista de estos resultados se desprende la insignificancia del error cometido en la determinación de la materia orgánica.

Al determinar la cantidad de dicromato

consumida por muestra, no es necesario tener en cuenta las interferencias debidas a los diversos iones, pero sí cuando lo que se quiere calcular es la cantidad de materia orgánica; cuando tratamos con suelos es recomendable hacer una determinación de ésta, ya que se ha observado que existe un cierto paralelismo entre los contenidos de materia orgánica y iodo del suelo. Cuando se trata de determinar la materia orgánica en muestra vegetales, se pesan 0'1 gramos de muestra y se agregan 10 f.c. de la solución de dicromato potásico 2N.

En un ensayo repetido verificado con 0'1 gramos de hoja de patata hemos obtenido como resultados para la materia orgánica 64'0 y 66'2 % respectivamente.

1.2.2.2. Digestión de la muestra con dicromato potásico en medio sulfúrico.— Se colocan 5 gramos de suelo, seco al aire y pulverizado, en un matraz de destilación de tres bocas y se agregan la cantidad de solución de dicromato potásico 2N, calculada previamente, más un exceso de 10 c.c. y 50 c.c. de agua destilada. A continuación, a través del embudo de decantación se agregan 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado, lentamente ya que la reacción que tiene lugar es exotérmica; simultáneamente se agita con el fin de que el contenido del matraz sea en todo momento lo más uniforme posible. Con 20 c.c. de agua destilada se lava el embudo de decantación y acto seguido se calienta en baño de arena a 112-115°C,

durante dos horas, para favorecer hasta el máximo las reacciones que tienen lugar: destrucción de la materia orgánica y oxidación del iodo.

Primeramente ensayamos con un exceso de 4 c.c. de solución de dicromato potásico 2N, pero luego para mayor seguridad agregamos 10 c.c.

En cuanto al ácido sulfúrico, la máxima recuperación de iodo se obtiene cuando el medio se ha acidificado fuertemente, como pudimos comprobar a lo largo de nuestros experimentos.

1.2.2.3. Destilación.— Una vez se ha digerido la muestra, se agrega un reductor para pasar el iodo al estado elemental y luego se destila recogiendo el destilado sobre una solución de hidróxido sódico.

A continuación pasamos a exponer los experimentos realizados con los diversos reductores ensayados: alcohol etílico, ácido oxálico, ácido tartárico, trióxido de arsénico y sal de Mohr.

Alcohol etílico.— Hicimos los ensayos con una muestra vegetal. Previamente calculamos que 1 gramo de muestra consumía 175 c. c. de solución de dicromato potásico 2N.

- a) Se pesan 0'7450 gramos de muestra y se agregan 140 c.c. de dicromato potásico 2N y 260 c.c. de ácido sulfúrico

concentrado. Se reduce con 3 c.c. de alcohol etílico absoluto y se destila, recogiendo el destilado sobre 1 c.c. de hidróxido sódico 1N.

En el desarrollo del color se consumen cantidades enormes de solución saturada de permanganato potásico y de nitrito sódico 1'5M.

Se mide la extinción obteniendo para ella un valor mayor que 1.

- b) Se pesan 0'7020 gramos de muestra y se agregan 130 c.c. de dicromato potásico 2N y 180 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 1 c.c. de alcohol etílico absoluto y se destila recogiendo el destilado sobre 1 c. c. de hidróxido sódico 1N.

Se desarrolla el color y se mide obteniendo un valor 1000. $E = 222$.

- c) Se pesan 0'6991 gramos de muestra y se agregan 10 gamas ~~de~~ iodo (procedentes de una solución patrón de ioduro potásico conteniendo 1 gama de iodo por c.c. de solución), 130 c.c. de dicromato potásico 2N y 180 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 1 c.c. de alcohol etílico absoluto y se destila recogiendo el destilado sobre 1 c.c. de hidróxido sódico 1N.

Se desarrolla el color y se mide obteniendo un valor 1000. $E = 152$.

- d) Se pesan 0'6635 gramos de muestra y se agregan 120 c. c. de dicromato potásico 2N, 170 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y 10 gamas de iodo, por este orden. Se reduce con 1 c.c. de alcohol etílico absoluto y se destila recogiendo el destilado sobre 1 c.c. de hidróxido sódico 1N.

Se desarrolla el color y se mide obteniendo un valor 1000. $E = 326$.

- e) Se pesan 0'6479 gramos de muestra y se agregan 115 c.c. de dicromato potásico 2N y 160 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 1 c.c. de alcohol etílico absoluto y se destila recogiendo el destilado sobre 1 c.c. de hidróxido sódico 1N.

El desarrollo del color se consumen cantidades enormes de solución saturada de permanganato potásico y de nitrito sódico 1'5M.

Se obtiene un valor 1000. $E = 78$.

El empleo de alcohol etílico absoluto como reductor no es muy adecuado, pues determina el consumo de cantidades anormalmente altas de permanganato potásico y de nitrito sódico. Ello es debido al alcohol o a sus productos de oxidación, que se recogen sobre la solución de hidróxido sódico durante la destilación. Los resultados que se obtienen no son reproducibles.

Acido oxálico.-

- a) Se pesan 0'6814 gramos de muestra y se agregan 120 c.c. de dicromato potásico 2N y 170 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 100 c.c. de ácido oxálico 0'5 M y se destila recogiendo el destilado sobre 1 c.c. de hidróxido sódico 1N.

En el desarrollo del color, al agregar el permanganato potásico, precipita en forma de bióxido de manganeso, consumiendo cantidades enormes de nitrito sódico. Se mide obteniendo un valor 1000. E = 559.

- b) Se pesan 0'7154 gramos de muestra y se agregan 130 c.c. de dicromato potásico 2N y 180 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 100 c.c. de ácido oxálico 0'5M y se destila recogiendo el destilado sobre 1 c.c. de hidróxido sódico 1N.

Se desarrolla el color y se mide obteniendo un valor 1000. E = 462.

Los valores obtenidos no son reproducibles.

Acido tartárico.- Se pesan 0'50 90 gramos de muestra y se agregan 90 c.c. de dicromato potásico 2N y 125 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 8 gramos de ácido tartárico y se destila recogiendo el destilado sobre 1 c.c. de hidróxido sódico 1N.

En la fase de desarrollo del color, al agregar el permanganato potásico, se reduce inmediatamente, de manera semejante a como ocurrió con el alcohol etílico y con el ácido oxálico.

Los reductores orgánicos no son recomendables, ya que sus productos de oxidación pasan al destilado y perturban en la fase de desarrollo del color. A continuación ensayaremos reductores inorgánicos.

Trióxido de arsénico en solución clorhídrica.— Hemos verificado unos ensayos agregando como reductor 50 c.c. de una solución saturada de trióxido de arsénico en 50 c.c. de ácido clorhídrico concentrado y 200 c.c. de agua destilada.

El destilado es de color amarillento y contiene arsénico y ácido clorhídrico como pudimos comprobar cualitativamente. La acidez se pone de manifiesto con papel indicador universal; la presencia de arsénico trivalente se comprueba por decoloración de una solución de iodo; y la del ión cloruro por precipitación con una solución de nitrato de plata 1/50 N.

Como la causa principal de estas anomalías es debida al ácido clorhídrico, vamos a eliminarlo y a ensayar el trióxido de arsénico en estado sólido.

Trióxido de arsénico en polvo.-

- a) Se pesan 0'4907 gramos de muestra y se agregan 86 c.c. de dicromato potásico 2N y 119 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 1'5 gramos de trióxido de arsénico y se destila recogiendo sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N. Se desarrolla el color y se mide obteniendo un valor 1000. E = 62, equivalente a 4 gamas de iodo.
- b) Se pesan 0'5295 gramos de muestra y se agregan 93 c.c. de dicromato potásico 2N, 128 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y 25 gamas de iodo, por este orden. Se reduce con 1'5 gramos de trióxido de arsénico y se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide obteniendo un valor 1000. E = 220, equivalente a 17 gamas de iodo.

Ya que el problema de la digestión está resuelto, en los ensayos posteriores agregaremos solamente una cantidad conocida de iodo, del orden de las gamas, para ver cuales son los índices de recuperación.

- c) A 50 gamas de iodo se agregan 13 c.c. de dicromato potásico 2N y 31 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 1'5 gramos de trióxido de arsénico y se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide obteniendo un valor 1000. $E = 130$, equivalente a 9'25 gamas de iodo.

Los valores obtenidos no son reproducibles y además el coeficiente de recuperación es muy pequeño

Sal de Mohr. -

- a) A 500 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se hierve durante 15 minutos y se reduce con 65 c.c. de sal de Mohr 0'2N. A continuación se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N. Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 335 gamas de iodo.
- b) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se hierve durante 15 minutos y se reduce con 100 c.c. de sal de Mohr 0'2N. A continuación se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 19'25 gamas de iodo.

- c) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se hierve durante 15 minutos y se reduce con 100 c.c. de sal de Mohr 0'2N. A continuación se destila recogiendo

el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 7'5 gamas de iodo.

- d) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se hierve durante 15 minutos y se reduce con 100 c.c. de sal de Mohr 0'2 N. A continuación se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 6'5 gamas de iodo.

- e) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se hierve durante 15 minutos y se reduce con 70 c.c. de sal de Mohr 0'2N. A continuación se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 13'75 gamas de iodo.

- f) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se hierve durante 15 minutos y se reduce con 66 c.c. de sal de Mohr 0'2N. A continuación se destila, recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 11 gamas de iodo.

Los valores obtenidos no son reproducibles.

A continuación llegamos a cabo unos ensayos en que se analizó el destilado antes y después de agregar la sal de Mohr.

a) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 9'25 gamas de iodo.

Se agregan 65 c.c. de sal de Mohr 0'2 N y se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 3'75 gamas de iodo.

b) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado; se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 10'25 gamas de iodo.

Se agregan 65 c.c. de sal de Mohr 0'2 N y se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se re-

cuperan 3'75 gamas de iodo.

La mayor recuperación de iodo se obtiene en la primera destilación, o sea en la realizada antes de agregar la sal de Mohr; esto indica que parte del iodo no se ha oxidado a iodato y se ha destilado como iodo elemental. La cantidad de iodo recuperada en la segunda destilación, después de agregar la sal de Mohr, es muy pequeña. En general los coeficientes de recuperación son bajos.

Serie de ensayos para ver la influencia ejercida por el ión fosfato.

a) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N y 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado, y se reducen con 66 c.c. de sal de Mohr 0'2 N; se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 15'5 gamas de iodo.

Se agregan 5 c.c. de ácido fosfórico 85% y se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N. Se desarrolla el color y se mide; se recupera 1 gama de iodo.

b) A 25 gamas de iodo se agregan 6'5 c.c. de dicromato potásico 2N, 9 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y 5 c.c. de ácido fosfórico 85%, y se destila recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide, se re-

cuperan 13 gamas de iodo.

Se agregan 66 c.c. de sal de Mohr 0'2N y se destila, recogiendo el destilado sobre 2 c.c. de hidróxido sódico 5N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 0'4 gamas de iodo.

Como se puede observar el ión fosfato no ejerce ninguna influencia.

En los ensayos anteriores utilizamos una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado, tal vez, esto pudiera ser la causa de los bajos niveles obtenidos en la recuperación de iodo, por lo que en adelante añadiremos cantidades mayores de ácido sulfúrico.

Hacemos tres ensayos idénticos, en los que utilizamos 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado.

A 50 gamas de iodo se agregan 2 c.c. de dicromato potásico 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 20 c.c. de sal de Mohr 0'2N y se destila, recogiendo el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N.

Se desarrolla el color y se mide; se recuperan 52'5, 51 y 51 gamas de iodo, respectivamente.

A la vista de los resultados obtenidos en el experimento precedente, podemos concluir, que con un índice de acidez elevado, se obtienen, para el iodo coeficientes de recuperación aceptables.

1.3. METODO PROPUESTO

1.3.1. Preparación de reactivos.

Acido sulfúrico 1N.-

Se parte de ácido sulfúrico concentrado de 66° Beaumé. P.e. = 1'84. Peso molecular = 98'09

1 eq = 49'045 gramos.

1N-----49'045 gramos/litro-----26'65c.c./litro

Hidróxido sódico 1N.-

Peso molecular = 40.

1N-----40 gramos/litro.

Solución saturada de permanganato potásico.-

Solubilidad-----4'95% a 15°C.

Nitrito sódico 1'5M.-

Peso molecular = 69.

$P = (69) (1'5) = 103'5$ gramos/litro.

Solución de Urea 5M.-

Peso molecular = 60.

$P = (60) (5) = 300$ gramos /litro.

Solución de iodo patrón.-

0'1308 gramos de ioduro potásico disueltos en un litro. Cuando 10 c.c. de esta solución se diluyen hasta 1 litro, cada c.c. de la solución resultante contiene 1 gama de iodo.

Solución de almidón.-

Dos gramos de almidón se convierten en una papilla con unos pocos c.c. de agua destilada y se vierten lentamente en constante agitación dentro de 800 c.c. de agua hirviendo. La ebullición se continúa durante 15 minutos y después de enfriar se agrega 1 gramo de ácido salicílico. Esta solución se debe preparar cada 15 días.

Dicromato potásico 2N.-

Peso molecular = 294'2. $1 \text{ eq} = \text{Pm}/6$

2N-----98'07 gramos/litro

Sal de Mohr 0'5N.-

Peso molecular = 392'1. $1 \text{ eq} = \text{Pm}$

0'5N-----196 gramos/litro.

Se agregan 20 c.c. de ácido sulfúrico concentrado por litro.

1.3.2. Descripción del aparato destilador.

Se ha montado con piezas normalizadas, siendo todas las conexiones de vidrio esmerilado. Consta de las siguientes piezas:

- a) Un matraz redondo de tres bocas, de 1000 c.c. de capacidad.
 - b) Una bola Kjeldahl para retención de proyecciones.
 - c) Un doble codo.
 - d) Un refrigerante Allihn (de bolas) de 30 cm. de longitud.
 - e) Una alargadera, para sumergir en la solución de hidróxido sódico.
 - f) Un embudo dedecantación cilíndrico de 100 c.c. de capacidad.
 - g) Un tubo regulador de la presión.
-

1.3.3. Digestión de la muestra con dicromato potásico en medio sulfúrico.

Se colocan 5 gramos de suelo, seco al aire y pulverizado, en el matraz de destilación de tres bo

cas y se agrega la cantidad de solución de dicromato potásico 2N, calculada previamente mediante una determinación de materia orgánica, más un exceso de 10 c.c. y 50 c.c. de agua destilada. A continuación, a través del embudo de decantación se agregan 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado, lentamente ya que la reacción que tiene lugar es exotérmica; simultáneamente se agita con el fin de que el contenido del matraz sea en todo momento lo más uniforme posible. Con 20 c.c. de agua destilada se lava el embudo de decantación y acto seguido se calienta en baño de arena a 112-115°C, durante dos horas, para favorecer hasta el máximo las reacciones que tienen lugar: destrucción de la materia orgánica y oxidación del iodo.

1.3.4. Destilación.

Se deja enfriar y se agregan poco a poco y agitando 50 c.c. de agua destilada y 50 c.c. de una solución 0'5N de sal de Mohr, después se lava el embudo con 20 c.c. de agua destilada. A continuación se destilan 100 c.c. de líquido, recogién dose el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N. Hay que añadir unas cuentas de vidrio o porcelana porosa para evitar las ebulliciones tumultuosas.

1.3.5. Desarrollo y medida del color.

Al destilado en ebullición se agregan 8 gotas de una solución saturada de permanganato potásico, la ebullición se continua por 5 minutos. La solución se neutraliza y acidifica de tal forma que el exceso de acidez corresponda a 1 c.c. de ácido sulfúrico 1N. En este punto, si el permanganato se decolora, se añade más inmediatamente. Al cabo de 2 minutos la solución se decolora completamente por adición de nitrito sódico 1'5M, gota a gota, con intervalos de 15 segundos, directamente a la solución y no a las paredes del vaso. La ebullición se continúa por 5 minutos y se agregan 5 gotas de solución de Urea 5M, para descomponer el exceso de nitrito. Las salpicaduras de la mezcla de permanganato, bióxido de manganeso y nitrito son probables en este punto y deben ser evitadas. Las paredes del vaso se la van con agua destilada. El contenido del vaso debe agitarse después de cada adición de agua destilada, para mezclar com pletamente la solución y separar el material adherido a las paredes. La calefacción se continúa por 5 minutos y a conti nuación la solución se enfría a la temperatura ambiente y se transfiere a un matraz aforado de 50 c.c.

A la solución contenida en el matraz aforado de 50 c.c. se agregan 0'1 gramos de ioduro potásico, disueltos en una pequeña cantidad de agua, la menor posible, y 5 c.c. de solución de almidón; se completa a 50 c.c. y se

agita. Inmediatamente se mide la extinción en un colorímetro adecuado, utilizando cubetas de 1 cm. y el filtro amarillo nº 606.

1.3.6. Trazado de la curva patrón.

En distintos erlenmeyers de 250 c.c. se colocan cantidades crecientes de la solución patrón de ioduro potásico, conteniendo de 0 a 70 gamas de iodo, se agregan 10 c.c. de hidróxido sódico 1N y se tratan como se ha descrito en 1.3.5. Los valores obtenidos para la extinción se representan frente a las gamas de iodo correspondientes, después de haber restado el ensayo en blanco, obteniendo de esta forma la curva patrón.

Observaciones.— Debe evitarse la presencia de vapores de iodo en el laboratorio. El ioduro potásico ha de estar exento de iodo libre.

Para comprobar la pureza de los reactivos, y la buena marcha de la operación, en cada serie de análisis se debe llevar un ensayo en blanco que debe dar lecturas muy bajas, y aplicar la corrección correspondiente a las lecturas restantes.

1.4. SENSIBILIDAD Y PRECISION DEL METODO

Las operaciones que comprende el análisis se hallan esquematizadas en el cuadro siguiente:

- a) Preparación de la muestra.
- b) Pesada de la muestra.
- c) Operaciones intermedias.
 - Digestión.
 - Reducción.
 - Destilación.
 - Oxidación.
 - Reducción.
 - Paso al matraz aforado.
 - Formación del complejo.
- d) Dilución a 50 c.c.

e) Dolorimetría.

Curva patrón.

Medida.

Cálculos.

Vamos a considerar brevemente cada una de estas fases del análisis para estudiar las fuentes de error.

Pasamos por alto el problema de la toma de muestras, que siempre es delicado al tratarse de trazas de elementos y de materiales como suelos o plantas con una composición y distribución heterogénea.

- a) La principal fuente de error, cuando se trata de suelos, estriba en la distribución heterogénea del iodo entre los distintos componentes de la muestra. Una buena pulverización y homogeneización en mortero de ágata es completamente necesaria. Resulta imposible poder evaluar esta fuente de error ya que se desconoce a priori el grado de homogeneidad logrado en la preparación.
- b) La operación de pesar la muestra puede realizarse con una precisión muy superior a la de la medida colorimétrica por lo que prácticamente no aporta error al resultado final.
- c) Todas las operaciones intermedias si se realizan tomando las precaudones correspondientes, tienen poco ries

go de error. Merece atención especial la operación de paso del líquido conteniendo el iodo desde el vaso al matracito aforado de 50 c.c.

- d) Tanto los errores inherentes al aforo de los matraces como los correspondientes a la operación de enrase son inferiores al 0'5%.
- e) Para todas las operaciones anteriores puede admitirse un error de conjunto no superior al 1% sobre el resultado final, supuesta una muestra representativa y homogénea.

Curva patrón.- Supone preparar una serie de matraces de 50 c.c. conteniendo cantidades conocidas de iodo, desarrollar el color, medir la transmisión correspondiente y hacer los cálculos.

