

11912482X

FACULTAD DE CIENCIAS
 SEVILLA
 13 DIC. 1966
 ENTRADA
 N.º 1072

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
 =====

DOCTORADO EN CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS

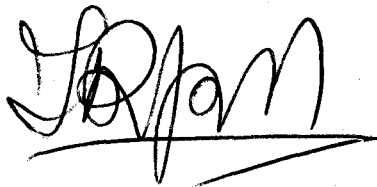
*/856

LA INFLUENCIA DE LOS OLIGOELEMENTOS EN LA
 CINETICA DE DESCOMPOSICION DEL H₂O₂

Trabajo que para optar al grado de Doctor presenta el Licenciado Juan Manuel Prieto Soler.

Sevilla, Julio de 1.966

Esta TESIS ha sido leída y revisada
en Julio de 1.966



Fdo: Julián Rodríguez Velasco. Ca--
tedrático de Química Física de la -
Facultad de Ciencias de la Universidad
de Sevilla.

Memoria presentada para aspirar
al grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas.



Fdo: Juan Manuel Prieto Soler

A G R A D E C I M I E N T O

=====

Al escribir, esta mi tesis doctoral, quiero en primer lugar expresar mi agradecimiento al Profesor numerario de Química Física, de esta Facultad de Ciencias Dr. D. Julián Rodríguez Velasco, Catedrático, bajo cuya dirección se han desarrollado los trabajos de esta tesis, y a los compañeros de la Cátedra de Química Física, por la colaboración prestada.

Igualmente quiero manifestarlo, al Fondo Nacional para el Fomento del Principio de Igualdad de Oportunidades, por la beca concedida que ha hecho posible estos trabajos y al -- Instituto de Edafología del C. S. I. C., por el análisis de la tierra efectuado.

I N D I C E
=====

PARTE I
=====

Introducción bibliográfica.....	6
Parte teórica.....	11
Estimación de los resultados.....	15

PARTE II
=====

PARTE EXPERIMENTAL

A.- Aparatos y técnicas

Método a seguir.....	20
Aparato.....	20
Experiencias previas.....	21
Preparación de la muestra.....	23
Análisis de la muestra en blanco.....	25

B.- Resultados experimentales

Curvas $\Delta P / \Delta t$	26
Velocidad de reacción.....	26

PARTE III
=====

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Velocidad de reacción.....	87
Orden de la reacción.....	89
Influencia de la temperatura.....	99
Influencia de la superficie inerte.....	107
Reacciones heterogéneas.....	108
Mecanismo de la reacción.....	114
Influencias de los oligoelementos.....	117

PARTE IV
=====

CONCLUSIONES.....	120
-------------------	-----

PARTE V
=====

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	123
---------------------------------	-----

I

INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA

PARTE TEORICA

Y

ESTIMACION DE LOS RESULTADOS

I N T R O D U C C I O N B I B L I O G R A F I C A

El estudio de la catalasa en suelos ha sido abordado desde 1.952 (1). El primer trabajo de este tipo se hizo sobre suelos pantanosos, pero más tarde, en 1.927 (2) se efectuaron estudios muy similares sobre suelos de labor.

Fué F. Snassell (3) quien observó que en los suelos minerales la actividad de esta enzima va asociada a la presencia de Fe y Mn.

Realmente, un estudio cinético de la reacción catalasa H_2O_2 suele decirse que no se efectuó hasta 1.949 (4) y es a partir de entonces cuando este tema ha adquirido interés científico.

La actividad de la catalasa se ha tratado de medir; por titulación, polarográficamente, gasométricamente, etc. (5), (6) y los estudios comparativos efectuados, con diferentes suelos, se han sacado variadas conclusiones, y entre ellas que la actividad de los campos abiertos es menor que la de los suelos cubiertos de bosques (7); que, en un mismo tipo de suelos, la actividad enzimática es muy diferente según el abono que se agregue (8) (9), según también la población microbiana, según el pH (10) (11), etc.

Hay algunas enzimas, como la ureasa y la invertasa que aumentan su actividad con ciertos fertilizantes, mientras que otras, como la catalasa y peroxidasa se ven afectadas por los mismos fertilizantes de un modo negativo.

La actividad de la invertasa y la catalasa de los suelos de turberas al convertirlos en suelos fértiles mediante métodos naturales de desecación (12) varía según la clase de árboles que se hayan plantados. La actividad aumenta cuando la su-

perficie radial en contacto del aire es mayor (13), y disminuye cuando aumenta el suministro de agua, debido tal vez a que el nitrógeno y el fósforo disminuyen proporcionalmente a la cantidad de agua, aunque se note en los tejidos un aumento de potasio (14).

Podemos relacionar la actividad de la catalasa con multitud de hechos bioquímicos porque muchas bacterias tienen una virulencia tanto más marcada cuanto más elevada es su actividad de catalasa de las células de la planta, del animal o del hombre, va acompañada de una disminución de su resistencia frente a los ataques bacterianos (15), (16), (17) y (18).