En el cuadro siguiente se da una estimación de los errores relativos que aportan cada una de las medidas necesarias para preparar las soluciones hasta el momento en que se van a medir

Pesada del ioduro potásico	0.0008
Dilución a 1000 c.c.	0.0005
Tomar 100 c.c.	0.001
Dilución a 1000 c.c.	0.0005
Tomar de 1 a 7 c.c.	0.02
Desarrollar el color	
Diluir a 50 c.c.	0.002

Suma redondeada 0.025

Con este valor se calcula la precisión

de las cantidades conocidas de iodo que nos han de servir para determinar el coeficiente de extinción. Estas cantidades expresadas en gamas son las siguientes:

$$10 \pm 0.25$$

$$20 \pm 0.50$$

$$30 \pm 0.75$$

$$40 \pm 1.00$$

$$50 \pm 1.25$$

$$60 \pm 1.50$$

$$70 \pm 1.75$$

Cuando se prepara una curva patrón para cantidades de iodo más pequeñas, de 1 a 10 gamas, se hace un cálculo análogo al anterior y resulta un error relativo del 3%, algo superior al anterior, con lo cual las cantidades conocidas de iodo serán las siguientes expresadas en gamas

$$1 \pm 0.03$$

$$3 \pm 0.09$$

$$5 \pm 0.15$$

$$7 \pm 0.21$$

$$9 \pm 0.27$$

La medida de la transmisión para cada uno de los preparados supone un ajuste del cero del aparato y una lectura; ambas operaciones contribuyen

al error. Nosotros hemos determinado el error que afecta a las medidas, repitiendo 10 veces una misma medida, ajustando el cero cada vez; hemos calculado la media aritmética como valor más probable, hemos calculado las desviaciones y hemos sacado la media de todas las desviaciones prescindiendo de los signos y esta desviación media de una medición aislada es la que tomamos como error de medida. Este error no es totalmente independiente del valor de la transmisión y aumenta ligeramente al disminuir aquella; no obstante la variación es pequeña y puede aceptarse como constante en el margen de escala útil. En estas determinaciones hemos procurado situarnos en el punto medio de la escala. Se han manejado dos aparatos de medida el "Speker" y el "E.E.L." y para ambos se ha determinado la magnitud de este error, habiéndose encontrado valores similares. De acuerdo con estas medidas la transmisión puede expresarse así

$$T \pm 0.2$$

siendo T la lectura obtenida.

A partir de la transmisión se calcula la densidad óptica mediante la fórmula

$$D = 2 - \log T$$

por consiguiente el error de D será

$$D = 0.434 \frac{\Delta T}{T}$$

Mediante estas fórmulas se han calculado los datos del cuadro siguiente:

<u>D</u>	<u>ΔD</u>
1.000	± 0.009
0.699	0.004
0.523	0.003
0.398	0.002
0.301	0.002
0.222	0.001
0.155	0.001
0.097	0.001
0.046	0.001
0.000	0.001

Anteriormente ya hemos puesto de manifiesto que la relación lineal entre la extinción y la concentración de iodo deja de cumplirse para concentraciones de iodo muy bajas; pero cuando se opera con solución patrón de 10 gamas de iodo por c.c. no se aprecia la curvatura en las proximidades del punto cero y lo que se obtiene es una recta que no pasa por el origen, según puede verse en la figura 4. La ecuación de esta recta es de la forma

$$D + M = K.C$$

siendo D la densidad óptica, M la ordenada en el origen, K el coeficiente de extinción y C la cantidad de

ido. Vemos que la pequeña curvatura próxima al origen se traduce, desde el punto de vista práctico en la necesidad de introducir una corrección en la densidad óptica. Si llamamos D_c a la densidad óptica corregida tendremos

$$D_c = D + M$$

$$D_c = K.C$$

Por otra parte se hace necesaria una nueva corrección correspondiente al valor medido para una determinación en blanco. El resultado es que cada uno de estos términos correctivos aporta un nuevo error que habrá de sumar a los consignados en la tabla anterior. La determinación de M y de K se hace a partir de datos experimentales mediante la aplicación del método de los mínimos cuadrados, habiéndose obtenido los siguientes valores

$$M = 0.027$$

$$K = 0.0134$$

Puesto que M es una densidad óptica podemos atribuirle un error del mismo orden que los consignados en la tabla anterior para las densidades y lo mismo a las densidades de la preparación en blanco, es decir un error de 0.002 por las correcciones.

Para calcular el error que afectará al

coeficiente de extinción utilizamos la fórmula

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta D_c}{D_c} + \frac{\Delta c}{c}$$

En la tabla siguiente se da el resumen de los cálculos:

<u>C</u>	<u>$\frac{\Delta c}{c}$</u>	<u>D_c</u>	<u>ΔD_c</u>	<u>$\frac{\Delta D_c}{D_c}$</u>	<u>$\frac{\Delta K}{K}$</u>
1	0.03	0.013	0.003	0.23	0.26
5	0.03	0.067	0.003	0.045	0.075
10	0.025	0.134	0.003	0.022	0.047
20	0.025	0.268	0.004	0.015	0.040
30	0.025	0.402	0.004	0.010	0.035
40	0.025	0.536	0.005	0.009	0.034
50	0.025	0.670	0.006	0.009	0.034
70	0.025	0.938	0.009	0.009	0.034

De la observación de la tabla se deduce que si se utiliza un intervalo de 10 a 70 gamas de iodo puede determinarse K con un error del 4% en una medición.

En la tabla siguiente se dan los resultados de una serie de medidas para el cálculo de K y de M

<u>C</u>	<u>D</u>	<u>D_c</u>
14	0.161	0.188
20	0.230	0.257
28	0.343	0.370
30	0.365	0.392
40	0.505	0.532
50	0.635	0.662

A partir de estos datos se han calculado los valores consignados anteriormente. El error de K será el de una medición dividido por \sqrt{n} por lo que se puede poner

$$K = 0.0134 \pm 0.0002$$

En la práctica muchas veces se prescindir de los cálculos de K y M y lo que se hace es construir la gráfica a partir de una serie de puntos experimentales. Este método es equivalente al que hemos estudiado, puesto que el trazado de la recta corresponde a un cálculo gráfico de K y M.

Medida y cálculos.— Los errores que afectan a una medida para un problema desconocido son del mismo orden que los que hemos calculado anteriormente para las medidas de la curva patrón por lo que podemos usar aquí aquellos resultados. El cálculo de C se hace mediante la fórmula

$$C = \frac{D_c}{K}$$

y por consiguiente

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta D_c}{D_c} + \frac{\Delta K}{K}$$

Este es el error aportado por las operaciones finales del análisis al cual habrá que sumar el error de las operaciones primeras que hemos valorado anteriormente como del 1%.

Teniendo en cuenta todos estos datos hemos confeccionado la tabla siguiente en la cual C indica gamas de iodo en un volumen final de 50 c.c. y ΔC indica el error total redondeado

<u>C</u>	<u>$\frac{\Delta C}{C}$</u>	<u>ΔC</u>
1	0.26	± 0.26
5	0.07	0.35
10	0.05	0.50
20	0.04	0.80
30	0.035	1.1
40	0.034	1.4
50	0.034	1.7
60	0.034	2.1
70	0.034	2.4

Vemos que cantidades de iodo comprendi

das entre 10 y 70 gamas pueden determinarse con un error del 4%, mientras que para cantidades de 1 gama el error puede ser del 30%.

El resultado lo expresamos en partes por millón calculándolo mediante la fórmula

$$\text{p.p.m.} = \frac{C}{P}$$

siendo C las gamas de iodo encontradas y P el peso de la muestra en gramos. Puesto que P se puede hallar con una precisión elevada, prácticamente no aportará ~~un~~ error por lo que el error relativo del resultado será el mismo que el que hemos calculado para C.

En la tabla siguiente se dan los resultados obtenidos sobre cantidades conocidas de iodo puestas en forma de ioduro potásico y expresadas en gamas

<u>Puesto</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Diferencia</u>
10	9.6	- 0.4
14	14.2	+ 0.2
20	19.4	- 0.6
28	27.7	- 0.3
30	29.3	- 0.7
40	39.7	- 0.3
50	49.4	- 0.6
56	57.5	+ 1.5
70	70.5	+ 0.5

Si comparamos estas diferencias con los errores consignados en la tabla anterior vemos que en todos los casos se han obtenido diferencias menores que los errores calculados. Hay que tener en cuenta que al hacer los cálculos nos hemos situado siempre en el caso más desfavorable de suma de errores y que en la práctica, en muchos casos habrá una compensación de distintas fuentes de error.

En la tabla siguiente se dan algunos resultados de análisis duplicados realizados sobre muestras diversas con el fin de poner de manifiesto la reproducibilidad.

<u>Muestra</u>	<u>p.p.m. de iodo</u>
Suelo	10.8 - 11.6
Suelo	4.8 - 4.8
Suelo	12.4 - 13.2

A continuación exponemos los resultados de diversos experimentos de recuperación de iodo añadido a materiales diversos.

<u>Material</u>	<u>Iodo añadido en gamas</u>	<u>Iodo recuperado en gamas</u>
Suelo	24	21.9
Algas	32	33.4
Aceite	40	39.5
Hojas	3	3.1

Estos ensayos suponen dos determinaciones de iodo y añadir una cantidad conocida, en las tres operaciones se cometen errores por lo que cabe esperar que las diferencias vengan afectadas por errores superiores a los consignados para los análisis; vemos pues que la recuperación ha sido buena en todos los casos.

La sensibilidad del método viene limitada por la falta de proporcionalidad a la que nos hemos referido en otras ocasiones para las cantidades pequeñas de iodo. Si se observa la figura 4 puede comprobarse fácilmente que cantidades inferiores a 2 gamas darán prácticamente lecturas iguales a una determinación en blanco por lo que no se pueden determinar.

Se puede aumentar la sensibilidad usando volúmenes menores para la dilución final y utilizando cubetas de mayor longitud. Hemos realizado diversos experimentos para ver hasta donde podemos llegar en cuanto a la sensibilidad, utilizando matraces de 25 c.c. y cubetas de 4 cm. siguiendo la misma técnica, los resultados pueden verse en las figuras 6 y 7 en las que se aprecia la posibilidad de determinar con precisión suficiente hasta 1 gama de iodo.

1.5. ALGUNAS APLICACIONES

A continuación vamos a aplicar el método a la determinación de iodo en aceites vegetales, al gas, hojas y suelos.

1.5.1. Determinación de iodo en aceites vegetales.

Hemos observado al agregar los reactivos del color, que las soluciones permanecían incoloras, pero con el tiempo se coloreaban, en algunos casos con bastante intensidad; tal vez, ello es debido a que parte del yoduro potásico añadido es oxidado a iodo; el oxidante puede ser un producto de oxidación de la materia orgánica, que destila.

Por esta razón vamos a realizar un es-

tudio de la variación del color con el tiempo

- a) Se pesan 0'4363 gramos de aceite de oliva y se agregan 80 c.c. de dicromato potásico. 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 100 c.c. de sal de Mohr 0'2N y se destila recogiendo el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N.

El destilado se oxida con ocho gotas de solución saturada de permanganato potásico; se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M.

Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 50 c.c.; se agregan 0'5 gramos de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción, a tiempos diferentes, con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>1000. E</u>
0	5
15	140
30	268
45	390
60	485
75	580
90	680
105	760
120	840
135	890
150	935
165	950
180	960
330	980

- b) Se repite la experiencia anterior pesando 0'4121 gramos de aceite y agregando 40 gamas de iodo.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>1000. E</u>
0	465
15	565
30	680
45	800
60	880
75	960
90	>1000

Fig. 8.

**VARIACION DEL COLOR CON EL TIEMPO
EN DESTILADOS DE ACEITE**

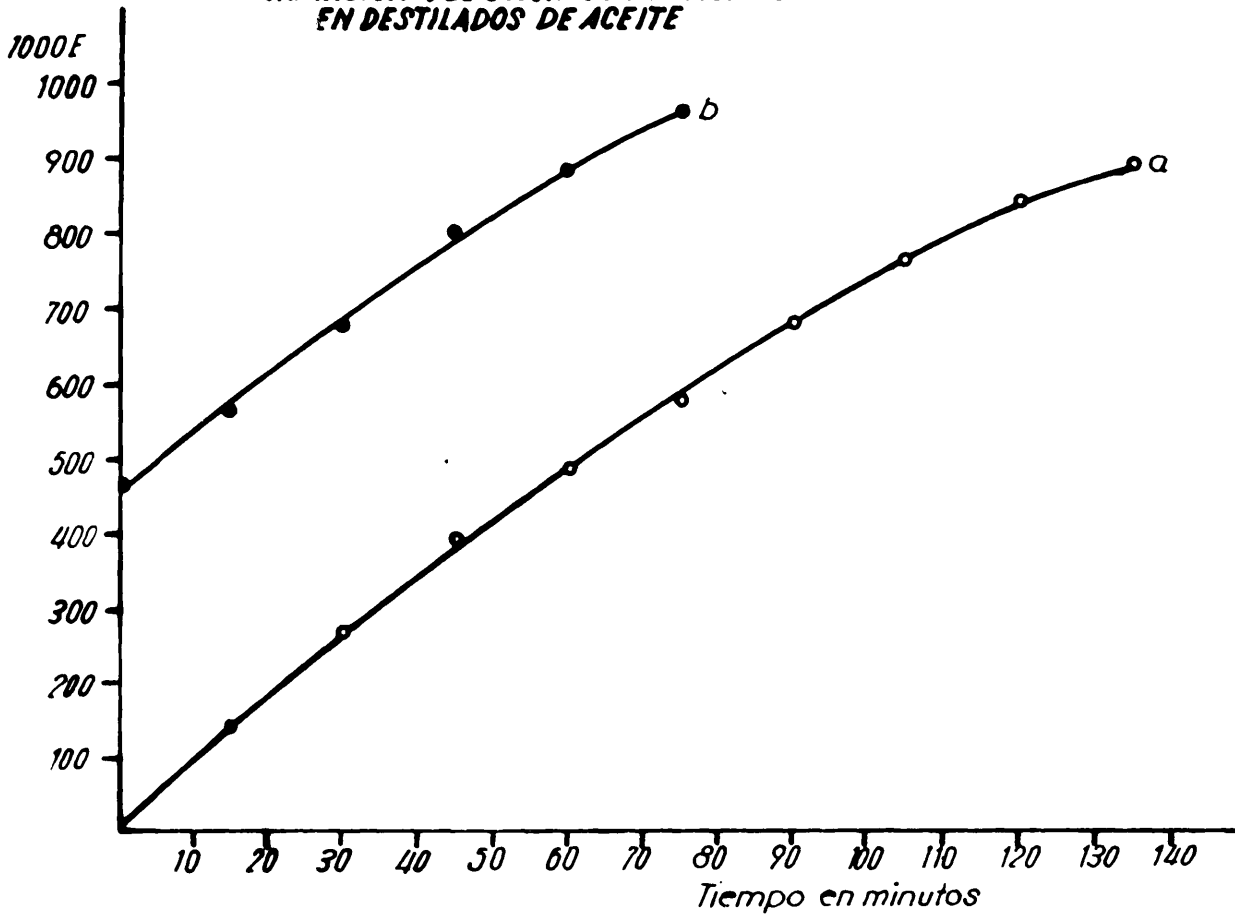
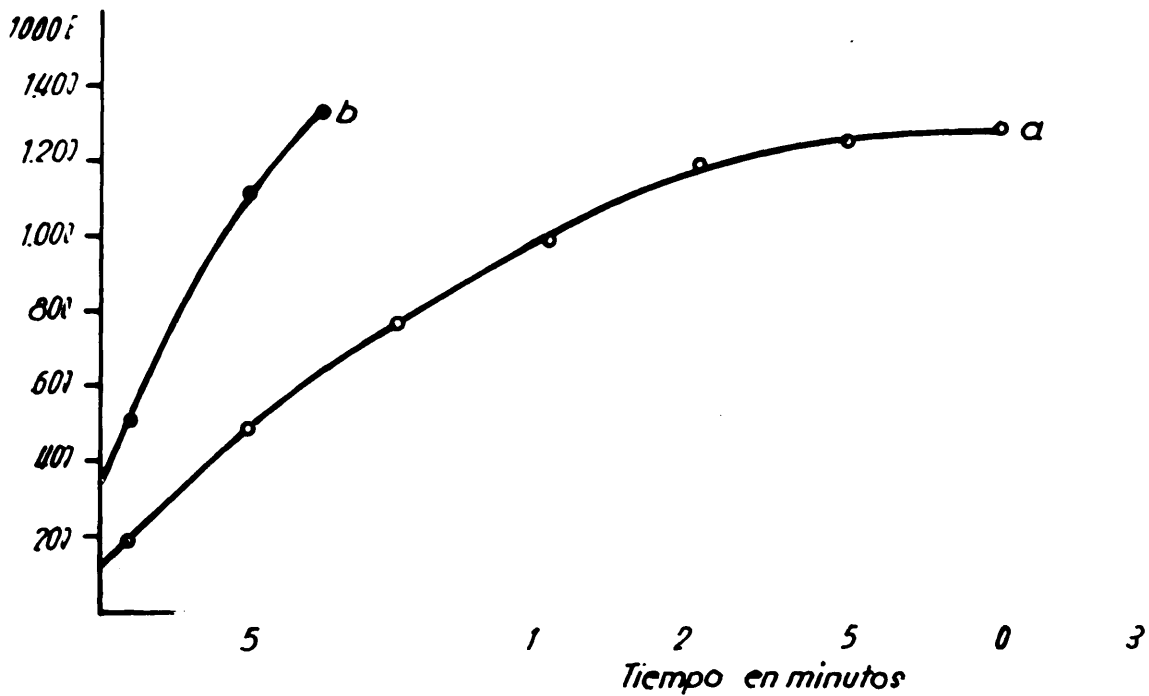


Fig 9.

**VARIACION DEL COLOR CON EL TIEMPO EN
DESTILADOS DE HOJAS**



Estos resultados junto con los anteriores se han representado en la figura 8.

La lectura inmediata 1000. E = 465, equivale a 39'5 gamas de iodo, lo que nos indica que el contenido de iodo en el aceite es pequeñísimo.

Dado que el color no se estabiliza, hemos decidido a la vista de los experimentos anteriores, realizar la lectura de la extinción inmediatamente.

Determinamos iodo en 8 muestras de aceite de oliva, procedentes dos de la región andaluza, dos de la aragonesa, dos de la catalana y dos de la central, y en 4 muestras de aceites americanos de algodón, cacahuet, maiz y soja, obteniendo valores inferiores al límite de sensibilidad, que en este caso es 1 p.p.m. Por tanto podemos decir que los aceites analizados contienen <1 p.p.m. de iodo.

1.5.2. Determinación de iodo en algas.

Hemos determinado iodo en una muestra de algas recogida el día 26 de febrero de 1956 en Valencia junto al Paseo del Faro en la playa del Tiro de Páchón.

Pesamos dos gramos de alga, lavamos con varias porciones de agua destilada, desecamos en una estufa y pulverizamos para obtener una muestra lo más ho

mogénea posible. Sobre este alga pulverizada llevamos a cabo los siguientes experimentos:

- a) Se pesan 0'0981 gramos de alga y se agregan 9 c.c. de dicromato potásico 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 50 c.c. de sal de Mohr 0'2N y se destila recogiendo el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N.

El destilado se oxida con ocho gotas de solución saturada de permanganato potásico; se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M.

Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 50 c.c.; se agregan 0'5 gramos de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción, con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm., obteniendo un valor 1000. $E = 840$, equivalente a 69'75 gamas de iodo. Pasando a p.p.m. obtenemos un valor de 711 p.p.m. de iodo.

Repetimos dos veces el experimento anterior, en las mismas condiciones y con la misma cantidad de muestra obteniendo los siguientes resultados

<u>1000. E</u>	<u>gamas iodo</u>	<u>P.p.m.</u>
680	57	581
800	66'5	676
840	69'75	711

Los valores obtenidos no son muy concordantes, ello se debe a la falta de homogeneidad de la muestra.

- b) A continuación vamos a llevar a cabo unos ensayos para ver si la recuperación del iodo es total.

Se pesan 0'0498 gramos de alga y se agregan 32 gamas de iodo, 5 c.c. de dicromato potásico 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 50 c.c. de sal de Mohr 0'2N y se destila recogiendo el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N.

El destilado se oxida con ocho gotas de solución saturada de permanganato potásico; se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M.

Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 50 c.c.; se agregan 0'5 gramos de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción ,

con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm., obteniendo un valor 1000.E = 750, equivalente a 62'5 gamas de iodo.

Repetimos dos veces el experimento anterior, en las mismas condiciones, con la misma cantidad de muestra y agregando también 32 gamas de iodo.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

<u>1000. E</u>	<u>gamas Iodo</u>
830	69
800	66'5
750	62'5

El contenido medio de iodo en 0'0981 gramos de alga es, según los experimentos realizados anteriormente, de 64'4 gamas de iodo. A 0'0498 gramos de alga corresponderán 32'6 gamas de iodo.

En el presente experimento debemos, por tanto, encontrar $32'6 + 32 = 64'6$ gamas de iodo, valor que se aparta muy poco del medio obtenido, que es igual a 66 gamas de iodo. Como se ve el coeficiente de recuperación del iodo es muy aceptable.

1.5.3. Determinación de iodo en hojas de patata.

Muestra tomada en junio de 1956 a unos 300 metros de la playa en la Malvarrosa (Valencia).

- a) Se pesan 2 gramos de muestra y se agregan 94 c.c. de dicromato potásico 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 50 c.c. de sal de Mohr 0'2N y se destila recogiendo el destilado sobre 10 c. c. de hidróxido sódico 1N.

El destilado se oxida con ocho gotas de solución saturada de permanganato potásico; se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y cinco gotas de Urea 5M.

Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 50 c.c.; se agregan 0'5 ~~gramos~~ de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción, a tiempos diferentes, con un Spekker, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 4 cm.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>1000. E</u>
1	185
5	479
10	764
15	988
20	1188
25	1248
30	1287

Se hace la representación gráfica (fig. 9) y se extrapola obteniendo para un tiempo de cero minutos un valor 1000. $E = 150$, equivalente a 2'7 gamas de iodo. Pasando a p.p.m. tenemos 1'4 p.p.m. de iodo.

- b) A continuación vamos a llevar a cabo un ensayo para ver si la recuperación de iodo es cuantitativa.

Se pesa 1 gramos de muestra y se agregan 3 gamas de iodo, 49 c.c. de dicromato potásico 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 50 c.c. de sal de Mohr 0'2N y se destila recogiendo el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N.

El destilado se oxida con ocho gotas de solución saturada de permanganato potásico; se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y cinco gotas de Urea 5M.

Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 50 c.c., se agregan 0'5 gramos de ioduro potásico y 4 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción, a tiempos diferentes, con un Spekker, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 4 cm.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>1000. E</u>
1	500
5	1106
7'5	1330

Se hace la representación gráfica y extrapola, obteniendo para un tiempo de cero minutos un valor 1000. E = 300, equivalente a 4'4 gamas de iodo. El iodo que hemos obtenido, 4'4 gamas, menos el que habíamos agregado, 3 gamas, nos da el iodo contenido en la muestra, 1'4 gamas; pasando a p.p.m. tenemos 1'4 p.p.m.; el valor obtenido en el experimento anterior era de 1'4 p.p.m., por lo que podemos decir que el coeficiente de recuperación de iodo es muy aceptable.

1.5.4. Determinación de iodo en suelos.

Los siguientes experimentos los hemos llevado a cabo con la muestra nº 8 de suelo, cuya descripción se hace en la segunda parte.

- a) Se pesan 5 gramos de suelo, seco al aire y pulvârizado, y se agregan 20 c.c. de dicromato potásico 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 50 c.c. de sal de Mohr 0'5N y se destila, reco-

giendo el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N.

El destilado se oxida con ocho gotas de solución saturada de permanganato potásico; se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y 5 gotas de Urea 5M.

Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 50 c.c.; se agregan 0'1 gramos de ioduro potásico y 5 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción inmediatamente, con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm., obteniendo un valor 1000. $E = 305$, equivalente a 24'25 gammas de iodo. Pasando a p.p.m. obtenemos un valor de 4'85 p.p.m. de iodo.

- b) Repetimos el anterior experimento en las mismas condiciones y con la misma cantidad de muestra, obteniendo un valor 1000. $E = 300$, equivalente a 24 gamas de iodo. Pasando a p.p.m. el valor obtenido es de 4'80 p.p.m. en buen acuerdo con el anterior.
- c) A continuación vamos a hacer un ensayo, para ver si la recuperación del iodo es buena, con una muestra de suelo a la que agregamos una cantidad de iodo conoci-

da.

Se pesan 5 gramos de suelo, seco al aire y pulverizado, y se agregan 24 gamas de iodo, 20 c.c. de dicromato potásico 2N y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se reduce con 50 c.c. de sal de Mohr 0'5N y se destila recogiendo el destilado sobre 10 c.c. de hidróxido sódico 1N.

El destilado se oxida con ocho gotas de solución saturada de permanganato potásico; se agregan 11 c.c. de ácido sulfúrico 1N, las gotas de nitrito sódico 1'5M necesarias para destruir el exceso de permanganato potásico y cinco gotas de Urea 5M.

Se deja enfriar y se transfiere a un aforado de 50 c.c.; se agregan 0'1 gramos de ioduro potásico y 5 c.c. de almidón, desarrollándose el color azul característico, y se completa a 50 c.c.

A continuación se mide la extinción inmediatamente, con un colorímetro EEL, utilizando el filtro amarillo nº 606 y cubetas de 1 cm., obteniendo un valor 1000. $E = 600$, equivalente a 46 gamas de iodo.

Según los experimentos anteriores a 5 gramos de suelo corresponden 24'1 gamas de iodo.

En este experimento deberíamos encon

trar $24 + 24'1 = 48'1$ gamas de iodo; hemos encontrado 46, lo que nos dice que el coeficiente de recuperación de iodo es bastante aceptable.

2. IODO EN SUELOS

2.1. REVISION BIBLIOGRAFICA

Abundancia y carácter geoquímico general.- La abundancia de iodo en los meteoritos y en las rocas ígneas según Goldschmidt (71) es en p.p.m. la siguiente:

Fase metálica de los meteoritos	0'6
Fase triolítica de los meteoritos	desconocida
Fase silicatada de los meteoritos	1'25
Meteoritos, promedio	1
Rocas ígneas, promedio	0'3

El iodo es menos abundante que el flúor, cloro y bromo. El iodo falta en la atmósfera solar.

Desde el punto de vista geog~~u~~mico es un elemento litófilo; se encuentra en las emanaciones volcánicas. Es posible que el iodo existiese en la atmósfera primordial de la Tierra, y se condensase ~~u~~lteriormente, pasando a la hidrosfera. El carácter atmófilo del iodo es todavía bastante pronunciado y quizás sea más fuerte que el litófilo. Von Fellenberg y Lunde (72) han demostrado que el iodo tiene también una tendencia clara, aunque débil, siderófila y calcófila. Además es marcadamente biófilo, y en la litosfera superior al igual que los otros halógenos es oxífilo.

El iodo constituye un ejemplo de elemento ampliamente distribuido y, a semejanza del bromo, nunca se concentra lo suficiente en las rocas ígneas para formar minerales independientes. El radio del ion yoduro, I^- , es bastante mayor que el del ion bromuro, Br^- . Por tanto hay que desechar la posibilidad de la sustitución diadócida de los otros halógenos por el iodo. Von Fellenberg (73) ha encontrado 0'15-0'35 p.p.m. de iodo en algunos sulfuros magmáticos iniciales. También el contenido en iodo de los minerales petrográficos comunes es del mismo orden de magnitud. A semejanza del bromo el iodo no acompaña al cloro en los minerales. Además las determinaciones realizadas por Von Fellenberg y Lunde no indican ningún paralelismo apreciable entre la presenta-

ción del bromo y el iodo en los minerales. Se desconoce todavía la forma en que se encuentra el iodo en las rocas ígneas; aunque Von Fellenberg y Lunde suponen que los metales pesados, como el cobre, plata, plomo y mercurio pudieran combinarse con el iodo formando ioduros muy poco solubles.

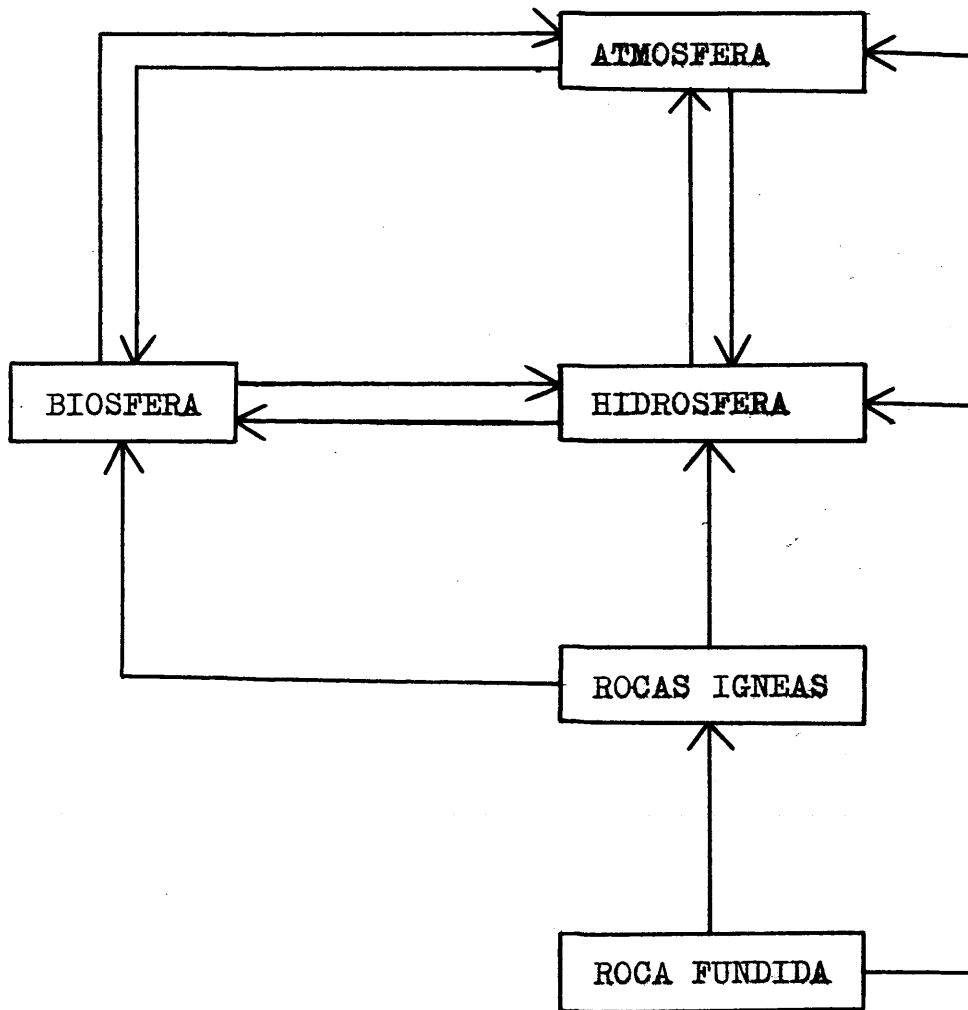
Según Von Fellenberg y Lunde (74) el contenido en iodo de algunas rocas ígneas expresado en p.p.m. es el siguiente:

Basalto, Siebengebirge, Alemania	0'31
Anortosita, Ekersund, Noruega	0'23
Granito, Fredrikshald, Noruega	0'20

Ciclo del iodo.— En el cuadro adjunto se indica el contenido en iodo, expresado en p.p.m., de las rocas ígneas, el agua del mar y otras materias de importancia en el ciclo exógeno.

Rocas ígneas	0'3
Suelo cultivado	2
Aire	0'0005
Agua de lluvia	0'001-0'003
Agua de río	0'0007-0'003
Agua de mar	0'05

En la figura adjunta se representa el ciclo del iodo, del cual se conocen más detalles que de los ciclos de los otros halógenos.



En la atmósfera existen cantidades notables de iodo, evidentemente en forma de vapores del elemento nativo. El contenido en iodo es mayor en las ma sas de aire de origen marino que en las que se forman so bre los continentes. El iodo es extraído de la atmósfera,

en parte, por el agua de lluvia y, en parte, por adsorción directa en el suelo y en las plantas. Se concentra mucho en el suelo en forma de compuestos fácilmente solubles. La concentración máxima de iodo se encuentra en el suelo cultivado. Según Goldschmidt (75) existe un equilibrio entre el iodo absorbido del aire por las capas superficiales húmedas del suelo y la porción extraída del suelo por el agua superficial y subterránea. Goldschmidt considera bastante probable que no se haya alcanzado todavía el equilibrio en los suelos jóvenes. Es evidente que esto tiene gran importancia práctica si se tiene en cuenta la función fisiológica del iodo. Cauer (76) ha demostrado que durante la obtención del iodo a partir de las algas por los métodos primitivos, se desprenden a la atmósfera cantidades muy considerables de este elemento. Esta fuente de iodo atmosférico tiene gran importancia fisiológica. Una parte del iodo del suelo vuelve al mar. Aproximadamente la cuarta parte de la cantidad total de iodo está contenida en los océanos.

Por lo menos una parte del iodo se encuentra en el agua del mar en forma de ioduro y de iodato aunque también puede existir en otras formas. Al parecer, el contenido en iodo tiene cierta relación con la sali-

nidad del agua del mar, aumentando proporcionalmente a ella. Así, por ejemplo, el contenido en iodo del agua del mar Rojo es elevado (0'66 p.p.m.), mientras que el de la del Báltico es muy reducido (0'1 p.p.m.).

Una parte del iodo existente en las rocas se disuelve en forma de ioduros durante la meteorización. Algunas veces, cuando las soluciones ricas en iodo se ponen en contacto con metales pesados, pueden precipitar compuestos insolubles, como en el caso del cloro y del bromo. Entre los minerales que se forman en las partes superficiales de las menas de metales pesados, merecen citarse especialmente la iodargirita (iodirita), AgI y la marshita, CuI . Algunos minerales secundarios de plomo, por ejemplo, la piromorfita y la wulfenita, son especialmente ricos en iodo. Sin embargo, la posibilidad de que el iodo se concentre por medios inorgánicos es muy pequeña, y todas las fuentes de importancia económica de este elemento se han formado por procesos bioquímicos remotos.

Una gran cantidad de iodo es extraída del agua del mar por la acción de varios organismos, en particular las algas, que constituyen una fuente industrial, de iodo de gran importancia. El contenido en iodo de los organismos marinos puede llegar a ser diez veces mayor que el del agua del mar. La concentración biológica del iodo tiene por consecuencia que el contenido en este elemento

de las aguas costeras poco profundas sea más pequeño que el de alta mar. Se sabe que la concentración del iodo por las algas, y en particular por las diatomeas planctónicas, es la condición que hace posible la acumulación del iodo en los cienos marinos. Durante el metamorfismo, el iodo (lo mismo que el bromo) de estos cienos se disuelve en el agua y se concentra en las aguas minerales. La presencia del iodo en las salmueras del petróleo es debida a procesos semejantes.

Los sedimentos bituminosos son bastante ricos en iodo, y los yacimientos de fosfatos organógenos y muchos carbones contienen cantidades notables de este elemento. Además está muy concentrado en los hidrolizados, siendo facilitada la adsorción por la presencia de materia orgánica. Sin embargo, se desconoce casi por completo el contenido en iodo de los sedimentos y de las rocas sedimentarias.

Goldschmidt (71) ha calculado que las rocas sedimentarias contienen, por término medio, 0'8 p.p.m. de iodo. En las calizas se ha citado un contenido de 0'07-0'55 p.p.m. de iodo. Entre los evaporados marinos, las sales potásicas desprovistas de magnesio suelen ser las más iodíferas. Sin embargo, los compuestos férricos contenidos como impurezas en estos sedimentos marinos favorecen la separación catalítica del iodo.

El iodo está muy concentrado en algunos evaporados, como los sedimentos de nitrato. Así, por ejemplo, los yacimientos de nitrato de Chile son bastante ricos en iodo (200-1700 p.p.m. de iodo; promedio de 1500 p.p.m.). Está comprobado que las capas de nitrato son los únicos sitios donde se encuentran compuestos sólidos de iodo en abundancia. Debido al gran potencial de oxidación que existe en estos yacimientos, el iodo se encuentra en ellos en forma de iodatos, el más importante de los cuales es el iodato cálcico, lautarita, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. Todavía se discute el origen de estos yacimientos, y no existe ninguna hipótesis sencilla que explique todos los hechos conocidos. Se ha supuesto que el iodo se ha enriquecido en los yacimientos de nitrato por un proceso de adsorción semejante al que produce su concentración en el suelo cultivado. Como la adsorción se verifica en regiones áridas, es imposible el transporte del iodo, que se concentra, por tanto, en las capas de nitrato, con la oxidación subsiguiente a iodato.

Algunas aguas minerales son ricas en iodo, en particular las relacionadas con las capas petrolíferas. Estas aguas se utilizan como fuentes industriales de iodo, por ejemplo, las de Java, que tienen un contenido máximo de 150 p.p.m. de este elemento (77).

E.A. Ehmman (78) utiliza para caracterizar el origen de estratos y rocas, su pequeño contenido en iodo que prueba que su formación ha estado relacionada con procesos vitales.

Un proceso de separación inorgánica del iodo no es posible porque las combinaciones del iodo presentes en la naturaleza son todas fácilmente solubles. Esto se comprueba también en los yacimientos de sales potásicas que se han formado cuando el mar estaba casi seco y por esto fuertemente enriquecido en iodo, y sin embargo allí falta el iodo como ha determinado Herdmann también para la carnalita o existe en muy pequeña concentración en comparación con la caliza rica en iodo del Jura o del Muschelkalk, según han investigado Wilke-Dörfurt y Behringer.

La caliza de Cannstatt, una formación puramente inorgánica, no contiene nada de iodo según Behringer, por esto se ha supuesto que el contenido en iodo de la caliza se debe a la actividad de los organismos. Según las experiencias de Behringer, está el iodo en su mayor parte en combinaciones orgánicas. El iodo contenido en las conchas y caparazones de los seres muertos de los mares primitivos, no se lava y desaparece como ocurre con los órganos internos sino que queda protegido por la sedimentación. Así, por ejemplo, en las conchas frescas de

ostras hay un contenido en iodo extraordinariamente alto.

Ehmann reseña el contenido en iodo, en p.p.m., de las siguientes muestras:

- a) Bohnerze de la región del Weissen-Jura:
0'47, 0'32, 0'48, 0'32 y 0'38.
- b) Eisenerze de Braun-Jura: 1'75 y 0'48
- c) Lehm de Bohnerze, arcilla y arena de la región del Weissen-Jura: 0'64, 1'10, 0'16, 0'05, 0'11, 0'04 y 0'0.
- d) Caliza del Weissen-Jura: 0'95
- e) Bohnerze del Muschelkalk: 0'02 y 0'11.
- f) Caliza: 0'26.

La caliza de Jura y el Muschelkalk son sedimentos marinos:

Mitchell (79) en 1929 estudia la relación existente entre el contenido mineral de plantas y suelos, sobre los que han crecido, en Carolina del Sur. Reseña el contenido en iodo del suelo de seis diferentes secciones del estado, de 26 muestras vegetales y de agua de 8 rios. Dice que hay un notable aumento del contenido en iodo del suelo desde la superficie, 142-684 p.p.b., hasta una profundidad de 18 pulgadas, 765-3021 p.p.b.

Adolph y Prochaska (80) determinaron iodo por el método de McClendon en alimentos producidos en los alrededores de Lincoln (Nebraska) y en muestras de agua

y suelos vírgenes de diferentes partes del estado. El contenido en iodo de los suelos fué muy bajo, 5 de las 8 muestras mostraron cantidades de iodo no apreciables y las otras 3 solamente 15 p.p.b.

Beck y Schlacht (81) en 1930 afirmaron que el contenido en iodo de los suelos decrece conforme avanza el proceso de podsolización. En suelos de bosque y podsoles el mayor contenido en iodo se da en el horizonte B; en el A, está por debajo del de la roca madre.