Por otra parte hay evidentes relaciones entre el hierro de la solución nutritiva y el contenido en catalasas de las hojas de girasol (19), entre el contenido en catalasa del hígado de ratas y la carencia de cobre (20,21) entre el contenido en cobre y en hierro del suero sanguíneo en diversas enfermedades infecciosas agudas (22,23,24,25,26) y en sangre portadora de tumores cancerosos (27, 28), así como las variaciones de la catalasa hepática en diversos tumores (29, 30, 31, 32, 33, 34).

Como todas estas relaciones, se pueden suponer debidos más o menos implícitamente, a las influencias de los oligoelementos sobre mecanismos de reacciones químicas -bioquímicas- en el seno de los seres vivos, hemos creído conveniente el estudio cinético de la descomposición del $H_2 O_2$ en sistema heterogeneo, frente a distintas muestras de tierra, adicionadas de elementos tales como el Fe y el Cu con el objeto de intentar aclarar las variaciones de mecanismos químicos por la presencia de tales cuerpos.

Por otra parte como la descomposición del H_2O_2 se efectúa también a través de mecanismos en cadena (35) según establecieron ya claramente Haber y Willstätter (36), hay que estudiar la posibilidad de que existan simultáneamente los dos mecanismos, el de cadena de radicales y el de descomposición intramolecular, suavemente equilibrados, y si se ponen en evidencia las-

pruebas de ello.

Con este objeto vamos a considerar cinéticamente dicha-descomposición del H_2O_2 , tanto desde el punto de vista de la catálisis heterogénea como desde el de las reacciones en cadena siguiendo las directrices clásicas en estas ramas de la química física, que consiste en variar convenientemente los cuatro grupos de experiencias siguientes:

1º) Investigar si la reacción gaseosa considerada tiene lugar - en fase gaseosa o sobre la pared del recipiente, es decir, si - la reacción es homogénea o heterogénea.

2º) Medir la velocidad en el mayor número posible de condicio--nes, altas y bajas presiones, numerosas y variadas temperaturas etc., para deducir el coeficiente térmico de la reacción y la - ley formal de la velocidad en función de la presión inicial y - del tiempo.

3º) Investigar los productos finales resultantes y en la medida que sea posible, la naturaleza de los productos intermedios.

4º) Estudiar la influencia sobre el transcurso de la reacción,- de ciertos gases, químicamente inertes de los cuales se sabe, - la acción que ejerce sobre los procesos, productos finales que- provocan a veces, una autocatálisis positiva o negativa de la - reacción, por la formación de productos especiales que dan naci- miento o destruyen un cuerpo intermedio supuesto de la reacción, etc.

No existen reacciones gaseosas que estén libres comple- tamente de la influencia de la pared del recipiente donde tiene lugar, aunque el material de la pared sea inerte, como vidrio,- cuarzo o porcelana.

Por ello, para separar en primera aproximación la reac- ción en fase gaseosa y la reacción de superficie, se utilizan - recipientes en los cuales la relación superficie/volumen varia- llenando dichos recipientes con esferas o tubos de cuarzo, en - la proporción de 1 a 5, 10, 15, por ejemplo.

Si encontramos que la velocidad de reacción es proporcional a esta relación, es heterogénea; si es independiente, la reacción es homogénea.

Este método, no puede ser muy exacto, entre otras razones porque es difícil conocer exactamente el valor de la relación superficie/volumen, y por ello se buscó la forma de eliminar completamente la parte heterogénea de las reacciones, siguiendo variadas técnicas; que no resultaron muy eficaces, como utilizar recipientes muy grandes, hasta de 45 litros, recubrir las paredes interiores de los recipientes de parafina, ácido fosfórico, agua, solución saturada de ClK, etc.

Una de las razones de ineficacia, procedieron de la frecuencia con que dos recipientes preparados con la misma materia prima y de idéntica manera, dieron resultados diferentes, e incluso la pared de un mismo recipiente no permanece idéntica a sí misma en el curso de las diferentes experiencias para estudiar una misma reacción. Y por todo ello, se cree como más útil el estudio de la cinética de descomposición heterogénea sobre superficies sólidas. Es frecuente admitir que la velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de reactivo que hay adsorbido sobre la superficie, y con objeto de simplificar, considerar primero sólo las tres situaciones siguientes:

a) Sustancias débilmente adsorbidas, en las que la cantidad de sustancia adsorbida es proporcional a la presión del gas, y por lo tanto también la velocidad de descomposición, se cumplirá:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{R T k}{V} t$$

donde P_0 es la presión inicial a $t=0$

b) Sustancias moderadamente adsorbidas, en cuyo caso el comportamiento de dichas sustancias responde a la ecuación matemática

$$\log \frac{P_0}{P} + \frac{a}{2,303} (P_0 - P) = \frac{R T k}{2,303 V} t$$

c) Sustancias fuertemente adsorbidas y entonces la superficie - del sólido está totalmente cubierta y el número de moléculas ad sorbidas independiente de la presión

$$P = -k T + \text{const.}$$

Podemos considerar posteriormente los casos más compli- cados en los que los productos de la reacción sean también ad- sorbidos en competencia con los reactivos, con las consecuen- cias cinéticas correspondientes (37).