Krul (82) presenta un mapa de Holanda con la distribución del iodo en los suelos, basado sobre numerosas perforaciones y análisis. En el norte y oeste el contenido en iodo de la solución del suelo es alto como resultado de la transgresión marina; solamente en tierras de dunas viejas el contenido es inferior. Encontró un alto contenido en iodo en el subsuelo, poco lixiviado de polders (100 gamas por litro). En el este y sur, el contenido en iodo es bajo, excepto para unos pocos casos especiales de suelo marino no lixiviado en que el alto contenido en iodo (más de 200 gamas por litro) es generalmente acompañado por contenidos altos en cloro y álcali.

Reith (83) también en 1933 hace un estudio sobre los suelos holandeses. El contenido en iodo de suelos de origen marino es mayor que el de los suelos fluviales, probablemente debido al enriquecimiento por el

plancton marino, con 108-114 gamas de iodo por kilogramo de sustancia seca. Con el tiempo, estos suelos pierden iodo por lavado y también por volatilización, incidentalmente se notó que ésta era muy rápida en algunas muestras. Sue los con humus acumulados procedente de plantas superiores están generalmente bien surtidos de iodo. Los suelos investigados contenían de 3'6-36 libras de iodo por acre, hasta la profundidad arada, cantidad muy considerable com parada con 0'018-0'036 libras que se puede suministrar por una normal aplicación de nitrato de Chile. La lluvia en Holanda suministra 0'022 libras por año y acre; por tanto no hay necesidad de temer un empobrecimiento en iodo por el uso de nitrato sintético. Los suelos ricos en iodo producen cosechas ricas en iodo, pero no hay evidencia conclusiva de que el iodo sea necesario para el creci miento de la planta.

Benson y Carter (84) publicaron análisis mostrando el contenido en iodo de suelos del oeste de Australia, Nueva Zelanda e islas adyacentes. El máximo contenido en iodo de seis suelos de Australia fué 9'6 p.p.m.; el mínimo 0'7 p.p.m.; y el medio 3'53 p.p.m. Cinco muestras de suelo, de islas cercanas, derivado de rocas basálticas, dieron alrededor de 10 veces más de iodo, que el valor medio de los suelos de Australia.

Shore y Andrew (85) informaron del contenido en iodo de 65 suelos recogidos en varios distritos

de la Isla Norte y de otras islas adyacentes al grupo de Nueva Zelanda. El máximo encontrado fué 24 p.p.m.; el mínimo 1 p.p.m.; y el medio 8'22 p.p.m.

Orr y Leithh (86) declararon que la cantidad de iodo encontrado en suelos oscila de 0'6 a 6'0 p.p.m., aunque se puede encontrar cantidades fuera de estos límites. Suelos de Inglaterra y Escocia, analizados en el Rowett Institute, contenían de 2'4 a 8'0 p.p.m. de iodo; dos suelos de Kenya contenían 3'0 y 3'5 p.p.m.; y un suelo de las islas Malvinas contenía 25 p.p.m. Es bastante probable que el suelo de las islas Malvinas, como el del grupo de Nueva Zelanda, que contenía una cantidad similar de iodo, haya sido enriquecido por los excrementos y restos de grandes bandadas de pájaros marinos, que habitan algunas islas y probablemente lo han hecho por muchos años.

McHargue y Young (67) estudian el contenido en iodo de los suelos en el estado de Kentucky. Para ello dividen el estado en seis áreas.

Area 1.- The Purchase.- Los suelos son "Loams" limosos, reforzados por lechos de grava, arena y arcilla del Cuaternario, Terciario y Cretácico. El suelo de la superficie de una parte considerable es leess. El ~~conte~~nido medio de iodo de 42 muestras, de 7 condados, es 4'57 p.p.m.; el máximo 6'93; y el mínimo 1'59.

Area 2.- The Western Coal Field.- Los suelos se originaron principalmente por la desintegración de areniscas, pizarras y arcillas, principalmente in situ. Se encuentra algún loess. Predominan los "Loams" limosos. El contenido medio de iodo de 69 muestras, pertenecientes a 9 condados fué de 4'11 p.p.m.; el máximo, 7'37; y el mínimo 2'31.

Area 3.- Area del Mississippi.- Las rocas son calizas, pizarras y areniscas. Los suelos derivan principalmente de la desintegración de rocas calizas, in situ, y son generalmente "Loams" limosos y arcillosos. El contenido medio en iodo fué de 6'10 p.p.m.; el máximo 16'95; y el mínimo 2'53.

Area 4.- The Outer Bluegrass Region.- Los suelos se derivan principalmente de la desintegración, in situ, de calizas y pizarras. La mayoría son "Loams" limosos y arcillosos. El contenido medio de iodo es de 4'07 p.p.m.; el máximo 11'85; y el mínimo 1'10.

Area 5.- The Inner Bluegrass Region.- El área está caracterizada por la existencia de suelos altamente fosforados derivados de caliza. Muchos de los suelos se formaron in situ, principalmente de estratos calizos, y predominan los "Loams" limosos y arcillosos. El contenido medio de iodo es 4'69 p.p.m.; el máximo 8'25; y el mínimo 2'40. Ya que muchos de los suelos del área central

se derivaron por la desintegración de caliza fosforada, se anticiparon valores altos para el iodo.

Area 6.- The Eastern Coal Field.- Forma la parte este del estado con topografía de colinas y montañas. Los suelos son "Loams" arenosos y limosos, principalmente derivados de la desintegración de areniscas y pizarras. El contenido medio de iodo es 2'05 p.p.m.; el máximo 3'08; y el mínimo 0'81. Es por esto evidente que el área montañosa contiene en el suelo una cantidad de iodo menor que las otras áreas.

Itano y Tsuji (87) realizaron en 1934 estudios sobre el contenido en iodo de 112 muestras de suelo en el Japón, llegando a las siguientes conclusiones:

- a) Una mayoría de los suelos contenían 1'0-3'0 p.p.m., y el 15'1% de los suelos contenían más de 10'0 p.p.m. La mayor cantidad de iodo fué 56'53 p.p.m., la menor 0'49 p.p.m., y el valor medio para todos los suelos fué 7'41 p.p.m.
- b) Los suelos del periodo cuaternario viejo contenían mayor cantidad que los del cuaternario joven.
- c) Los suelos arcillosos contenían la mayor cantidad de iodo, seguidos por el limo, arena, limo-arenoso, en este orden.
- d) Los suelos de mayor pH contenían más iodo.
- e) El tipo de cultivo también influye en el contenido en iodo.

Considerando los anteriores resultados en comparación con los datos reseñados por otros investigadores, los suelos del Japón, en general, contienen mucho más iodo que los de otros países.

Scharrer (88) analiza más de 200 suelos principalmente de Baviera, alrededor de la mitad cultivados y la otra mitad suelos de prado o bosque. No apreció ninguna relación entre el contenido en iodo y el pH o acidez total. Los suelos arenosos tenían el contenido menor, los arcillosos el mayor, pero los suelos de turba tenían una media mayor que éstos. En general, un mayor contenido en iodo se asocia con abundancia de coloides y de materia orgánica.

Balks (89) determina iodo en suelos, agua, espinacas y leche de Westphalia. El contenido en iodo de un número de minerales de los que se originaban los suelos variaba de 6'420 p.p.m. a 0'425 p.p.m. con una media para 23 rocas de 1'450 p.p.m. Los materiales resultantes de la erosión de las rocas mostraron sin excepción un mayor contenido en iodo que el material original. El contenido en iodo de los suelos examinados variaba de 1'460 p.p.m. a 19'300 p.p.m. con una media de 3'765 p.p.m. Este contenido se consideró alto para la lluvia de este distrito. Una tierra de pradera con un contenido en humus 50% mayor que una tierra de cultivo, tenía un contenido en iodo un

25% mayor que esta última. No encontró relación entre el contenido de iodo en plantas y suelos. Estableció que la solubilidad del iodo era mayor en los suelos ligeros que en los compactos.

Smolik (90) da para 72 muestras de suelo de Checoslovaquia un contenido en iodo que oscila entre 0'2 y 6'5 p.p.m. con una media aritmética de 3'4 p.p.m. El iodo soluble en ácido clorhídrico era de 0'3-4'3 p.p.m. El máximo contenido de iodo en los perfiles del suelo parecía estar en la capa más superior. No encontró relación entre el contenido en iodo del suelo y las rocas madres de las que se originó.

El contenido total de iodo, determinado por Hiraí y Takagi (91), en 60 suelos vírgenes de los distritos medio y oeste del Japón, oscilaba entre 0'00 y 58'12 p.p.m., con una media de 19'94 p.p.m. La mayor cantidad de iodo se encontró en los suelos arcillosos, disminuyendo en limos, limos arcillosos, limos arenosos y arenas. Los suelos de pH más alto generalmente contenían más iodo. Si el contenido en humus era mayor, también lo era el contenido en iodo. Los suelos diluviales, contenían la mayor cantidad de iodo, siguiéndoles en importancia los suelos de cenizas volcánicas. No se encontró ninguna relación entre el contenido en iodo y los contenidos totales de hierro, manganeso, calcio y titanio del suelo.

Fraps y Fudge (92) determinan iodo en suelos de Texas. El contenido oscilaba entre 1'7 p.p.m. para "The Central Basin" y 11'3 p.p.m. para "The Edwards Plateau". Los suelos con textura compacta contenían más iodo que los no compactos. Las arcillas y limos arcillosos contenían la misma cantidad, pero los limos arenosos contenían menos de la mitad de las arenas un quinto del iodo de las arcillas. Un alto contenido en iodo se encontró ordinariamente asociado con un alto contenido de caliza soluble en ácido y en muchos menos marcado y regular grado, con un alto contenido de ácido fosfórico total. En general el contenido en iodo del suelo aumenta con la profundidad. De 0-7 pulgadas encuentran 4'7 p.p.m.; de 7-14 pulgadas 6'5 p.p.m.; de 14-24 pulgadas 8'1 p.p.m. y de 24-36 pulgadas 7'1 p.p.m. El contenido medio general de iodo en los suelos de Texas se encontró tan alto como en muchas otras regiones, y mayor que en las regiones afectadas por el bocio.

Balanescu (93) determinó el contenido en iodo de algunos suelos de Rumanía. Determinó la porción soluble la insoluble en agua saturada con anhídrido carbónico. Especialmente encontró valores bajos en regiones donde el bocio es frecuente. La cantidad de iodo soluble fué considerablemente mucho mayor que la fracción insoluble.

Noda (94) hace un estudio del contenido en iodo del suelo, en relación con la incidencia del bocio en Manchuria. Dice que los suelos de las formaciones geoló-

gias más antiguas contienen comparativamente menos iodo que los de las formaciones más recientes. El suelo de las llanuras tiene más iodo que el de las montañas; el decrecimiento en iodo en los suelos de montaña es proporcional a la altitud. El contenido medio de iodo de 17 muestras de suelo de los distritos costeros fué 220 ± 22.5 p.p.b., cantidad considerablemente mayor que el iodo del suelo de llanuras y montañas. El aumento en iodo del suelo es proporcional al contenido de coloides inorgánicos y de humus. La arcilla y el limo arcilloso contiene más iodo que la arena, limo arenoso y limo. El contenido en iodo del suelo es grandemente influenciado por el pH. En general un suelo alcalino (pH 7.0 o mayor) contiene más iodo (1545.0 ± 66.3 p.p.b.) que un suelo ácido (1206.9 ± 64.6 p.p.b.). La superficie del suelo tiene un contenido en iodo mayor que las capas inferiores. No hay relación entre las cantidades de cloro y iodo en el suelo. Análisis de 150 muestras de suelo dieron un valor medio de 1412.9 ± 48.7 p.p.b., con un máximo de 5937 p.p.b. en Wu-Hu-Tsin-Chia-Tun del distrito de Fu en la provincia de Fen-Tien y un mínimo de 348 p.p.b. en Ma-Chang-Tzu del distrito de Ching-Lung en la provincia de Jehol. Este es considerablemente menor que el contenido en iodo en el suelo del Japón y otros países. El suelo de las regiones de Jehol y del norte de China, donde el bocio es frecuenta, contiene menos iodo que el de las regiones circundantes donde no hay bocio.

Ergle (66) estudia el contenido en iodo de los suelos de Texas, relacionándolo con la incidencia de la putrefacción de raíces de algodón, enfermedad causada por un hongo que habita en el suelo, el *Phynatatri-chum omnivorum*. Dice que no hay relación entre el contenido en iodo de los suelos y la putrefacción de la raíz del algodón. Cita dos muestras de suelo con alto contenido en iodo, en una de las cuales las raíces están sanas y en la otra putrefactas.

La relativa abundancia de iodo en suelos de la sección Blackland de Texas parece ser debida primariamente a las formaciones geológicas del área, siendo influenciadas por las diferencias individuales del contenido en iodo por caracteres del suelo tales como textura, materia orgánica y material coloidal, que afectan la retención del iodo suministrado por la materia originaria del suelo. Estos suelos proceden de material calcáreo blando comprendiendo profundos lechos de gredas, margas o arcillas ligeramente limosas. En general están bien surtidos con materia orgánica son altamente coloidales y tienen una textura compacta. Estas características se acentúan en suelos de la serie Houston y son menores en los de la serie Wilson.

Mitchell (68) estudia la distribución del iodo en Carolina del Sur con especial referencia a los tipos de suelo y rocas.

Los suelos y plantas a lo largo del li toral atlántico contienen más iodo que los de otras partes del país. Esto es parcialmente debido a que esta área estu vo una vez cubierta por el mar, que dejó cuando retrocedió, depósitos de sales, residuos de pescado y materia orgánica, todo lo cual contenía algo de iodo. Existe también la remo ta posibilidad de que los vapores marinos hayan llevado pe queñas cantidades de sales disueltas conteniendo iodo y distribuido este material un largo trecho tierra adentro.

Los suelos a lo largo de la costa pue den contener considerable cantidad de iodo, pero muchos in vestigadores han mostrado que el iodo también se en encuentra tierra adentro en grandes cantidades, tal vez.

De acuerdo con McHargue, Moung y Calfee (95) el contenido en iodo de suelos de seis áreas geológicas importantes en Kentucky varía de 0'81 a 19'95 p.p.m.

McHargue, Roy y Pelphrey (96) también han encontrado que la caliza de Kentucky contiene 0'8 p.p.m. de iodo y las rocas fosfatadas de Kentucky y Tennessee 6'7 y 5'5 p.p.m., respectivamente. La localización de estos es tudios está a más de 500 millas de la del de Mitchell, pero estuvo cubierta por el océano una vez.

Un reconocimiento del contenido en iodo de suelos de Nueva Zelanda fué hecho por Hercus, Benson y Carter (97) dando de 0'2 a 2'0 p.p.m., según la situación. Von Fellenberg (98) encontró que el contenido en iodo de

suelos de Suiza era de 0'62 a 11'9 p.p.m.

Gautier (99) determinó el contenido en iodo de un número de rocas obteniendo los siguientes resultados: granito 1'25 p.p.m.; mica 0'78 p.p.m., y apatito 0'23 p.p.m.

Von Fellenberg y Lunde (100) compararon el contenido en iodo de suelos con el de rocas de las que procedían encontrando lo siguiente:

Roca madre	I en roca	I en suelo
Gneis	0'38 p.p.m.	1'32 p.p.m.
Anfibolita	0'38 p.p.m.	3'15 p.p.m.
Dolomita roja	1'00 p.p.m.	2'00 p.p.m.

Mitthell pone de manifiesto las grandes diferencias existentes en el contenido en iodo, lo que puede ser debido parcialmente a la forma en que se originaron los suelos. El material originario de los suelos en la región de Piedmont contiene bastante iodo, y en el proceso de formación del suelo la posibilidad de pérdida de iodo no era tan grande como en los suelos transportados. Una gran parte del suelo que se formó en las llanuras costeras fué transportado desde las tierras altas y mucho iodo pudo perderse por oxidación. Es posible también que los suelos de las tierras altas tengan mayor poder retentivo para las sales de iodo,

resultando un lavado menos rápido que el que se verifica en suelos ~~más~~ arenosos.

El contenido medio de iodo en los suelos de las tierras altas es 8'98 p.p.m., y en los de las llanuras costeras 3'77 p.p.m. No hay gran variación en el contenido en iodo de 14 suelos individuales de las llanuras costeras. De las provincias de las llanuras costeras, los suelos "Sandhill" tienen un contenido medio de 2'74 p.p.m.; las llanuras costeras superiores 5'45 p.p.m.; las llanuras costeras medias 4'25 p.p.m.; y las llanuras costeras inferiores 2'66 p.p.m.

Vinogradov (101) da el contenido en iodo de los suelos de la meseta de Rusia, a lo largo del meridiano 40, de Norte a Sur, oscilando los valores entre 3'1 y 17 p.p.m.

Koppová (102) da resultados sobre iodo en suelos de Checoeslovaquia. En los suelos del distrito de Nymburk, donde existen gran variedad de tipos, el contenido en iodo varía de 0 - 9 p.p.m. Un alto contenido en iodo se encontró ordinariamente en suelos carbonato-húmicos del tipo de las rendzinas. En los suelos de Darkovspa, el contenido en iodo fué ~~bajo~~, 2-3 p.p.m., con la excepción de seis muestras con un contenido muy alto, de 10-32'5 p.p.m.

Könh (103) estudia el iodo en los suelos de Baden. Dice que el contenido en iodo varía ampliamente en pequeñas áreas. También dentro de los perfiles existen

grandes diferencias en el contenido en iodo de horizontes individuales. Se sospecha que la preparación del suelo, fertilización y la absorción diferente del iodo por las plantas son factores decisivos en el contenido en iodo de los suelos.

Newton y Toth (16) en 1951 estudiaron el contenido en iodo de suelos y plantas del estado de New Jersey.

Los suelos de New Jersey se encuentran en dos provincias geológicas, los planos de los Apalaches y los costeros. Los suelos de la provincia de los Apalaches están formados de materiales originarios constituidos por pizarra, gneiss, granito, esquisto, caliza o limos. Los materiales originarios estuvieron ordinariamente sujetos a algún tipo de acción glacial. Los suelos de la provincia de los planos costeros son residuales y se han formado de grava arenosa, arenas y arenas conteniendo glauconita. Estudios con manganeso y boro han mostrado enormes variaciones en el contenido de estos elementos en suelos de las dos provincias.

El contenido en iodo de suelos de las dos provincias muestra una amplia oscilación de valores. El contenido medio de iodo de 15 suelos de la provincia de los Apalaches fué de 5'00 p.p.m. y el de 9 suelos de la provincia de los planos costeros 2'3 p.p.m. Los valores máximo y mínimo en la provincia de los Apalaches fueron 12'1 y 0'0 p.p.m. registrados en los suelos de Norton y Squires, respectivamente.

Similarmente, en la provincia de los planos costeros, los valores fueron 4'7 y 0'0 p.p.m., registrados en las arenas de Colts Neck y Lakewood, respectivamente. Las amplias variaciones en el contenido en iodo están relacionadas con la naturaleza de los materiales originarios de los que los suelos se formaron. Se ha observado, que los suelos de los planos costeros tienen bajo contenido en iodo en comparación con los formados de rocas ígneas. Con la posible excepción de los "Loams" de Squires y las arenas de Lakewood y Sassafras, todos los suelos ensayados parecen contener bastantes suministros de iodo para las normales necesidades de las plantas.

No encontraron ninguna relación entre el contenido de carbono y iodo ~~en~~ el suelo. Dicen que el iodo del suelo se encuentra no solamente en los residuos orgánicos de las plantas, sino también en las formas inorgánicas.

Estudiaron la distribución del iodo en los perfiles de seis importantes suelos agrícolas. Dos de los suelos, el Sassafras y el Collington, que están podsolizados, tienen una acumulación de iodo total en el horizonte B. El suelo de Rockaway también exhibe una tendencia con respecto a esta conducta. Los Norton, Washington y Palmyra, que están clasificados como suelos endodinómorficos, mostraron una disminución del contenido en iodo con la profundi-

dad. Aparentemente, en el proceso normal de podsolización, el iodo como el hierro, manganeso, aluminio, y materia orgánica se acumula en el horizonte B.

Un examen de los datos existentes sobre iodo en suelos, muestra que los suelos ricos en iodo se distinguen de los pobres por la textura más compacta, mayor poder de retención de agua, contenido alto en coloide y humus, y reacción alcalina. Los suelos ricos en iodo se originan principalmente de rocas ígneas y los pobres de sedimentarias. Las arcillas y turbas típicas contienen de 10-20 p.p.m.; los limos 10 y las arenas 1. Los limos rojos tienen generalmente un gran contenido en iodo, sugiriendo que el óxido férrico, pero no el ferroso, absorbe el elemento fuertemente. (104).

2.2. DESCRIPCION DE MUESTRAS Y PRESENTACION DE RESULTADOS

En las páginas siguientes se presenta la descripción de las muestras, sobre las que hemos trabajado , agrupadas en series, ya sea porque constituyen perfiles geológicos o edafológicos, ya porque tengan características muy semejantes, o también por razón de proximidad.

Los resultados del análisis del iodo se dan en partes por millón (p.p.m.) sobre materia seca al aire.

Los resultados generales del análisis se dan en tantos por ciento sobre muestras desecadas al aire. El análisis mecánico se ha hecho por el método de la pipeta, tomando fracciones que corresponden a la clasificación internacional. El carbonato cálcico se ha determinado con un calcí

metro. El p^H se ha medido sobre suelo saturado con agua, utilizando electrodo de vidrio. La materia orgánica se ha de terminado por el método propuesto por Schollenberger con algunas modificaciones. El hierro soluble en ácidos y los óxidos de hierro libres se expresan en tantos por ciento de óxido férrico, habiendo sido determinados por el método colorimétrico del sulfocianuro.

Serie 1.

Serie de muestras superficiales, pertenecientes a suelos de cultivo, recogidas en las huertas de Pinedo (Valencia), y cuya localización es muy próxima al mar. La distancia al mar oscila entre 100 metros para la muestra número 2, la más cercana y 1000 metros para la muestra número 6, la más alejada. La toma de esta serie de muestras se verificó en los primeros días de Enero del año 1957. Los cultivos predominantes en las parcelas, de las que fueron tomadas, eran alfalfa, zanahoria, y gramíneas forrajeras.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>D. al mar</u>	<u>Iodo</u>
1	Suelo cultivo	Superficial	700	4'20
2	Suelo cultivo	Superficial	100	5'60
3	Suelo cultivo	Superficial	150	5'10
4	Suelo cultivo	Superficial	200	3'40
5	Suelo cultivo	Superficial	600	5'25
6	Suelo cultivo	Superficial	1000	4'50

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
1	2'1	28'7	17'3	15'6	31'8
2	1'8	50'3	7'6	14'6	23'8
3	1'9	49'5	9'8	12'0	23'9
4	1'7	51'1	9'6	12'0	22'7
5	2'3	32'9	11'0	22'6	31'4
6	2'6	17'8	15'3	28'0	37'0

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
1	30'3	7'3	3'3	1'3	0'4
2	23'6	7'2	3'1	1'0	0'5
3	25'5	7'1	4'0	1'2	0'4
4	28'7	7'3	3'2	1'1	0'4
5	28'3	7'1	4'3	1'4	0'7
6	30'1	7'3	3'7	2'0	0'7

Esta serie de muestras corresponde a sue los de cultivo, desarrollados sobre depósitos cuaternarios. Se ha observado por el análisis mecánico, que son ricos en arena y arcilla. La cantidad de arena gruesa disminuye conforme nos alejamos del mar; lo contrario sucede con la arcilla. Todos estos suelos tienen un pH muy parecido, ligeramente superior a 7. Su contenido en carbonatos es bastante notable, oscilando entre 23 y 30%. No existen grandes diferencias en cuanto al contenido en hierro soluble en ácidos, aunque se observa un pequeño aumento con la distancia al mar. La cantidad de óxidos de hierro libres es alrededor de 0'4% con excepción de dos muestras en que es 0'7%. El contenido en materia orgánica, es muy uniforme, oscila entre 3 y 4%.

El contenido en iodo está comprendido entre 3'40 y 5'60 p.p.m. y es muy semejante en todas las muestras.

No se ha encontrado ninguna relación entre

el contenido en iodo y la distancia al mar, ni tampoco con el contenido en arcilla, carbonato, hierro soluble en ácidos y óxidos de hierro libres. Sin embargo, si suprimimos la muestra número 2, podemos observar que el contenido en iodo aumenta al aumentar el contenido en materia orgánica.

Todas las muestras comprendidas en esta serie son muy semejantes.

Serie 2.

Serie de muestras superficiales, pertenecientes a suelos de cultivo, recogidas en diferentes localidades de la provincia de Valencia, con dirección al interior.

Muestra 7.- Suelo tomado en la carretera de Valencia a Paterna, unos dos kilómetros antes de llegar a esta localidad. Distancia al mar: 7400 metros. Cultivo de zanahoria.

Muestra 8.- Suelo, con gran número de conchas, tomado junto a la muestra 7. Cultivo de alfalfa.

Muestra 9.- Muestra de suelo tomada a la entrada de Paterna, junto al Regimiento de Artillería nº 43. En algunos lugares aflora la roca. Distancia al mar: 9.400 metros. Cultivo de alfalfa y zanahoria.

Muestra 10.- Suelo tomado en la carretera de Valencia a Ademuz, unos dos kilómetros antes de llegar a Puebla de Vallbona. Distancia al mar: 22.100 metros. Tierra superpuesta. Cultivo de naranjos.

Muestra 11.- Muestra de suelo tomada a unos 300 metros de la playa de la Malvarrosa. Cultivo de patatas.

Muestra 12.- Suelo tomado en Puebla de Vallbona. Cultivo de patatas.

Muestra 13.- Suelo tomado en La Carrasca. Cultivo de patatas.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>D. al mar</u>	<u>Todo</u>
7	Suelo cultivo	Superficial	7.400	4'80
8	Suelo cultivo	Superficial	7.400	4'80
9	Suelo cultivo	Superficial	9.400	12'45
10	Suelo cultivo	Superficial	22.100	10'80
11	Suelo cultivo	Superficial	300	3'80
12	Suelo cultivo	Superficial	---	5'45
13	Suelo cultivo	Superficial	---	3'25

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
7	1'5	29'6	28'1	13'2	24'9
8	1'3	38'2	29'1	12'9	18'0
9	2'1	12'8	33'4	25'9	24'4
10	1'6	11'1	57'1	9'6	20'8
11	0'9	63'0	8'9	9'4	16'6
12	2'3	8'2	23'0	30'5	37'4
13	0'9	52'1	19'2	10'1	15'6

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
7	36'0	7'1	2'4	1'2	0'5
8	34'8	7'2	2'5	0'9	0'5
9	53'8	7'3	4'6	0'8	0'4
10	35'6	7'5	1'4	0'9	0'5
11	31'6	7'4	2'4	0'9	0'5
12	33'8	7'6	3'8	1'2	0'7
13	32'4	7'6	2'2	1'0	0'4

Por el análisis mecánico se deduce que son materiales ricos en arcilla; conforme nos alejamos del mar disminuye el contenido en arena gruesa. Todos los suelos, comprendidos en esta serie tienen un pH ligeramente alcalino. Tienen un contenido de carbonato bastante elevado, llegando en la muestra 9 a alcanzar un valor de 53%. El contenido de hierro soluble en ácidos varía muy poco de unas muestras a otras, oscilando sus valores entre 0'8 y 1'2%. Los óxidos de hierro libres son muy escasos, siendo sus valores muy próximos a 0'5%.

El contenido en materia orgánica, es bastante uniforme en las muestras 8, 7, 13 y 11, que son las más próximas al mar. En las 10, 12 y 9 se halla influenciado por el tipo de cultivo, siendo muy pequeño si este es arbóreo, como ocurre con la muestra 10.

El contenido en iodo oscila entre 3'25 y 12'45 p.p.m., correspondiente a las muestras 13 y 9, respectivamente.

Se puede observar, que por lo general, las muestras con un mayor contenido en arcilla y materia orgánica, son las que contienen más iodo.

Serie 3.

Serie de muestras tomadas en la zona de contacto cretácico-silútico, a unos 8 Km. de Berrueco, en la carretera de Torrelaguna a Lozoya (Madrid). La parte cretácica está formada por areniscas calizas sobre las que se ha desarrollado un suelo, Terra fusca terrosa, con poco humus procedente de Romero y Lavándula. La zona silútica está formada por pizarras y sobre ellas un suelo arenoso y arenoso-limoso con mayor desarrollo vegetal formado fundamentalmente por Cistus.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iode</u>
14	S-limoso	Superficial	0'80
15	S.-a-limoso	5 cm.	1'60
16	S-a-limoso	10 cm.	0'40
17	S-vegetal	12 cm.	0'75
18	R-pizarra	150 cm.	0'65
19	S-humus	Superficial	0'50
20	Suelo	Superficial	0'45
21	Suelo	10 cm.	1'25
22	R-arenisca	---	0'50

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
14	1'7	29'9	29'1	26'4	41'5
15	1'7	45'4	22'2	20'4	8'7
16	1'8	48'5	22'0	13'4	9'6

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
17	1'5	53'7	27'2	5'9	6'7
19	2'0	34'0	38'9	7'8	16'3
20	2'0	35'3	38'5	8'7	15'5
21	1'6	35'1	41'3	6'3	15'2

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₃ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
14	0'0	7'1	2'3	5'6	3'5
15	0'0	7'4	5'7	6'1	1'1
16	0'0	7'1	7'8	6'5	2'2
17	0'0	7'4	2'5	6'1	2'6
18	0'1	-	-	3'9	2'2
19	6'9	7'8	4'0	1'8	0'8
20	7'1	7'7	3'8	1'8	0'9
21	7'0	7'7	2'9	1'8	0'7
22	9'4	-	-	0'1	0'1

Las muestras 14, 15, 16 y 17 corresponden a suelos desarrollados sobre pizarras ~~alúvicas~~ alúvicas y las muestras 19, 20 y 21 a suelos desarrollados sobre areniscas cretácicas. Todos son suelos arenosos como lo demuestra el análisis mecánico, pero los situados sobre las areniscas con más ricos en arcilla que los formados sobre las pizarras. Tienen un pH comprendido entre 7 y 8. Los suelos desarrollados sobre las pizarras no contienen carbonatos, los desarrollados sobre las areniscas contienen alrededor de un 7% de

carbonato cálcico. El contenido de hierro soluble en ácidos, es mayor en la parte silúvica que en la cretácica, alrededor de 6% en aquella y de 2% en esta. Los óxidos de hierro libres también son más abundantes en la parte silúvica que en la cretácica. El contenido en materia orgánica es muy variable, siendo el mayor de 7'8% en la muestra 16 y el menor de 2'3% en la muestra 14.

El contenido en iodo, en los dos perfiles, es pobre, sin embargo, en cada uno de ellos se observa un horizonte enriquecido, que corresponde a las muestras 15 y 21 y que se encuentra situado inmediatamente debajo de la capa superficial.

También se puede observar que el contenido en iodo de las rocas es inferior al del horizonte inmediatamente superior.

Serie 4.

Arenas de los alrededores de Madrid.

Muestra 23.- Arena arcillosa tomada en el "Arenero de Soto", formada por materiales de arrastre miocénicos.

Muestra 24.- Arena oscura y gruesa tomada en el "Arenero de Soto".

Muestra 25.- Arena arcillosa tomada en lecho del río Manzanares.

Muestra 26.- Arena oscura tomada de un horizonte rico en can
turral en el "Arenero de Casablanca".

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Iodo</u>
23	Arena arcillosa	1'65
24	Arena oscura	0'50
25	Arena	0'65
26	Arena oscura	0'75

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
23	7'4	8'8	20'8	27'3	44'7
24	0'3	96'4	1'0	0'0	2'0
25	1'8	78'9	7'8	3'3	9'5
26	0'5	87'8	6'0	0'5	3'9

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
23	1'4	7'2	0'1	3'9	0'3

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
24	0'0	7'6	0'0	0'1	0'1
25	0'0	6'2	0'0	0'4	0'0
26	0'0	6'7	0'2	0'1	0'0

Estas cuatro muestras corresponden a materiales arrastrados por las aguas y procedentes de granitos de la sierra. La muestra 23 es la única que tiene una cantidad notable de arcilla junto con algo de carbonato cálcico. En la muestra 23 hay también coincidiendo con la gran cantidad de arcilla, una acumulación de hierro soluble en ácidos, y de óxidos de hierro libres. El contenido en materia orgánica es nulo o casi nulo en las cuatro muestras.

El contenido en iodo es muy pobre en las muestras con gran contenido de arena, siendo mayor en las muestras arcillosas. En la muestra 23 coincidiendo con una gran cantidad de arcilla, existe una mayor abundancia de carbonato, hierro soluble en ácidos, óxidos de hierro libres y iodo.

Serie 5.

Serie de muestras tomadas en Guisema

(Tortuera, Guadalajara).

Muestra 27. ~~9~~ Arcilla roja petrificada procedente de grietas de rocas cretácicas.

Muestra 28.- Arcilla tomada del material extraído de un ~~pozo~~ denominado "Las Minas".

Muestra 29.- Anmoor de turba enterrado, tomado de una excavación. Existía prado encharcado, restos vegetales y maderas.

Muestra 30.- Turba del mismo perfil anterior.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Iodo</u>
27	Arcilla roja	1'45
28	Arcilla roja	1'00
29	Humus	3'90
30	Turba	23'25

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
27	2'3	11'5	28'2	24'7	34'8
28	2'1	20'8	33'5	12'6	25'5

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₃Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
27	56'0	7'9	0'3	1'2	1'1
28	68'7	7'8	0'2	2'6	1'7
29	63'0	7'2	30'0	1'3	0'1
30	23'0	7'0	30'0	1'6	0'9

Las dos primeras muestras son margas calcizas con mucho óxido férrico; tienen un gran contenido en arcilla. El contenido en materia orgánica es casi nulo. Se observa un cierto paralelismo entre el contenido de iodo y la arcilla, la muestra con mayor contenido en arcilla es la que tiene más iodo.

Las dos segundas corresponden a materiales con mucha materia orgánica, por lo que cabría esperar un alto contenido en iodo. Así sucede con la muestra 30, que es una turba, pero no con la 29, correspondiente a un anmoor; ello puede ser debido a que el iodo estaba en forma soluble y ha sido eliminado por lavado.

Serie 6.

Rendzina tomada en el cerro de Guisema
(Tortuera, Guadalajara). Orientación Norte. Inclinación 50°.
Formación geológica cretácico.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
31	Suelo-humus	A: 0-18 cm.	9'35
32	S. con roca	AC:18-40 cm.	9'60

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
31	6'0	11'5	29'3	31'8	20'9
32	2'6	14'1	25'5	26'6	33'6

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
31	52'5	7'8	12'1	0'1
32	75'7	7'9	2'6	0'2

El contenido en iodo de los dos horizontes del perfil es muy semejante, ligeramente superior en el más profundo. Los valores obtenidos son muy altos, ello se debe al origen calizo del suelo. La mayor riqueza en iodo del horizonte más profundo tal vez sea debida a la mayor cantidad de arcilla y carbonato, aunque esto es contrarrestado en el horizonte superficial por la gran cantidad de materia orgánica.

Serie 7.

Perfil geológico. Cuaternario de los alrededores de Madrid.

Muestras tomadas en Aranjuez, en un arenero u hoyo situado al Este de la carretera de Madrid a 1 Km. al Norte de dicha localidad en la finca llamada "Los Ticos". El hoyo tiene aproximadamente 3 metros de profundidad.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Todo</u>
33	Arenoso	20 cm.	1'55
34	Arenoso	60-70	1'25
25	Arenoso	100-110	1'70
36	Material cementante	300	3'00
37	Arenas	300	0'65
38	Arcillas grises interc.	300	6'50
39	Arcillas grises	350	3'60

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
33	0'7	46'5	37'5	5'5	9'4
34	0'8	61'0	27'4	3'5	8'1
35	1'4	62'2	20'2	2'9	14'1
37	0'2	93'0	3'3	0'3	2'7
38	2'6	26'6	32'3	19'1	22'3
39	1'2	59'8	16'9	10'4	11'6

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
33	10'7	8'2	0'4	0'5	0'2
34	0'8	7'5	0'1	1'2	0'2
35	0'0	7'7	0'3	0'7	0'4
36	37'4	-	-	0'7	0'2
37	1'8	7'9	0'2	0'3	0'1
38	12'8	7'7	0'4	1'3	0'1
39	17'1	7'9	0'1	0'6	0'1

La presente serie, está formada por muestras con un alto contenido en arena gruesa, y un contenido muy variable de arcilla. Poseen cantidades de carbonato que oscilan entre 0'0%, en la muestra 35 y 37'4% en la 36, y que no influyen en el valor del pH. El contenido en materia orgánica es casi nulo y no interviene en el contenido de iodo. La cantidad de hierro soluble en ácidos, y de óxidos de hierro libres es muy variable, no guardando ninguna relación con los contenidos de arcilla y carbonatos.

Los valores obtenidos para el iodo son muy distintos unos de otros, alcanzando valores que van desde 0'65 p.p.m. en la muestra 37 a 6'50 p.p.m. en la 38. Los valores de iodo correspondientes a las muestras superficiales, constituyentes de suelos, son los más parecidos entre sí. En general se puede observar un cierto paralelismo entre los contenidos de iodo y arcilla, siendo las muestras con mayor

contenido en arcilla las que contienen más iodo.

La muestra 36 es el material cementante de unas gravas, y está formado en su mayor parte por cuarzo, carbonato y arcilla; tal vez a esta arcilla se deba el contenido relativamente alto de iodo.

Serie 8.

Muestras tomadas en la cota 689 de la carretera Madrid-Loeches, en el Km 83 de la carretera antigua.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
40	Roca fresca	2 m.	8'30
41	Roca alterada	2 m.	3'25
42	Arenas	5 m.	0'60
43	Arenas compactas	7 m.	1'40
44	Arcillosa	>7 m.	2'75
45	Arcillo-micácea	>7 m.	8'90
46	Arcillas	>7 m.	3'90
47	Arcillas grises	8 m.	4'45
48	Arenas	15 m.	1'05
49	Arenas	>15 m.	0'50
50	Arcillas compactas	>15 m.	2'20
51	Arena roja	18 m.	1'25
52	Areno-micácea	22 m.	0'55

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
42	0'7	68'4	21'4	7'3	4'8
43	1'6	42'3	37'4	6'7	11'8
48	0'9	8'6	85'6	1'5	3'3
49	0'4	70'0	26'8	0'0	3'0

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
51	1'1	66'3	24'1	0'5	8'5
52	0'9	17'5	72'2	3'4	6'5

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
40	3'2	-	—	0'2	0'1
41	78'3	-	—	0'3	0'0
42	1'1	8'2	0'1	-	0'4
43	9'3	8'0	0'1	1'3	0'3
44	5'1	7'2	0'2	1'7	1'1
45	22'6	7'8	0'0	3'7	0'2
46	6'5	7'9	0'3	2'6	0'5
47	11'8	7'7	0'2	1'6	0'1
48	1'3	7'9	0'1	-	0'5
49	2'7	7'8	0'0	1'0	0'2
50	0'1	7'5	0'2	1'6	0'7
51	0'7	7'8	0'2	2'5	0'4
52	0'1	7'7	0'2	-	0'2

Todas estas muestras están tomadas en puntos próximos aprovechando cortes naturales del terreno. Las muestras 40 y 41 son fragmentos de rocas. La primera está formada por materiales frescos, poco alterados y de naturaleza silícea como lo demuestra el análisis químico, mientras que la segunda por ser predominantemente caliza presenta los fragmentos muy alterados. Las muestras 44, 45, 46 y 47

están formadas por materiales arcillosos que no se dispersaron para el análisis mecánico. La muestra 50 es una roca formada por estratos arcillosos muy compactos.

En general hay una gran variación en cuanto a los valores de arcilla y carbonatos; el contenido en materia orgánica es insignificante , siendo su influencia nula.