P A R T E T E O R I C A

=====

Para obtener una completa y perfecta información acerca de como transcurre una reacción química, hay que reunir datos suficientes para llegar a comprobar que un posible mecanismo teórico no es compatible con los datos experimentales, o para demostrar que un determinado mecanismo de reacción es bastante más probable que otro.

Hay que reconocer que el estudio cinético de las reacciones representa un inmenso volumen de trabajo, y la interpretación mecanicista de los valores cinéticos hallados, no resultan tan fácil como a primera vista pudiera parecer.

Si las reacciones se llevan a cabo en disolución, el disolvente puede tener una acción importante sobre la velocidad de la reacción y sobre el mecanismo de la misma.

Cuando participan en una reacción intermedios iónicos, tales como los iones carbonio y los carbaniones, tales iones aportan generalmente consigo una envoltura de moléculas del disolvente que aumenta mucho su estabilidad, y de aquí su facilidad de formación, aunque altamente influenciada por la descomposición y la naturaleza del disolvente empleado.

Hay otros métodos para investigar los mecanismos de reacción que se fundan en el estudio de los co- y los subproductos de una reacción, tanto en fase gaseosa, al estudiar la termodescomposiciones, como en disolución al estudiar la reacción de la eliminación de haluro de hidrógeno, en medio alcalino, de los haluros de alcohol, que puede ser interpretada involucrando la participación en ella de un ión carbonio como intermedio común; en la deshidratación de los alcoholes, por catálisis ácida, y en la degradación de Hofmann de una N-bro-

moamida a un isocianato, donde es posible aislar realmente dichos productos intermedios, pero donde esto no sea posible cabe añadir al sistema reaccionante distintos intermedios potenciales para ver cual favorece el proceso, por su actuación como verdadero intermedio en el mismo.

También se pueden introducir en el sistema reaccionante otras moléculas de distinta clase para intentar fijar o retener el intermedio transitorio. Un ejemplo de ello nos lo proporcionan en las reacciones con formación intermedia de un radical al añadir al sistema una olefina, el radical intermedio induce a la polimerización de la misma, a la par que el radical queda fijado en el extremo de la cadena del polímero.(38)

Muchas reacciones corrientes transcurren a través de varios estados de transición tal como corresponde a una reacción que tiene lugar en un proceso con dos etapas sucesivas; pero distinguiéndose claramente que en este caso tienen lugar dos reacciones aparte:

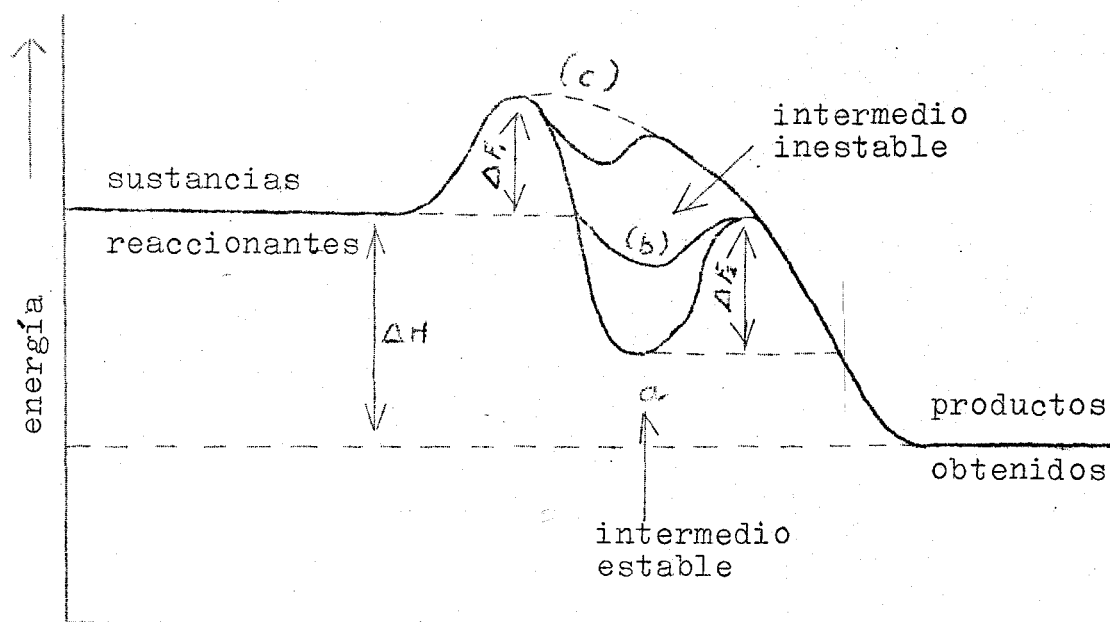
- a) producto de partida $\xrightarrow{-A}$ producto intermedio con una energía libre de activación ΔF_1 .
- b) producto intermedio $\xrightarrow{\text{----}}$ producto final, con una energía libre de activación ΔF_2 .

La energía libre total de la reacción es ΔH .

La etapa que posee la energía libre de activación más alta debe transcurrir en general más lentamente y por ello es la etapa determinante de la velocidad de la reacción conjunta y por ello es la determinada en las medidas cinéticas de la velocidad de la reacción total, sustancias de partida a productos finales.

Conviene distinguir claramente, que la diferencia exacta entre un complejo activado y su intermedio real depende de la magnitud del descenso o energía mínima característica del último. Si es bastante pronunciado es posible aislar el inter

medio del sistema reaccionante, pero a medida que este mínimo va siendo menos pronunciado el intermedio va perdiendo estabilidad y va siendo más difícil aislarlo, hasta llegar a un punto en que este mínimo es indistinguible y entonces el estado de transición y el intermedio son sinónimos.



Al decir aislar el intermedio no debe entenderse una auténtica y real separación del mismo del medio reaccionante sino que se obtienen resultados precisos, efectivos y suficientes mediante métodos físicos y especialmente espectroscópicos.

También podemos obtener resultados precisos sobre la existencia de los intermediarios mediante cálculo, al utilizar un método, aceptado en cinética y que permitió resolver problemas difíciles.

Este método llamado de aproximación en régimen estacionario o método del intermediario inestable (39), es precisamente tanto más correcto y aproximado cuanto más inestable es el intermediario, y por lo tanto cuanto más difíciles son de utilizar las técnicas experimentales que se basan en detectar su existencia, porque ésta puede ser una fracción de segundo tan pequeña, que incluso la sensibilidad de los aparatos es sobrepasada igual que nuestra impresión en la retina. Y precisamente el método se funda en esta gran inestabilidad que motiva una

concentración de intermedio pequeñísima, tanto que no es detectable. Su velocidad de desaparición es tan grande como la de su formación, y al ser éstas iguales, la concentración del intermedio inestable no cambia o es constante y por lo tanto su velocidad de cambio de concentración es prácticamente cero, sin cometer demasiado error que es tanto menos cuanto menor sea la concentración.

De esta afirmación anterior se infieren matemáticamente las ecuaciones diferenciales que corresponden a cada cuerpo intermedio, átomos, radicales o conjuntos moleculares inestables, en régimen estacionario.

Al resolver los sistemas de ecuaciones simultáneos planteados, podremos obtener unas soluciones de las concentraciones constantes de esos intermedios, en función de la concentración de los reactivos, y de las cuales se obtiene la velocidad de la reacción total aplicándoles la ley cinética y debe corresponderse o estar de acuerdo con los resultados empíricos, si los pasos supuestos responden a la realidad experimental.

Por diversos tanteos, unas veces pocos y sencillos y otras, muchos y complejos, se pueden obtener, como decíamos al principio, unos resultados precisos sobre pasos intermedios, cuyo conocimiento nos complementa la información sobre el mecanismo de una reacción.

ESTIMACION DE LOS RESULTADOS

=====

Es de gran interés tanto en la investigación (40) como en la industria (41) resolver empíricamente el problema de estimar una relación entre distintas variables que afecten al resultado. Por ejemplo, la dependencia del rendimiento y la calidad, respecto a las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión, concentración, tiempo de reacción, etc.

Esto es necesario y ventajoso:

1º) Para determinar las mejores condiciones operatorias del proceso y fijar el margen de tolerancia permisible en las condiciones de reacción.

2º) Puede ampliar nuestros conocimientos sobre un proceso químico y sobre la cinética de la reacción.

Cuando entre las variables existe, o se puede postular una relación única, se dice que están relacionadas funcionalmente. La relación funcional describe la relación entre los valores verdaderos de la variable, y es la que se emplea para estimar el valor verdadero de una variable partiendo de un valor de la otra, determinado experimentalmente, aún cuando éste pueda estar sujeto a error aleatorio.

Ahora bien, las relaciones entre variables no siempre son únicas, en el sentido de que, aparte de los errores experimentales, un valor determinado de una variable corresponde -- siempre el mismo valor de la otra. Es decir, hay casos en que para un valor dado de una variable, corresponde varios para la otra.

Si se hace una representación gráfica se obtiene un diagrama de puntos o de dispersión. La gráfica del valor medio de una variable para valores dados de la otra, cuando se hace referencia a toda la población, se denomina regresión

Hay que tener bien claro que una relación funcional existe solamente en aquellos casos en que la variación alrededor de la línea se debe enteramente a errores experimentales y representa la relación entre los valores verdaderos de las variables, que no es preciso referir a ninguna población dada. En cambio, las líneas de regresión deben hacer referencia a una población dada y representan las relaciones entre las medidas de los valores de una variable y cualesquiera valores específicos de la otra. Se emplea en los casos en que nos interesan los valores medios.