Se observa que las muestras arcillosas son más ricas en iodo que las arenosas. La muestra 40, una roca fresca, contiene más iodo que la 41, una roca alterada.

Serie 9.

Serie de muestras tomadas en el Km. 68 de la carretera general Madrid-Zaragoza, en un depósito de arenas en explotación en el Valle de Torija, junto a la carretera.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
53	Arena con rayas oscuras.	6 m.	0'90
54	Rayas oscuras	6 m.	1'95
55	Arenas	6 m.	0'65
56	Arcillas	>6 m.	0'60

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. cosec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
53	1'2	79'6	8'1	3'1	7'9
54	2'0	68'9	16'1	3'1	11'7
55	1'5	73'6	12'0	3'4	9'4
56	1'7	25'5	39'5	23'6	11'1

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
53	0'8	7'6	0'0	1'1
54	1'0	7'6	-	1'6
55	2'0	7'8	0'3	0'2
56	1'0	7'7	0'1	0'9

En las muestras pertenecientes a esta se-

rie hay un gran predominio de arenas. Contienen todas ellas cantidades muy semejantes de arcilla, carbonatos y materia orgánica, oscilando su pH entre 7'6 y 7'8.

Como consecuencia de ser muestras arenosas, su contenido en iodo es muy pequeño. Sin embargo se encuentra una muestra, la 54, que tiene grandes cantidades de pirolusita y presenta al mismo tiempo una mayor acumulación de iodo.

Serie 10.

Serie de muestras tomadas en un cerro a la entrada del Valle de Torija, a la derecha saliendo de Torija hacia Madrid. Altitud de 970 m. Caliza de los páramos. Mioceno pontiense. (Guadalajara).

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
57	Suelo	0'10 m.	19'25
58	Roca	—	9'40
59	Polvo blanco	10 m.	11'85
60	Polvo rojo	—	2'55
61	Arena cementada	80 m.	2'10
62	Roca	150 m.	1'55

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
57	2'56	9'5	20'9	32'6	36'9
59	2'9	17'6	25'5	24'3	31'1
60	3'7	19'8	44'8	18'5	17'6
61	1'3	42'3	39'8	7'3	9'2

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
57	87'4	7'9	2'4	0'9	0'0
58	98'2	—	—	0'0	0'0
59	67'4	7'8	1'8	1'4	0'2

<u>Muestra</u>	<u>CO₃ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
60	4'2	7'5	0'1	2'2	1'1
61	1'5	8'1	0'0	2'2	0'7
62	15'6	-	-	1'4	0'9

La muestra 57 corresponde al suelo superficial formado sobre las calizas, con unos 10 cm. de profundidad. La 58 es una roca caliza como lo demuestran los datos del análisis. Por debajo de la roca se encuentra un material blanco pulverulento de unos 10 metros de potencia, del que se tomó la muestra 59. Inmediatamente debajo hay unas arenas compactas y rojas con vetas blancas de caliza; a él corresponden las muestras 60 y 61 tomadas a distinta profundidad. La muestra 62 es el mismo material, pero muy cementado, formando ya una roca.

La presente serie está formada por muestras muy heterogéneas. El contenido en arcilla es muy variable, de 9'2% a 36'9%. El de carbonatos oscila entre 1'5% para la muestra 51 y 98'2 para la 58. El contenido en materia orgánica es muy pequeño o nulo. La cantidad de hierro soluble en ácidos y de óxidos de hierro libres es muy variable, no guardando ninguna relación con los contenidos de arcilla y carbonato.

Los valores obtenidos para el iodo son muy variables oscilando entre 1'55 y 19'25 p.p.m. Se observa

en general que la cantidad de iodo aumenta al aumentar las cantidades de arcilla, carbonato o materia orgánica. También se observa que el contenido de iodo en la roca es inferior al del material inmediatamente superior. De las dos rocas existentes en el perfil es más rica en iodo aquella cuyo contenido en carbonatos es mayor.

Serie 11.

Serie de muestras tomadas a la salida de Guadalajara hacia Madrid, a la izquierda, antes de cruzar el puente sobre el río Henares, a unos 10 metros ~~sobre~~ sobre el nivel del río. Encima y debajo de las capas arenosas (63 y 64) se presentan horizontes de arcillas compactas con estructura esferoidal en capas concéntricas.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Iodo</u>
63	Arena rojiza compacta	1'20
64	Arena grisácea poco cement.	1'10
65	Arcilla compacta	2'35

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
63	1'6	32'9	36'6	20'1	11'2
64	1'8	77'5	11'0	4'4	9'7
65	3'7	31'3	31'1	23'9	12'2

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
63	0'1	7'2	0'0	2'1	1'2
64	7'2	7'6	0'0	0'9	1'0
65	0'0	6'9	0'0	1'9	0'5

La presente serie está formada por muestras arenosas, con bajo contenido en arcilla. El contenido

de carbonatos también es muy pequeño. El de materia orgánica es nulo. El pH oscila entre 6'9 y 7'6.

La muestra 64 con mayor proporción de arena gruesa es la que menos iodo contiene. La compacidad hace que la retención de iodo sea mayor, pues impide su lavado por el agua; esto es lo que ocurre en la muestra 65.

Serie 12.

Perfil de suelo tomado en Collado de Asón, Santander. Altitud 707 metros. Formación geológica: Cretácico, Vegetación *Viccinium* y *Erica*. Hay afloramientos de roca caliza.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
66	Suelo	0-14 cm.	1'55
67	Suelo	14-29 cm.	0'60
68	Roca	---	0'45

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
66	3'3	34'8	37'3	6'4	7'5
67	1'9	41'8	36'3	10'0	9'8

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>
66	0'0	4'9	15'5	0'2
67	0'0	5'3	8'8	0'3
68	0'0	-	---	0'9

La roca de naturaleza silícica es la que menor proporción de iodo tiene. En el suelo, bastante arenoso, el iodo se acumula en la capa superficial, que es la más rica en humus. El suelo correspondiente a este perfil es ácido, no contiene nada de carbonatos.

Serie 13.

Muestras tomadas en la parte S.E. de las Peñas de Urduliz (Vizcaya). Altitud 110 metros. Orientación S.E. Inclinación 30°. Formación geológica: Oligoceno. Es un Ranker formado sobre la arenisca.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
69	Suelo	0-20 cm.	3'55
70	Arcilla	> 20 cm.	8'60
71	Suelo	0-15 cm.	2'30

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
70	4'3	17'5	26'3	13'7	34'7

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
69	0'0	6'6	4'6	0'7
70	0'0	6'1	14'1	-
71	0'0	5'4	4'1	0'4

La presente serie nos presenta una muestra arcillosa que acumula gran cantidad de iodo, materia orgánica y hierro. Los suelos son también ricos en iodo, ello se debe a su alto contenido en materia orgánica. El pH de estos suelos es ácido. no conteniendo por tanto nada de carbonatos.

Serie 14.

Serie de muestras tomadas a 400 metros del Santuario de Urquiola (Vincaya), a la izquierda de la carretera hacia Amboto. Altitud 760 metros. Orientación Este. Formación geológica: areniscas oligocénicas sobre la formación total cretácica. Vegetación: helechos. El perfil presenta una capa con mucho humus oscuro, por debajo, cantos de derrubio con arcilla pardo-clara. Debajo una capa de arcillas pardo-amarillentas y a 170 cm. hay aguas ferruginosas.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
72	Suelo con humus	0-15 cm.	7'10
73	Suelo con humus	15-30 cm.	8'85
74	R. arenisca	25-30 cm.	1'35

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
72	2'5	34'1	29'9	15'1	15'4
73	2'5	33'3	29'8	12'9	19'7

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe₂O₃ libre</u>
72	0'0	3'8	11'6	1'1
73	0'0	4'2	8'6	1'0
74	0'0	-	-	0'3

Se observa una mayor acumulación en la muestra 73 correspondiente a una zona de mucha influencia bio

lógica, siendo esta muestra la más arcillosa. También hay una gran acumulación en el horizonte superficial, el más rico en coloides orgánicos. La roca madre es más pobre en iodo que el suelo que sobre ella se ha desarrollado.

Serie 15.

Serie de muestras tomadas en Rigoitia (Vizcaya), a 500 metros hacia Munguía. Altitud 200 metros. Orientación Sur. Inclinación 30°. Formación geológica volcánica. Vegetación: prado.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
75	Suelo con humus	0-12 cm.	2'55
76	Suelo	12-24 cm.	3'40
77	Roca	—	1'05

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
75	4'0	19'1	30'7	22'7	24'2
76	3'7	21'3	37'9	17'3	21'2

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>
75	0'0	5'3	7'8	8'0
76	0'0	5'2	2'4	7'5
77	0'1	—	—	—

Suelo con mucha materia orgánica formado sobre roca silícica. La muestra superficial es la más rica en arcilla y materia orgánica. Se observa que el suelo es más rico en iodo que la roca sobre la que se ha formado. También tiene una gran proporción de hierro. El pH del suelo es francamente ácido.

Serie 16.

Muestra que forman un perfil completo en la Sierra de Urbasa, en el Km. 26 de la carretera de Estella a Olazogutia (Navarra), a unos 900 metros de altitud. Terreno llano con ligeras ondulaciones. Formación geológica: Eoceno marino. Vegetación bosque abierto (*Fagus silvatica*).

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Todo</u>
78	Suelo	A ₀ -A ₁	1'25
79	Suelo decolorado	A _e	0'50
80	Suelo negro	Bh ₁	1'80
81	Suelo pardo	Bh ₂	4'05
82	Arena fina	C	1'50
83	Arcilla verde	—	4'60
84	Arena arcillosa	—	1'65
85	Arena descalcificada	—	3'75
86	Arenisca calcárea	—	2'25
87	Arcillas	—	8'85
88	Arcillas grises	—	1'00

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
78	0'9	50'4	34'3	4'1	4'7
79	0'0	65'0	29'2	1'3	4'1
80	0'5	63'2	24'5	2'8	7'8
81	0'8	68'9	20'3	2'3	9'9

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
82	0'5	25'9	62'5	1'0	9'3
83	3'0	3'1	23'4	26'1	49'3
84	1'1	60'1	16'8	1'0	20'9
85	0'7	58'2	29'4	1'2	10'7
87	3'7	3'2	29'5	20'5	45'7
88	0'2	69'1	23'7	1'3	5'3

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>
78	0'0	6'8	6'8	0'1
79	0'0	6'4	0'1	0'1
80	0'0	5'9	0'8	0'5
81	0'0	5'1	0'8	1'8
82	0'0	5'8	0'3	1'2
83	0'0	4'6	0'3	0'2
84	0'0	4'5	0'4	1'8
85	0'1	4'8	0'6	0'8
86	59'5	-	-	0'3
87	0'7	7'3	0'2	2'3
88	0'0	6'6	0'0	0'5

Las cuatro muestras primeras corresponden a un suelo bien desarrollado sobre las arenas de la muestra 82 y con horizontes definidos tal como se indica en el cuadro. Las otras muestras están formadas de sedimentos arcil-

llosos o arenosos.

El iodo en el suelo se acumula en las muestras 80 y 81 en las que existe también acumulación de materia orgánica, de coloides férricos y de arcillas. La muestra 79, del horizonte de lavado, está también empobrecida en iodo. El horizonte superficial contiene más iodo que el de lavado, debido a su mayor contenido de coloides orgánicos.

En los sedimentos inferiores, la mayor proporción de iodo corresponde a la muestra 87 que tiene gran cantidad de arcilla y algo de caliza. La cifra menor la da la muestra 88 correspondiente a unas arenas con muy bajo contenido de arcilla.

Serie 17.

Muestras que forman un perfil en la sierra de Vitoria (Alzora), en un desmonte de la carretera de Vitoria a Estella, en el Km. 16, a unos 700 metros de altitud. Orientación Norte. Inclinación unos 12°. Formación geológica: Arenas y areniscas calcáreas del Maastrichtense (Cretáceo superior). Vegetación bosque (*Fagus silvatica*).

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
89	Suelo	A ₀ -A ₁	0'95
90	Suelo decolorado	A _e	0'50
91	Suelo negro	Bh ₁	1'20
92	Suelo pardo	Bh ₂	2'75
93	Arena descalcificada	C	2'00

Análisis mecánico

<u>Muestra</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
89	1'2	68'2	22'9	3'3	4'4
90	0'1	66'3	29'6	2'9	2'3
91	0'7	64'7	19'5	3'7	10'3
92	0'8	65'1	18'7	3'2	9'8
93	0'2	72'3	18'7	1'4	5'3

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₃ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>
89	0'0	5'4	7'3	0'4
90	0'0	4'6	0'4	0'4

<u>Muestra</u>	<u>CO₂ Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>
91	0'0	5'0	1'9	0'6
92	0'0	4'9	1'6	1'1
93	0'0	6'5	0'1	0'8

El presente perfil corresponde a un suelo bien desarrollado sobre las arenas de la muestra 93, y con horizontes ~~definidos~~ tal como se indica en el cuadro.

El iodo se acumula en las muestras 91 y 92 en las que existe también acumulación de materia orgánica, de coloides férricos y de arcillas. La muestra 90, del horizonte de lavado, está también empobrecida en iodo.

El horizonte superficial contiene más iodo que el de lavado, debido a su mayor contenido de coloides orgánicos.

Serie 18.

En la presente serie se han agrupado unas muestras recogidas durante una excursión a Galicia; todas ellas son de suelos ricos en humus.

Las muestras 94 y 97 se tomaron en el bosque de Fernada, Km. 12 de la carretera de Santiago a Portomouro, junto al asilo de ancianos de San Castor y San ta Adelaida (La Coruña). Corresponden a dos horizontes diferentes de un mismo perfil (turbera baja); la profundidad de este perfil oscila alrededor de 1 metro. La vegetación está principalmente constituida por arándano (*Vaccinium Myrtillus*).

La muestra 95 está tomada en el Monte del Castelo al Sur de Carballo (La Coruña) y está constitui da por humus sobre braunlehm, procedente de anfibolita; la profundidad media es de 25 a 35 cm. Falta el bosque debido a la poca permeabilidad del suelo y a su alta plasticidad. Existen concreciones de bióxido de manganeso (pirolusita).

La muestra 96 se tomó en el Monte Blanco, Balarés (La Coruña). Corresponde a un ranker bajo pinar abier to, sobre granito. Helechos, tojal típico, Rosa Spinosísima, *Asphodelus albus* y *Carlinga corimbosa*. Pendiente 20°. Orientación Oeste. Trinchera de camino maderero. Profundidad de 70 a 80 cm. Alteración del granito en profundidad.

Las muestra 98 y 99 se tomaron en el lago de Sanabria (Zamora), frente al hito de declaración de inte-

rés nacional y lugar pintoresco. Corresponden a humus de un ranker moderadamente uniforme sobre granito, de unos 30 cm. de profundidad. La vegetación es de roble. Debajo sin relación con el ranker, hay una tierra parda; quizás, el ranker viene del granito superficial (lo hay rodado), y la tierra parda del gneis.

<u>Muestra</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Iodo</u>
97	Humus	3'5-25 cm.	16'00
94	Humus	45-50 cm.	24'50
95	Humus	0-30 cm.	52'00
96	Humus	0-75 cm.	13'00
98	Humus	0-30 cm.	6'25
99	Humus	Superficial	6'08

Otras determinaciones

<u>Muestra</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Fe sol. ac.</u>
97	0'0	4'4	15'6	0'3
94	0'0	5'2	12'9	0'5
95	0'0	5'1	19'6	-
96	0'0	6'1	8'8	0'6
98	0'0	4'6	16'3	0'8
99	0'0	4'9	20'4	1'5

La presente serie está constituida por muestras con un gran contenido en materia orgánica (son horizontes de humus). Pertenecen a suelos desarrollados sobre ro-

cas síliceas. La pluviosidad es muy grande. No contienen nada de carbonatos y su pH es francamente ácido. El hierro soluble en ácidos oscila entre 0'3 y 1'5%.

El contenido en iodo es de lo más alto que hemos encontrado, siendo extraordinariamente elevado en la muestra 95 con 52 p.p.m. La abundancia de materia orgánica, rica en coloides activos, puede explicar la notable acumulación de iodo observada en estas muestras.

Al observar los datos analíticos correspondientes a la descripción de las muestras, podemos ver que tanto la materia orgánica como la arcilla acumulan iodo; en general las muestras arcillosas contienen más iodo que las arenosas. El carbonato cálcico, a primera vista, parece que influye, pero su efecto, como luego veremos, no es acumulador de iodo sino aportador. Con respecto a los óxidos de hierro libres no se observa ninguna influencia. Lo mismo ocurre al considerar el pH. Dentro de los perfiles, tanto edáfico como geológico, se observa una mayor acumulación de iodo en aquellos horizontes en que los contenidos de arcilla o coloides orgánicos son mayores. También se puede observar que la mayoría de los suelos son más ricos en iodo que la roca madre sobre la que se han desarrollado.

2.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

2.3.1. Iodo en rocas

En la tabla siguiente se dan los resultados en orden decreciente, de los análisis de iodo, para una serie de rocas, cuyas características principales se han reseñado con anterioridad

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>SiO₂</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Iodo</u>
58	Valle de Torija +	1'3	98'2	9'40
40	Alcalá-Loeches	50'0	3'2	8'30
41	Alcalá-Loeches	14'5	78'3	3'25
86	Urbasa	—	59'5	2'25
62	Valle de Torija	65'3	15'6	1'55

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>SiO₂</u>	<u>CO₃Ca</u>	<u>Iodo</u>
74	Urquiola	—	0'0	1'35
77	Rigoitia	54'9	0'1	1'05
18	Berrueco	42'6	0'1	0'65
22	Berrueco	79'0	9'4	0'50
68	Asón	93'0	0'0	0'45

Hemos calculado el valor medio y la desviación standard, obteniendo los siguientes resultados:

Valor medio	2'87 p.p.m.
Desviación standard	3'27

La desviación standard es mayor que el valor medio; esto nos indica la gran variabilidad existente entre los valores correspondientes al contenido de iodo en las diferentes rocas, hecho que se ve claramente al observar la tabla anterior.

En la citada tabla, si prescindimos de las muestras 22 y 40, observamos que al disminuir la cantidad de carbonatos, disminuye la de iodo. En general las rocas calizas contienen más iodo que las silíceas; esto se debe principalmente al origen biológico de aquellas. Ehmman (78) dice que el contenido en iodo de la caliza se debe a la actividad de los organismos; el iodo contenido en las conchas y caparazones de los seres muertos de los mares primitivos, no se lava y desaparece como ocurre con los órganos internos sino

que queda protegido por la sedimentación.

De todo lo expuesto se deduce:

- 1º El contenido de iodo en las rocas estudiadas oscila entre 9'40 y 0'45 p.p.m. con un valor medio de 2'87 p.p.m. y una desviación standard de 3'27.
- 2º El contenido de iodo en las rocas calizas es generalmente mayor que en las silíceas.

2.3.2. Relaciones entre iodo y arcilla.

Para verificar este estudio dividimos las muestras en arenosas y arcillosas, siendo las arenosas o arenas aquellas cuyo contenido en arcilla es menor del 15%, y las arcillosas aquellas en que es mayor del 15%.

Para eliminar la influencia de la materia orgánica hemos escogido aquellas muestras, en que el contenido de ésta es menor del 1%.