El método empleado para estimar una línea de regresión, que se denomina generalmente ajuste de una línea recta a los datos, es sencillo (42) y (43).

Representemos por \underline{x} e \underline{y} las dos variables, pudiendo tomar \underline{y} varios valores para un mismo valor de \underline{x} . El problema que se plantea es buscar los valores de \underline{a} y \underline{b} de la ecuación:

$$Y = a + bx$$

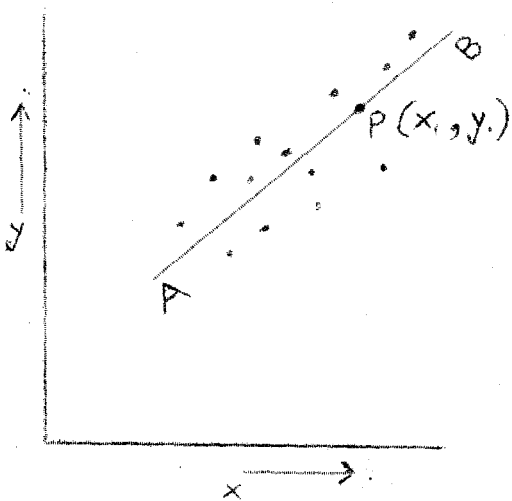
Y representa el valor estimado o valor medio de la variable dependiente, y las letras minúsculas (\underline{x} e \underline{y}) los valores observados.

Para calcular \underline{a} y \underline{b} existen varios métodos, pero uno de los más interesantes es el conocido como método de los mínimos cuadrados: este método consiste en hallar los valores de \underline{a} y \underline{b} que hacen mínima la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores observados, respecto a dicha línea. La línea que satisface

estas condiciones pasa por la me día de todas las observaciones.

Ajuste de una línea recta a unos datos por el método de los mínimos cuadrados. Sea \underline{y} variable dependiente y \underline{x} variable independiente.

Una línea recta viene representada



por una ecuación de primer grado: $Y = a + bx$, siendo a y b constantes.

Representemos en el diagrama una línea recta, AB y sea (x_1, y_1) una observación cualquiera. Si utilizamos esta recta para predecir y_1 , conociendo x_1 , encontraríamos el punto P .

El valor predicho de y_1 es igual a $Y_1 = a + bx_1$, y por lo tanto la diferencia entre el valor predicho y el real es:

$$y_1 - (a + bx_1)$$

El problema estriba en elegir una línea que, por término medio, de la mejor predicción para todos los puntos, lo que se consigue si dicha línea es tal que la suma de los cuadrados de las desviaciones respecto a ella, medidas en una dirección vertical, es mínima; y en esto es en lo que consiste el método de los mínimos cuadrados.

El cuadrado de la desviación (x_1, y_1) respecto a la línea, resulta: $[y_1 - (a + bx_1)]^2$ y la suma de los cuadrados de estas desviaciones para todos los puntos es:

$$Q = [y_1 - (a + bx_1)]^2 + [y_2 - (a + bx_2)]^2 + \dots = \sum [y - (a + bx)]^2$$

se elige a y b de forma que Q sea mínimo.

Por consiguiente derivaremos Q respecto a a y respecto a b , igualaremos a cero las derivadas y resolveremos las ecuaciones resultantes para calcular a y b .

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = -2 \sum [y - (a + bx)] = 0 ; \quad \frac{\partial Q}{\partial b} = -2 \sum x [y - (a + bx)] = 0$$

Reordenando estas expresiones, siendo N el número de observaciones:

$$\begin{aligned} \sum y &= Na + b \sum x \\ \sum xy &= a \sum x + b \sum x^2 \end{aligned} \quad a = \frac{\sum y}{N} - \frac{b \sum x}{N} = \bar{y} - b \bar{x}$$

donde \bar{x} e \bar{y} son las medias de los valores de x y de y respectivamente.

La mejor línea de ajuste pasa, pues, por la media del diagrama de los puntos de la figura.

$$\text{Sustituyendo el valor de } a = \bar{y} - b \bar{x} \text{ en } \sum xy = a \sum x + b \sum x^2$$

$$\sum xy = (\bar{y} - b\bar{x})\sum x + b\sum x^2$$

$$\sum xy = \bar{y}\sum x - b\bar{x}\sum x + b\sum x^2$$

$$\sum xy - \sum x\bar{y} = b(\sum x^2 - \bar{x}\sum x)$$

$$\sum xy - \bar{y}N\bar{x} = b(\sum x^2 - N\bar{x}^2)$$

$$b = \frac{\sum xy - N\bar{x}\bar{y}}{\sum x^2 - N\bar{x}^2}$$

Obsérvese que:

$$\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}) = \sum (x - \bar{x})y - \sum (x - \bar{x})\bar{y}$$

Ahora bien: $y = \text{const.}$ y $(x - \bar{x}) = 0$, luego

$$\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}) = \sum (x - \bar{x})y = \sum xy - \bar{x}\sum y = \sum xy - N\bar{x}\bar{y}$$

El numerador de b es, pues, la suma de los productos de las desviaciones de las x y de las y respecto a sus medidas. El denominador es la suma de los cuadrados de las x respecto a su medida, en efecto:

$$\sum (x - \bar{x})^2 = \sum (x^2 + \bar{x}^2 - 2x\bar{x}) = \sum x^2 + N\bar{x}^2 - \frac{2\sum x\bar{x}}{N} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}$$

$$b = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum (x - \bar{x})^2} = \frac{\sum xy - \frac{\sum x\sum y}{N}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}} = \frac{\sum xy - \frac{\sum x\sum y}{N}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}}$$

La cantidad b se llama coeficiente de regresión de y sobre x .

Otro concepto estadístico empleado es el "coeficiente de correlación" representado por la letra R y cuyo valor viene expresado por la siguiente fórmula:

$$R = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{N}}{\sqrt{(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N})(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N})}}$$

Las cantidades empleadas en esta fórmula son las mismas que en cálculo del coeficiente de regresión.

La correlación puede ser positiva y negativa, cuando es positiva, una variable tiende a crecer al mismo tiempo que la otra, cuando es negativa, una variable tiende a crecer a medida que la otra disminuye. Este coeficiente toma valores desde $+1$ a -1 . Un valor absoluto de R elevado indica una relación estrecha y un valor pequeño una relación menos definida. Cuando $R=0$ los puntos se esparcen en todas direcciones y las variables son independientes.

Según el valor del coeficiente de correlación obtenido y los grados de libertad existentes se averigua, por medio de una tabla el nivel de significación.

II

PARTE EXPERIMENTAL

A.- A P A R A T O S Y T E C N I C A S

=====

METODO A SEGUIR: Existen varios métodos para la determinación de las enzimas oxidantes (catalasa y peroxidasa, aunque según Theorell deben de recibir ambas la misma denominación "hidroperoxidasa", por tener las dos el mismo sustrato). Estos métodos son: titración con permanganato, titración iodométrica de los residuos de H_2O_2 , espectrofotometría, polarografía y gasometría.

El método gasométrico, además de ser rápido, tiene la gran ventaja sobre los demás, de que no es necesario aislar las enzimas y purificarlas para su determinación, y de que nos permite seguir el proceso de la reacción a medida que va transcurriendo.

Como nuestro propósito es medir la cinética de la reacción H_2O_2 -enzimas, en la misma tierra, es decir, sin aislarlas, y como no solo nos basta saber la cantidad de enzimas existentes sino precisamente el transcurso de la reacción, es obvio indicar que el método gasométrico es el más idóneo para nuestro trabajo.

Este método consiste en medir el volumen de O_2 desprendido en la reacción de la enzima con el H_2O_2 .

Los aparatos más frecuentemente empleados son el manómetro de Warburg principalmente, el eudiómetro y, en algunos casos determinados, se han empleado aparatos especiales (44).

APARATO: El utilizado por nosotros para la medida del desprendimiento de O_2 , ha sido el de Warburg, que ya fué empleado en diversas reacciones gasométricas.

La información sobre la teoría y manipulación del aparato la hemos tomado del Dixon (45) y del Umbreit (46).

El modelo que hemos empleado nos lo suministró la casa Braun de Melsungen (Alemania) y corresponde al modelo P-85.

Está provisto de un termostato con termómetro de contacto. Posee además, un mecanismo de agitación de los frascos, regulable a voluntad, para cada lado del aparato (fig. 1).

Los manómetros y frascos (fig.2), fueron suministrados por la misma casa sin calibrar, siendo calibrados por nosotros, siguiendo el método modificado del Dr. Gutierrez (47), aunque con una pequeña modificación en el calibrado del manómetro.

Esta modificación consiste en señalar a voluntad la marca que él le llama Z y sustituir el tapón de goma por un tubo de goma cerrado por un extremo con una varilla maciza de vidrio y provisto de una pinza de presión regulable, que es la encargada de que la rama de Hg quede enrasada en la señal propuesta por nosotros (fig. 3 y 4).