En la tabla siguiente se dan los resultados de los análisis de iodo, en orden decreciente, para la serie de arenas:

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
81	Urbasa	9'9	0'0	0'8	4'05
85	Urbasa	10'7	0'1	0'6	3'75
39	Aranjuez	11'6	17'1	0'1	3'60
65	Guadalajara	12'2	0'0	0'0	2'35
61	Valle de Torija	9'2	1'5	0'0	2'10
93	Vitoria	5'3	0'0	0'1	2'00
80	Urbasa	7'8	0'0	0'8	1'80
35	Aranjuez	14'1	0'0	0'3	1'70
33	Aranjuez	9'4	10'7	0'4	1'55
82	Urbasa	9'3	0'0	0'3	1'50
43	Alcalá-Loeches	11'8	9'3	0'1	1'40
34	Aranjuez	8'1	0'8	0'1	1'25
51	Alcalá-Loeches	8'5	0'7	0'2	1'25

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
63	Guadalajara	11'2	0'1	0'0	1'20
64	Guadalajara	9'7	7'2	0'0	1'10
48	Alcalá-Loeches	3'3	1'3	0'1	1'05
88	Urbasa	5'3	0'0	0'0	1'00
53	Valle de Torija	7'9	0'8	0'0	0'90
26	Ar. Casablanca	3'9	0'0	0'2	0'75
25	Río Manzanares	9'5	0'0	0'0	0'65
37	Aranjuez	2'7	1'8	0'2	0'65
55	Valle de Torija	9'4	2'0	0'3	0'65
42	Alcalá-Loeches	4'8	1'1	0'1	0'60
56	Valle de Torija	11'1	1'0	0'1	0'60
52	Alcalá-Loeches	6'5	3'1	0'2	0'55
24	Ar. Soto	2'0	0'0	0'0	0'50
49	Alcalá-Loeches	3'0	2'7	0'0	0'50
79	Urbasa	4'1	0'0	0'1	0'50
90	Vitoria	2'3	0'0	0'4	0'50

Hemos calculado el valor medio, para el contenido en iodo, y la desviación standard, obteniendo los siguientes resultados:

Valor medio	1'37 p.p.m.
Desviación standard	0'99

Al observar la tabla anterior vemos que las muestras situadas en la parte superior suelen tener un

porcentaje de arcilla mayor que las situadas en la parte inferior. No se observa en la citada tabla ninguna relación entre el contenido de iodo y los de carbonato o materia orgánica

A continuación se da la tabla en que se presentan, en orden decreciente, los resultados de los análisis de iodo para la serie de materiales arcillosos:

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
45	Alcalá-Loeches	—	22'6	0'0	8'90
87	Urbasa	45'7	0'7	0'2	8'85
38	Aranjuez	22'3	12'8	0'4	6'50
83	Urbasa	49'3	0'0	0'3	4'60
47	Alcalá-Loeches	—	11'8	0'2	4'45
46	Alcalá-Loeches	—	6'5	0'3	3'90
44	Alcalá-Loeches	—	5'1	0'2	2'75
60	Valle de Torija	17'6	4'2	0'1	2'55
50	Alcalá-Loeches	—	0'1	0'2	2'20
84	Urbasa	20'9	0'0	0'4	1'65
23	Ar. Soto	44'7	1'4	0'1	1'65
27	Guisema	34'8	56'0	0'3	1'45
28	Guisema	25'5	68'7	0'2	1'00

Hemos calculado el valor medio y la desviación standard, obteniendo los siguientes resultados:

Valor medio	3'88 p.p.m.
Desviación standard	2'70

En la tabla anterior no observamos ninguna relación apreciable entre el contenido de iodo y los de arcilla, carbonato o materia orgánica. Si observamos los valores medios obtenidos para rocas, arenas y arcillas, vemos que el contenido medio de iodo en las rocas es menor que el de las arcillas y mayor que el de las arenas.

En las muestras 44, 45, 46 y 47 no se da el contenido en arcilla, pues, en los ensayos previos para la realización del análisis mecánico, no se dispersaron; se han introducido en esta serie por su aspecto extraordinariamente arcillosos, lo mismo que la muestra 50 correspondiente a unos estratos arcillosos muy endurecidos.

La observación, a primera vista, de los resultados obtenidos en arenas y arcillas parece indicar tendencia a una mayor cantidad de iodo en las arcillas. Con el fin de ver si esta diferencia era significativa, desde un punto de vista estadístico, hemos hecho el análisis de la varianza en la forma habitual. Los cálculos se resumen en el cuadro siguiente:

	<u>$\sum d^2$</u>	<u>g.d.l.</u>	<u>Varianza</u>
Total	171'2540	41	4'1770
Dentro de los grupos	115'0903	40	2'8772
Entre los grupos	56'1667	1	56'1667

$$F = \frac{56'1667}{2'8772} = 19'6$$

El valor de F para 1 y 40 grados de libertad es con probabilidad del 5% $F = 4'08$; con probabilidad del 1%, $F = 7'31$, con lo cual podemos concluir que la diferencia observada es muy significativa.

Al considerar las tablas precedentes observamos que las muestras arcillosas son más ricas en iodo que las arenosas; ello nos induce a pensar que la arcilla del suelo acumula el iodo, impidiendo de esta forma su eliminación ya sea por lavado, ya por volatilización.

De todo lo expuesto se deduce que:

- 1º El contenido de iodo en arenas se halla comprendido entre 4'05 y 0'50 p.p.m. con un valor medio de 1'37 p.p.m. y una desviación standard de 0'99.
- 2º El contenido de iodo en arcillas se halla comprendido entre 8'90 y 1'00 p.p.m. con un valor medio de 3'88 p.p.m. y una desviación standard de 2'70.
- 3º El contenido de iodo en arcillas es mayor que el de las arenas, siendo esta diferencia, estadísticamente, muy significativa.

2.3.3. Relaciones entre iodo y materia orgánica.

Para realizar este estudio dividimos las muestras en dos grupos, el primero está constituido por aquellas muestras cuyo contenido en materia orgánica es menor del 1% y el segundo por aquellas en que éste es mayor del 5%.

En la tabla siguiente se agrupan las muestras cuyo contenido en materia orgánica es menor del 1%. Los valores de iodo se dan en orden decreciente:

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
45	Alcalá-Loeches	—	22'6	0'0	8'90
87	Urbasa	45'7	0'7	0'2	8'85
38	Aranjuez	22'3	12'8	0'4	6'50
83	Urbasa	49'3	0'0	0'3	4'60
47	Alcalá-Loeches	—	11'8	0'2	4'45
81	Urbasa	9'9	0'0	0'8	4'05
46	Alcalá-Loeches	—	6'5	0'3	3'90
85	Urbasa	10'7	0'1	0'6	3'75
39	Aranjuez	11'6	17'1	0'1	3'60
44	Alcalá-Loeches	—	5'1	0'2	2'75
60	Valle de Torija	17'6	4'2	0'1	2'55
65	Guadalajara	12'2	0'0	0'0	2'35
50	Alcalá-Loeches	—	0'1	0'2	2'20
61	Valle de Torija	9'2	1'5	0'0	2'10
93	Vitoria	5'3	0'0	0'1	2'00
80	Urbasa	7'8	0'0	0'8	1'80

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ga</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
35	Aranjuez	14'1	0'0	0'3	1'70
84	Urbasa	20'9	0'0	0'4	1'65
23	Arenero de Soto	44'7	1'4	0'1	1'65
33	Aranjuez	9'4	10'7	0'4	1'55
82	Urbasa	9'3	0'0	0'3	1'50
27	Guisema	24'8	56'0	0'3	1'45
43	Alcalá-Loeches	11'8	9'3	0'1	1'40
34	Aranjuez	8'1	0'8	0'1	1'25
51	Alcalá-Loeches	8'5	0'7	0'2	1'25
63	Guadalajara	11'2	0'1	0'0	1'20
64	Guadalajara	9'7	7'2	0'0	1'10
48	Alcalá-Loeches	3'3	1'3	0'1	1'05
28	Guisema	25'5	68'7	0'2	1'00
88	Urbasa	5'3	0'0	0'0	1'00
53	Valle de Torija	7'9	0'8	0'0	0'90
26	Ar. Casablanca	3'9	0'0	0'2	0'75
25	Río Manzanares	9'5	0'0	0'0	0'65
37	Aranjuez	2'7	1'8	0'2	0'65
55	Valle de Torija	9'4	2'0	0'3	0'65
42	Alcalá-Loeches	4'8	1'1	0'1	0'60
56	Valle de Torija	11'1	1'0	0'1	0'60
52	Alcalá-Loeches	6'5	0'1	0'2	0'55
24	Arenero de Soto	2'0	0'0	0'0	0'50

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
49	Alcalá-Loeches	3'0	2'7	0'0	0'50
79	Urbasa	4'1	0'0	0'1	0'50
90	Vitoria	2'3	0'0	0'4	0'50

Hemos calculado el valor medio y la desviación standard, obteniendo los siguientes resultados:

Valor medio	2'15 p.p.m.
Desviación standard	2'04

Se observa que la mayoría de la muestras, pertenecientes al grupo anterior, son pobres en arcilla y carbonatos.

A continuación se da la tabla en que se presentan, en orden decreciente, los resultados de los análisis de iodo para la serie de muestras, cuyo contenido en materia orgánica es mayor del 5%.

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
95	Galicia	—	0'0	19'6	52'00
94	Galicia	—	0'0	12'9	24'50
30	Guisema	—	23'0	30'0	23'25
97	Galicia	—	0'0	15'6	16'00
96	Galicia	—	0'0	8'8	13'00
31	Guisema	20'9	52'5	12'1	9'35
73	Urquiola	19'7	0'0	8'6	8'85

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
70	Urduliz	34'7	0'0	14'1	8'60
72	Urquiola	15'4	0'0	11'6	7'10
98	Galicia	—	0'0	16'3	6'25
99	Galicia	—	0'0	20'4	6'08
29	Guisema	—	63'0	30'0	3'90
75	Rigoitia	24'2	0'0	7'8	2'55
15	Berrueco	8'7	0'0	5'7	1'60
66	Asón	7'5	0'0	15'5	1'55
78	Urbasa	4'7	0'0	6'8	1'25
89	Vitoria	4'4	0'0	7'3	0'95
67	Asón	9'8	0'0	8'8	0'60
16	Berrueco	9'6	0'0	7'8	0'40

Hemos calculado el valor medio y la desviación standard, obteniendo los siguientes resultados:

Valor medio 9'88 p.p.m.

Desviación standard 12'49

La desviación standard es mayor que el valor medio, lo que nos indica la gran variabilidad existente dentro de la serie. La mayoría de las muestras agrupadas en esta serie no contienen carbonatos, siendo su contenido en arcilla mayor que el de la serie anterior.

La observación a primera vista, de los re

sultados obtenidos indica que el iodo se acumula en las muestras con alto contenido en materia orgánica. Con el fin de ver si esta diferencia era significativa, desde el punto de vista estadístico, hemos hecho el análisis de la varianza en la forma habitual. Los cálculos se resumen en el cuadro siguiente:

	<u>$\sum d^2$</u>	<u>g.d.l.</u>	<u>Varianza</u>
Total	3762'6158	60	62'7101
Dentro de los grupos	2981'0141	59	50'5256
Entre los grupos	781'6017	1	781'6017

$$F = \frac{781'6017}{50'5256} = 15'4$$

El valor de F para 1 y 59 grados de libertad es con probabilidad del 5%, $F = 4'00$; con probabilidad del 1%, $F = 7'07$, con lo cual podemos concluir que la diferencia observada es muy significativa.

De todo lo expuesto se deduce que los ce loides orgánicos del suelo acumulan iodo.

2.3.4. Relaciones entre iodo y carbonatos.

Para verificar este estudio dividimos las muestras en dos grupos; el primero de ellos está formado por aquellas muestras cuyo contenido en carbonatos es mayor del 20%; el segundo por aquellas en que este contenido es menor del 5%.

Para eliminar en parte la influencia de la materia orgánica hemos elegido aquellas muestras en que el contenido de esta es menor del 5%.

En la tabla siguiente se dan los resultados de los análisis de iodo para la serie en que el contenido de carbonatos es mayor del 20%. Los valores de iodo se dan en orden decreciente.

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
57	Valle de Torija	36'9	87'4	2'4	19'25
9	Paterna	24'4	53'8	4'6	12'45
59	Valle de Torija	31'1	67'4	1'8	11'85
10	P. Vallbona	20'8	35'6	1'4	10'80
32	Guisema	33'6	75'7	2'6	9'60
45	Alcalá-Loeches	—	22'6	0'0	8'90
2	Pinedo	23'8	23'6	3'1	5'60
12	P. Vallbona	37'4	33'8	3'8	5'45
5	Pinedo	31'4	28'3	4'3	5'25
3	Pinedo	23'9	25'5	4'0	5'10
7	Paterna	24'9	36'0	2'4	4'80

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
8	Paterna	18'0	34'8	2'5	4'80
6	Pinedo	37'0	30'1	3'7	4'50
1	Pinedo	31'8	30'3	3'3	4'20
11	Malvarrosa	16'6	31'6	2'4	3'80
4	Pinedo	22'7	28'7	3'2	3'40
13	La Carrasca	15'6	32'4	2'2	3'25
27	Guisema	34'8	56'0	0'3	1'45
28	Guisema	25'5	68'7	0'2	1'00

Hemos calculado el valor medio y la desviación standard, obteniendo los siguientes resultados:

Valor medio	6'60 p.p.m.
Desviación standard	4'49

A continuación se da la tabla en que se presentan, en orden decreciente, los resultados obtenidos para las muestras cuyo contenido en carbonatos es menor del 5%.

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
87	Urbasa	45'7	0'7	0'2	8'85
83	Urbasa	49'3	0'0	0'3	4'60
84	Urbasa	9'9	0'0	0'8	4'05
85	Urbasa	10'7	0'1	0'6	3'75
69	Urduliz	—	0'0	4'6	3'55
76	Rigoitia	21'2	0'0	2'4	3'40

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
92	Vitoria	9'8	0'0	1'6	2'75
60	Valle de Torija	17'6	4'2	0'1	2'55
65	Guadalajara	12'2	0'0	0'0	2'35
71	Urduliz	—	0'0	4'1	2'30
50	Alcalá-Loeches	—	0'1	0'2	2'20
61	Valle de Torija	9'2	1'5	0'0	2'10
93	Vitoria	5'3	0'0	0'1	2'00
54	Valle de Torija	11'7	1'0	—	1'95
80	Urbasa	7'8	0'0	0'8	1'80
35	Aranjuez	14'1	0'0	0'3	1'70
84	Urbasa	20'9	0'0	0'4	1'65
23	Arenero de Soto	44'7	1'4	0'1	1'65
82	Urbasa	9'3	0'0	0'3	1'50
51	Alcalá-Loeches	8'5	0'7	0'2	1'25
34	Aranjuez	8'1	0'8	0'1	1'25
63	Guadalajara	11'2	0'1	0'0	1'20
91	Vitoria	10'3	0'0	1'9	1'20
48	Alcalá-Loeches	3'3	1'3	0'1	1'05
88	Urbasa	5'3	0'0	0'0	1'00
53	Valle de Torija	7'9	0'8	0'0	0'90
14	Berrueco	11'5	0'0	2'3	0'80
17	Berrueco	6'7	0'0	2'5	0'75
26	Ar. Casablanca	3'9	0'0	0'2	0'75
25	Río Manzanares	9'5	0'0	0'0	0'65

<u>Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>Arcilla</u>	<u>CO₂Ca</u>	<u>Mat. org.</u>	<u>Iodo</u>
37	Aranjuez	2'7	1'8	0'2	0'65
55	Valle de Torija	9'4	2'0	0'3	0'65
42	Alcalá-Loeches	4'8	1'1	0'1	0'60
56	Valle de Torija	11'1	1'0	0'1	0'60
52	Alcalá-Loeches	6'5	0'1	0'2	0'55
24	Arenero de Soto	2'0	0'0	0'0	0'50
49	Alcalá-Loeches	3'0	2'7	0'0	0'50
79	Urbasa	4'1	0'0	0'1	0'50
90	Vitoria	2'3	0'0	0'4	0'50

Hemos calculado el valor medio y la desviación standard, obteniendo los siguientes resultados:

Valor medio	1'81 p.p.m.
Desviación standard	1'59

Si observamos los valores medios obtenidos, vemos que el contenido de iodo de las muestras con más de 20% de carbonatos es mayor que el de aquellas en que este es menor del 5%.

También veremos que las muestras con más de 20% de carbonatos son al mismo tiempo más ricas en arcilla y materia orgánica, que las que tienen menos del 5%; la mayor cantidad de iodo en las muestras calizas, puede, por tanto, ser debida a la presencia de arcilla y materia orgánica.

Teóricamente podemos decir que el poder

de retención del carbonato para el iodo es muy pequeño o nulo.

Según vimos antes, las rocas calizas son por lo general más ricas en iodo que las silíceas; un suelo derivado de rocas calizas, en principio será rico en iodo. Si el suelo derivado de rocas calizas es rico en materiales que retienen el iodo, como la materia orgánica y la arcilla, éste se acumulará; en cambio, si no existen sustancias de este tipo, el iodo será lavado. Por lo tanto, pueden existir muestras ricas en carbonatos, cuyo contenido en iodo sea o muy grande o muy pequeño.

De todo lo expuesto se deduce que el carbonato es un aportador de iodo en lugar de un acumulador.

2.3.5. Distribución del iodo dentro del perfil edáfico.

Si el suelo se forma por la modificación de los materiales que integran la roca mediante la acción de los agentes climáticos, es natural pensar que el iodo que se encuentre en el suelo procederá del que contenía la roca, aunque también pueden presentarse aportes extraños, o pérdidas ocasionadas por los lavados. Que se presente un enriquecimiento de iodo en el suelo con respecto a la roca o que se presente el caso contrario dependerá de la naturaleza o propiedades de este suelo formado. En el desarrollo de este trabajo hemos visto que existen algunas sustancias que retienen el iodo e impiden su lavado, tal es el caso de los coloides orgánicos y la arcilla, por eso en aquellos suelo con mucha materia orgánica o arcilla observaremos que éstos son más ricos en iodo que la propia roca original, en cambio en suelos arenosos en los que los coloides han encontrado facilidades de emigración tendremos el caso contrario.

En las muestras que hemos estudiado encontramos ejemplos de ambos fenómenos, así en las series 3 y 6 tenemos suelos que difieren muy poco de las rocas; en las series 10, 12, 14, 15, 16 y 17 el suelo es más rico que la roca; sin embargo en la serie 5, al formarse el suelo disminuye la proporción de iodo.

La distribución del iodo entre los distintos horizontes del perfil viene regida por la presencia

de sustancias con capacidad para retenerlo. Como acumuladores de iodo hemos podido observar, a lo largo de este trabajo, la materia orgánica y la arcilla. Del carbonato cálcico solo hemos podido concluir que es aportador de iodo.

En los dos perfiles de la serie 3, existe un horizonte enriquecido que corresponde a las muestras 15 y 21 y que se halla situado inmediatamente debajo de la capa superficial. En la serie 5 se encuentran dos horizontes pertenecientes a un Anmoor de turba, el suelo es más pobre en iodo que la roca de que procede, por lo que se puede afirmar que ha habido un fuerte lavado. La serie 6 corresponde a una Renzina, observándose valores muy altos (su origen es calizo) aunque muy semejantes. En la serie 7 hay una acumulación de iodo con la arcilla. En las series 12, 13, 14 y 15, observamos un enriquecimiento de iodo debido a la gran cantidad de materia orgánica. Las series 16 y 17 son dos podsoles y en ellos se pueden observar un horizonte superficial donde, debido a la materia orgánica, se acumula iodo, un horizonte de lavado y otro, el horizonte B, de acumulación, donde al mismo tiempo hay enriquecimiento en arcilla y materia orgánica.

3. CONCLUSIONES GENERALES

1º Se han estudiado todos los factores que intervienen en la determinación colorimétrica del iodo con almidón.

El espectro de absorción del complejo iodo-almidón, presenta un máximo para una longitud de onda de 565 μ . El color del complejo se estabiliza prácticamente a los 45 minutos. Las cantidades de permanganato potásico, ácido sulfúrico y almidón, agregadas al problema, influyen en el valor de la extinción, mientras que las de nitrito sódico, urea y yoduro potásico no.

2º Se propone el dicromato potásico en medio sulfúrico para la oxidación de la muestra, y la sal de Mohr, como el reactivo más adecuado para la reducción del exceso de

ácido crómico.