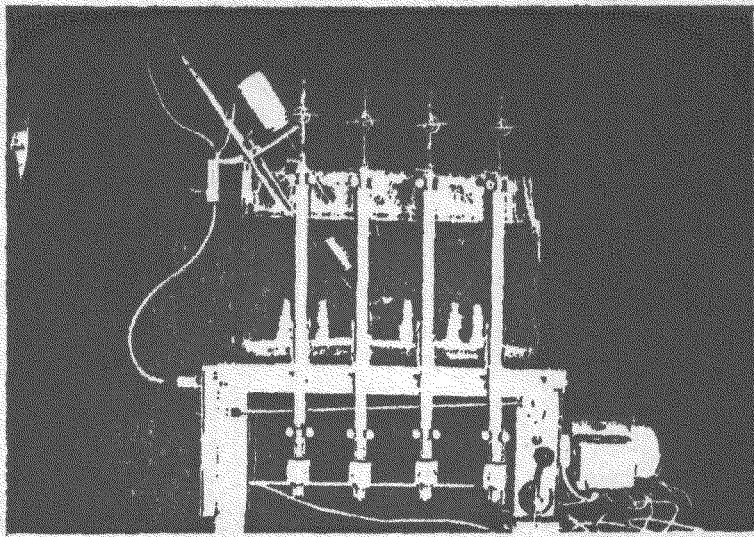
Para los frascos se ensayó el método de intercambiabilidad de los frascos, descrito por Allen en 1.948, pero los resultados no fueron satisfactorios. Nosotros hemos calibrado para cada manómetro ocho frascos, con el fin de poder intercambiarlos.

Para la limpieza del interior de los manómetros y frascos se ha utilizado detergente, enjuagandolos después repetidamente con agua destilada y secándolos en estufa a 30°C, para evitar un posible descalibrado debido a la dilatación.

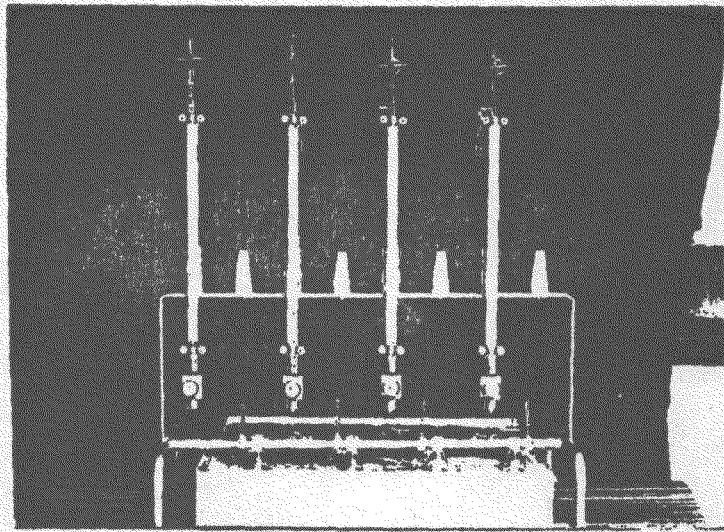
EXPERIENCIAS PREVIAS: Se realizaron una serie de experiencias con el fin de llegar a las condiciones óptimas de trabajo, ya que son varias las variables que manejamos.

Se emplearon diversas concentraciones de H₂O₂ y distintas cantidades de tierra, encontrando que 0.7 c.c. de H₂O₂ 0.5 M con 0.2 g. de tierra, eran las cantidades más idóneas, siempre que empleemos Hg como líquido manométrico en vez de solución de Brödie.

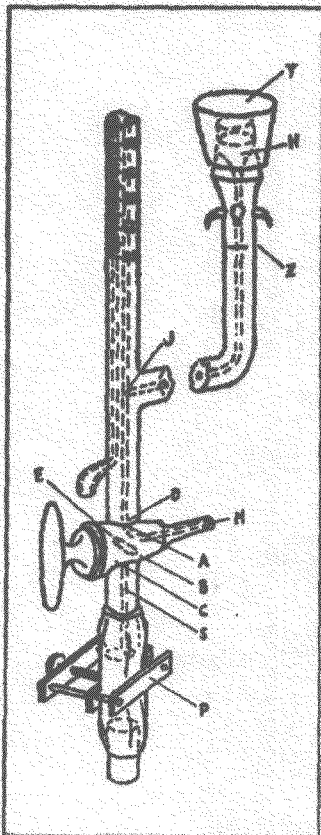
Vimos igualmente, que para la cantidad de gas desprendido, era mucho más conveniente empezar las experiencias teniendo el enrase de las columnas de Hg en la división 10, cosa que habrá que tener en cuenta para el cálculo de la constante del conjunto manómetro-frasco.