- 3^o La relación lineal entre la extinción y la concentración de iodo deja de cumplirse para concentraciones de iodo muy bajas; cuando se opera con solución patrón de 10 gamas de iodo por c.c., no se aprecia la curvatura en las proximidades del punto cero y lo que se obtiene es una recta que no pasa por el origen de coordenadas. Cantidades de iodo comprendidas entre 10 y 70 gamas, se pueden determinar con un error del 4%, mientras que para cantidades de 1 gama el error puede ser del 30%.
- 4^o Se ha observado que el contenido ~~de~~ iodo en aceites vegetales cae por debajo del límite de sensibilidad. La riqueza en iodo de las algas analizadas oscila entre 581 y 711 p.p.m. con una media de 656 p.p.m. La proporción de iodo en las hojas de patata es de 1'4 p.p.m.
- 5^o El contenido de iodo en las rocas estudiadas oscila entre 9'40 y 0'45 p.p.m. con un valor medio de 2'87 p.p.m. El número encontrado para las rocas calizas es generalmente mayor que para las silíceas.
- 6^o Los resultados de iodo en arenas se hallan comprendidos entre 4'05 y 0'50 p.p.m. con un valor medio de 1'37 p.p.m. Los de los materiales arcillosos oscilan entre 8'90 y 1'00 p.p.m. con una media de 3'88 p.p.m. El contenido

de iodo en arcillas es mayor que el de las arenas, siendo esta diferencia, estadísticamente, muy significativa. Las rocas son más ricas en iodo que las arenas y más pobres que las arcillas.

- 7º Los coloides orgánicos y las arcillas, del suelo, acumulan iodo. El carbonato es un aportador de iodo en lugar de un acumulador. No se observan influencias del pH y de los óxidos de hierro libres.
- 8º Dentro de los perfiles, tanto edáfico como geológico, se nota, una mayor acumulación de iodo en aquellos horizontes en los que la proporción de arcilla o coloides orgánicos es mayor. También se puede observar que la mayoría de los suelos son más ricos en iodo que la roca madre sobre la que se han desarrollado.

4. BIBLIOGRAFIA

- (1) Iodine and plant life.- Chilean Iodine Educational Bureau. London. 1950.
- (2) G.A. CHATIN.- Existence de l'iode dans les plantes d'eau douce. Conséquences de ce fait pour la géognosie, la physiologie végétale, la thérapeutique et peut-être pour l'industrie.
C.R. Acad. Sci., Paris. 1850.30:352-354. Citado en (1).
- (3) P. BOURCET.- Sur l'absorption de l'iode par les végétaux.
C.R. Acad. Sci., Paris. 1899.129:768-770. Citado en (1).
- (4) A. GAUTIER.- Présence de l'iode en proportions notables dans tous les végétaux à chlorofylle de la classe des algues et dans les sulfuraires.
C.R. Acad. Sci., Paris. 1899.129:189-194. Citado en (1).
- (5) W.H. ADOLPH y S.C. CH'EN.- Iodine nutrition in North China.

- Chinese Jour. Physiol. 1930.4:437-447. (C.A. 1931.25. 3693)
- (6) W.H. ADOLPH y P.C. WHANG.- Iodine in nutrition in Coastal Mid-China.
Chinese Jour. Physiol. 1932.6:345-352. (C.A. 1933.27. 2186)
- (7) I. RIBAS MARQUES.- El pescado como alimento. Los bioelementos del pescado.
Ión, 1944.4:662-668.
- (8) W. STILES.- Los vestigios de los elementos en las plantas y en los animales. Editorial S.A.E.T.A. Madrid. 1953.
- (9) W.T. BINNERTS.- Goitre and iodine content of cow's milk. Nature, 1954.174:973-974.
- (10) J.F. McCLENDON y J. GERSHON-COHEN.- Reduction of dental caries and goiter by crops fertilized with fluorine and iodine.
J. Agric. Food Chem. 1955.3:72-73.
- (11) G. FISCHER.- Untersuchungen über Veränderungen des Mineralstoffverhältnisses in Gemüsearten, unter besonderer Berücksichtigung des Jods.
Dissertation, Jena University, 1934. Citado en (1).
- (12) R.E. REMINGTON.- A nutritional research in the South. South Med. J. 1931.24:49-53. Citado en (1).
- (13) T. von FELLEBERG.- Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. II-IX.
Biochem. Z. 1924.152:116-190. (C.A. 1925.19.1466)
- (14) J.A. HEYMANN.- Het jodium in het waterleidingbedrijf.

- Water en Gas, 1925.9:39-54. Citado en (1).
- (15) M. von WRANGELL.- Das atmosphärische Jod und die Pflanze. Umschau, 1930.34:805-806. Citado en (1).
- (16) H.P. NEWTON y S.J. TOTH.- Iodine content of soils and plants of New Jersey. Soil Sci. 1951.71:175-179.
- (17) G.W. BUTLER y J.M. JOHNSON.- Factors influencing the iodine content of pasture herbage. Nature, 1957.179:216-217.
- (18) R.V. NORRIS y D.A. RAMA RAO.- The estimation of iodine in soils. Jour. Indian Inst. Sci. 1928.11A:75-79. (C.A. 1928.22. 4702)
- (19) J.S. McHARGUE, D.W. YOUNG y W.R. ROY.- Determination of iodide in soils. A new method. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1932.4:214-216. (C.A. 1932. 26.3058)
- (20) A.C. BRATTON, J.F. McCLENDON, W. FOSTER y R. WHITE.- Determination of iodine in drinking water, urine and substances containing only about 1000 times as much organic matter as iodine. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1938.10:600-605.
- (21) R.H. HAGEMAN, J.S. McHARGUE y W.S. HODGKISS.- (The determination of) Iodine and boron (in plants). J. Assoc. Official Agr. Chem. 1942.25:252-255. (C.A. 1942.36.6438⁹)
- (22) W.T. SAITER y E.A. McKAY.- Iodine in blood and thyroid

of man and small animals.

Endocrinology, 1944.35:380-390. (C.A. 1945.39.719⁶)

- (23) L.J. WALASZEK-PIOTROWSKI y F.C. KOCH.- A simple method for the determination of iodine in the chick thyroid. J. Biol. Chem. 1952.194:427-434.
- (24) W.T. BINNERTS.- Determination of iodine in milk. Anal. Chim. Acta, 1954.10:78-80.
- (25) J.W. DECKER y H.S. HAYDEN.- Determination of serum iodine. Anal. Chem. 1951.23:798-800.
- (26) F.W. CHAPMAN, Jr., y R.M. SHERWOOD.- Spectrophotometric determination of chloride, bromide and iodide. Anal. Chem. 1957.29:172-176.
- (27) D.S. RIGGS y E.B. MAN.- A permanganate acid ashing micro-method for iodine determinations. I. Values in blood of normal subjects. J. Biol. Chem. 1940.134:193-211. (C.A. 1940.34.5476⁵)
- (28) B.K. SHAHROKH.- Modification of the chlorate digestion method for microdetermination of iodine in biological materials. J. Biol. Chem. 1944.154:517-520. (C.A. 1944.38.6314²)
- (29) B. ZAK, H.H. WILLARD, G.B. MYERS y A.J. BOYLE.- Chloric acid method for determination of protein-bound iodine. Anal. Chem. 1952.24:1345-1348.
- (30) T. LEIPERT.- Determination of minute amounts of iodine in organic matter. Biochem. Z. 1933.261:437-443. (C.A. 1933.27.4266)
- (31) A. TAUROG y I.L. CHAIKOFF.- The determination of plasma

iodine.

J. Biol. Chem. 1946.163:313-322. (C.A. 1946.40.4097⁶)

- (32) B.R. SHAHROKH y R.M. CHESBRO.- Microdetermination of iodine in materials with high organic content.
Anal. Chem. 1949.21:1003-1005.
- (33) J.J. MORAN.- Factors affecting the determination of protein-bound iodine in serum.
Anal. Chem. 1952.24:378-384.
- (34) G.J. FASHENA y V. TREVORROW.- A note on the determination of iodine in biological materials.
J. Biol. Chem. 1936.114:351-355. (C.A. 1936.30.4892⁵)
- (35) N.L. MATTHEWS, G.M. CURTIS y W.R. BRODE.- Determination of iodine in biological materials.
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1938.10:612-615.
- (36) A.L. CHANEY.- Improvements in determination of iodine in blood.
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1940.12:179-181.
- (37) W.G. GROSS, L.K. WOOD y J.S. MCHARGUE.- Spectrophotometric determination of iodine.
Anal. Chem. 1948.20:900-901.
- (38) S.B. BAKER.- Determination of protein-bound iodine.
J. Biol. Chem. 1948.173:715-724.
- (39) F.G. HOUSTON.- Microdetermination of iodine in plant material.
Anal. Chem. 1950.22:493-494.
- (40) J.W. THOMAS, L.A. SHINN, H.G. WISEMAN y L.A. MOORE.- Microdetermination of iodine. An improvement in reflux

distillation apparatus and technique.

Anal. Chem. 1950.22:726-727.

- (41) P.R. GODFREY, H.E. PARKER y F.W. QUACKENBUSH.- Polarographic determination of iodine in water, soil and plant material.

Anal. Chem. 1951.23:1850-1853.

- (42) G.H. ELLIS y G.D. DUNCAN.- Distillation of microquantities of iodine. Application to determination of protein bound iodine in bovine blood serum.

Anal. Chem. 1953.25:1558-1559.

- (43) P. YOUNG.- Ceric salts in volumetric analysis.

Anal. Chem. 1952.24:152-162.

- (44) W.S. WOOSTER, P.S. FARRINGTON y E.H. SWIFT.- Coulometric titration of iodide.

Anal. Chem. 1949.21:1457-1460.

- (45) H.P. KRAMER, W.A. MOORE y D.G. BALLINGER.- Determination of microquantities of iodine in water solution by amperometric titrations.

Anal. Chem. 1952.24:1892-1894.

- (46) I.M. KOLTHOFF y J. JORDAN.- Amperometric and voltametric determination of iodide.

Anal. Chem. 1953.25:1833-1837.

- (47) S.W. SMITH y J.K. TAYLOR.- Polarographic determination of trace quantities of iodine.

Anal. Chem. 1957.29:301-303.

- (48) R.E. KELLER y L. SMITH.- Chemical analysis with high-frequency electrodeless discharge.

Anal. Chem. 1952.24:796-799.

- (49) N.B. TALBOT, A.M. BUTLER, A.H. SALTZMAN y P.M. RODRIGUEZ.- The colorimetric estimation of protein-bound serum iodine.
J. Biol. Chem. 1944.153:479-488. (C.A. 1944.38.4635³)
- (50) F.A. POSCH y J. de la RUBIA PACHECO.- Microvaluación fotométrica de ioduros: I y II.
Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, 1951.47B:263-268 y 331-340.
- (51) J.J. CUSTER y S. NATELSON.- Spectrophotometric determination of microquantities of iodine.
Anal. Chem. 1949.21:1005-1009.
- (52) A. STETTBACHER.- Determination of iodine in marine algae and seaweed containing feedstuffs.
Mitt. Lebensm. Hyg. 1950.41:97-112. (C.A. 1950.44.7462f)
- (53) T.C.J. OVENSTON y W.T. REES.- Note on the spectrophotometric determination of iodine by extraction with organic solvents.
Anal. Chim. Acta, 1951.5:123-127.
- (54) F. LACHIVER.- Etude du microdosage de l'iode par la méthode catalytique.
Ann. de Chim. 1955.10:92-134.
- (55) E.B. SANDELL y I.M. KOITHOFF.- Chronometric catalytic method for the determination of microquantities of iodine.
J. Am. Chem. Soc. 1934.56:1426.
- (56) E.B. SANDELL y I.M. KOITHOFF.- Microdetermination of iodine by a catalytic method.

Mikrochim. Acta, 1937.1:9-25. (C.A. 1937.31.5714⁹)

- (57) A.L. CHANEY.- Instrumental improvements for microdetermination of protein-bound iodine in blood.
Anal. Chem. 1950.22:939-942.
- (58) E.A. CARR, D.E. GRAHAM, S. OBER y D.S. RIGGS.- Catalytic effect of the chromic ion in the Baker method for the protein-bound iodine determination.
Science, 1950.111:552. (C.A. 1950.44.7186g)
- (59) A. LEIN y N. SCHWARTZ.- Ceric sulfate-arsenious acid reaction in microdetermination of iodine.
Anal. Chem. 1951.23:1507-1510.
- (60) F. NESH y W.C. PEACOCK.- Use of radioactive iodine in microdetermination of protein-bound blood iodine.
Anal. Chem. 1950.22:1573.
- (61) H. SOBEL y S. SAPSIN.- Modified procedure for determination of protein-bound iodine in serum.
Anal. Chem. 1952.24:1829-1831.
- (62) J.K. JOHANNESSON.- Determination of microgram quantities of free iodine using o-Tolidine reagent.
Anal. Chem. 1956.28:1475-1476.
- (63) M.S. RABEN.- Microdetermination of iodine employing radioactive iodine.
Anal. Chem. 1950.22:480-482.
- (64) M.C. BARRY.- A method for the measurement of radio-iodine in biological materials.
J. Biol. Chem. 1948.175:179-185.
- (65) G.E. DELORY.- Photoelectric methods in clinical Bioche-

- mistry. Hilger & Watts Limited. London. 1949.
- (66) D.R. ERGLE.- Iodine content of some Texas soils.
Soil Sci. 1940.49:361-367.
- (67) J.S. McHARGUE y D.W. YOUNG.- The iodine content of soils
in Kentucky.
Soil Sci. 1933.35:425-435.
- (68) J.H. MITCHELL.- Sources and distribution of iodine in
South Carolina with special reference to types of soil
and rocks.
Soil Sci. 1941.52:365-371.
- (69) G.J. SCHOLLENBERGER.- Determination of soil organic
matter.
Soil Sci. 1945.59:53-57.
- (70) M. ZALL.- Photometric determination of chlorides in wa-
ter.
Anal. Chem. 1956.28:1665.
- (71) V.M. GOLDSCHMIDT.- Geochemische Verteilungsgesetze der
Elemente. IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und
der Atom-Arten.
Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I.Mat.-naturv.
Klasse, No. 4. 1937b. Citado en (77).
- (72) T. von FELLEBERG y G. LUNDE.- Über die Verteilung des
Jods zwischen Eisen- und Silikat-Schmelzfluss. Zur Geo-
chemie des Jods. III.
Biochem. Z. 1927.187:15. Citado en (77).
- (73) T. von FELLEBERG.- Untersuchungen über das Vorkommen
von Jod in der Natur. XI. Mitteilung: Zur Geochemie des
Jods. II.

Biochem. Z. 1927.187:1. Citado en (77).

- (74) T. von FELLEBERG y G. LUNDE.- Contribution à la géochimie de l'iode.
Norsk. Geol. Tids. 1926.9:48. Citado en (77).
- (75) V.M. GOLDSCHMIDT.- Grunlagen der quantitativen Geochemie.
Fortschr. Mineral. Krist. Petrog. 1933a. 17:112. Citado en (77).
- (76) H. CAUER.- Chemisch-bioklimatologische Studien in der Bretagne. II Mitteilung: Beeinflussung des mitteleuropäischen Jodmilieus durch die bretonische Jod-industrie auf dem Wege der Luft.
Biochem. Z. 1938.299:69. Citado en (77).
- (77) K. RANKAMA y T.G. SAHAMA.- Geoquímica. Editorial Aguilar. Madrid. 1954.
- (78) E.A. EHMANN.- Chemische Untersuchungen über die Entstehung württembergischer Bohnerze.
Chemie der Erde, 1931.6:117-142.
- (79) J.H. MITCHELL.- Study of iodine in South Carolina.
Science, 1929.69:650-651. (C.A. 1929.23.4010)
- (80) W.H. ADOLPH y J.J. PROCHASKA.- An iodine survey of Nebraska.
Jour. Amer. Med. Assoc. 1929.92:2158-2160. (C.A. 1929.23.4505)
- (81) J. BECK y K. SCHLACHT.- Distribution of iodine in some climatic soil types.
Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. 1930.18A:274-281.

(C.A. 1931.25.3424)

- (82) W.F.J.M. KRUL.- The iodine content of soil solution as related to the hydrological history.
Ingenieur, 1933.48A:216-219. (C.A. 1934.28.1127⁶)
- (83) J.F. REITH.- Iodine content of Dutch soils in connection with some geological and agricultural questions.
Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. 1933.31A:215-224.
(C.A. 1933.27.5857)
- (84) W.N. BENSON y C.L. CARTER.- The geological distribution of iodine in the soils and natural waters of New Zealand.
Amer. Jour. Sci. 1927.14:39-47. Citado en (67).
- (85) R.A. SHORE y R.L. ANDREW.- The incidence of goiter in school children in relation to the amount of iodine in soil and water in certain districts of the North Island of New Zealand.
Dept. Health and Sci. and Indus. Res. Wellington, N.Z. 1929. Citado en (67).
- (86) J.B. ORR y I. LEITCH.- Iodine in nutrition.
Med. Res. Council Rept. 123. London. 1929. Citado en (67).
- (87) A. ITANO y Y. TSUJI.- Iodine contents in the soils in Japan.
Proc. Imp. Acad. (Tokyo). 1934.10:524-527.
- (88) K. SCHARRER.- The iodine content of South German soils.
Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. 1935.39:315-326.
(C.A. 1935.29.6995¹)
- (89) R. BALKS.- The iodine question in Westphalia.
Landw. Jahrb. 1935.81:939-1002. (C.A. 1936.30.408⁵)

- (90) L. SMOLIK.- The iodine in soils of Csechoslovakia.
Sbornik. Ceskoslov. Akad. Zemědělské. 1935.10:36-44.
(C.A. 1935.29.4501³)
- (91) K. HIRAI y B. TAKAGI.- The iodine contents in the soils.
Bul. Sci. Fakultat. Terkultura, Kjusu Imp. Univ. 1937.
7:245-253. (C.A. 1937.31.8093⁹)
- (92) G.S. FRAPS y J.F. FUDGE.- Iodine in Texas soils.
Tex. Agr. Exp. Sta. Bul. 1939.579:5-25. (C.A. 1940.34.
7507²)
- (93) S. BALANESCU.- Iodine content of the soil.
Analele Inst. Cercetări Agron. Roumâniei, 1939.11:314-
-319. (C.A. 1943.37.4511⁴)
- (94) K. NODA.- Endemic goiter in Manchoukuo and its relation
to the iodine of the soil.
Folia Endocrinol. Japon. 1939.14:73-79. (C.A. 1939.33.
5479⁶)
- (95) J.S. McHARGUE, D.W. YOUNG y R.K. CALFEE.- The effect of
fertilizer materials on iodine content of important foods.
Jour. Amer. Soc. Agron. 1935.27:559-565. Citado en (68).
- (96) J.S. McHARGUE, W.R. ROY y J.G. PELPHREY.- Iodine in so-
me fertilizer materials.
Amer. Fert. 1930.73(10):40-42, 63. Citado en (68).
- (97) C.E. HERCUS, W.N. BENSON y C.L. CARTER.- Iodine in soils
of New Zealand.
Jour. Hyg. 1925.24:321-402. Citado en (68).
- (98) T. von FELLEBERG.- Uber den Kreislauf des Jodes.
Schweiz. Med. Wchnschr. 1925.6:53-56. Citado en (68).

- (99) H. GAUTIER.- Iodine content of rocks.
C.R. Acad. Sci., Paris, 1901.122:933-935. Citado en (68).
- (100) T. von FELLEBERG y G. LUNDE.- Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur: X. Mitteilung: Beitrag zur Geochemie des Jods.
Biochem. Z. 1926.175:162-171. Citado en (68).
- (101) A.P. VINOGRADOV.- A chemical study of the biosphere.
Pedology (U.R.S.S.) 1945.221:35-36. (C.A. 1946.40.1893¹)
- (102) A. KOPPOVA.- Iodine content of soils.
Sbornik. Ceskoslov. Akad. Zemědělské. 1948.21:81-87.
(C.A. 1950.44.6996i)
- (103) M. KOHN.- The iodine content of soils and waters from some crop-rich and crop-poor South Baden soils.
Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. 1949.45:148-158.
(C.A. 1950.44.6997a)
- (104) The iodine content of soils. Factors determining the level of soil iodine.
Iodine Facts Nos. 1946.311-316. Citado en (1).