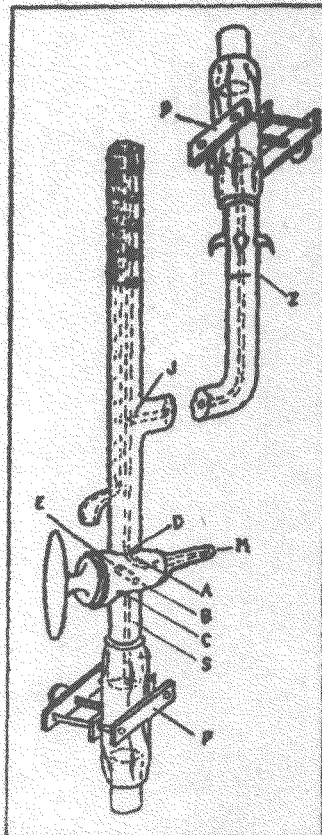
(Fig. 1)



(Fig. 2)



(Fig. 3)



(Fig. 4)

Igualmente, en esta reacción, como en todas las enzimáticas, influye extraordinariamente el pH, teniendo cada enzima su pH óptimo. Para las que estamos estudiando el pH debe ser alrededor de 7. Para esto nosotros hemos utilizado una solución buffer, consistente en una mezcla de fosfatos (6.000 c.c. de sol. 1/15 M de PO_4HNa_2 + 4.00 c.c. de sol. 1/15 M de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$), cuyo pH es 6.98.

La actividad mayor de la enzima se encuentra alrededor de 37°C. Nosotros vamos a realizar todas las experiencias a cuatro temperaturas distintas: 15, 20, 25 y 30 °C, para ver la influencia que esta ejerce.

Por tanto, las condiciones óptimas de trabajo son:

Tierra.....0.2 g
 H_2O_2 0.5 M.....0.7 c.c.
 Líquido manométrico.....Hg
 pH del medio.....6.98
 Agitación..... 70 osc/min.
 Temperaturas.....15,20,25 y 30°C

PREPARACION DE LA MUESTRA: La tierra fértil, después de una limpieza preliminar, fué triturada con un mazo de madera, con el fin de no llegar a un grado de división demasiado fino y no tener contacto alguno con metales y evitar una posible contaminación.

Se pasó la muestra por un tamiz de 10 mallas/inch, y todo lo retenido fué nuevamente triturado. Esta operación se repitió tres veces, despreciando el residuo de la última separación. Seguidamente se tamizó por uno de 20 mallas/inch y otro de 120 mallas, y la porción comprendida entre ambos tamices ha sido la utilizada en el presente trabajo.

La muestra preparada y seleccionada, según el tamaño de grano, fué perfectamente homogeneizada y a continuación, por el "método del cuarteo", se distribuyó en 12 recipientes de barro de 30 X 20 cm. de base y 10 cm. de altura, correspondien-

La distribución en estos recipientes tiene la finalidad de ver las influencias de los diversos oligoelementos que se le adicionarán a cada uno de ellos.

Se le añadieron los productos y cantidades siguientes:

- 1.- 250 c.c. de H₂O destilada
- 2.- 250 c.c. de solución de CuSO₄ al 2‰
- 3.- 250 c.c. de solución de FeSO₄.7H₂O al 2‰
- 4.- 250 c.c. de H₂O destilada + 3 g de KH₂PO₄
- 5.- 250 c.c. de solución de CuSO₄ al 2‰ + 3 g de KH₂PO₄
- 6.- 250 c.c. de solución de FeSO₄.7H₂O al 2‰ + 3 g de KH₂PO₄
- 7.- 250 c.c. de H₂O destilada + 1 g de KH₂PO₄ + 2 g de K₂SO₄
- 8.- 250 c.c. de sol. CuSO₄ al 2‰ + 1 g KH₂PO₄ + 2 g K₂SO₄
- 9.- 250 c.c. de sol. FeSO₄. 7H₂O al 2‰ + 1 g KH₂PO₄+2 g K₂SO₄
- 10.-250 c.c. de H₂O destilada + 1 g KH₂PO₄ + 2 g (NH₄)₂SO₄
- 11.-250 c.c. de sol. CuSO₄ al 2‰ + 1 g KH₂PO₄ + 2 g (NH₄)₂SO₄
- 12.-250 c.c. de sol. FeSO₄.7H₂O al 2‰ + 1 g KH₂PO₄ + 2 g

(NH₄)₂SO₄.

Para mayor simplificación en la nomenclatura de estas porciones a lo largo de este trabajo, las designaremos de las siguientes formas:

- 1.- Muestra en blanco
- 2.- Muestra en blanco + Cu
- 3.- Muestra en blanco + Fe
- 4.- Muestra en blanco + K + P(exceso)
- 5.- Muestra en blanco + Cu + K + P(exceso)
- 6.- Muestra en blanco + Fe + K + P(exceso)
- 7.- Muestra en blanco + P + K(exceso)
- 8.- Muestra en blanco + Cu + P + K(exceso)
- 9.- Muestra en blanco + Fe + P + K(exceso)
- 10.-Muestra en blanco + P + K + N (exceso)
- 11.-Muestra en blanco + Cu + P + K + N(exceso)
- 12.-Muestra en Blanco + Fe + P + K + N(exceso)

ANALISIS DE LA MUESTRA EN BLANCO: El análisis fué realizado en el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuartito (Sevilla), del C.S.I.C., y los resultados fueron los siguientes:

Textura	Arenosa
pH	7.40
Materia Orgánica.....	3.85 %
Carbono.....	2.22 %
Nitrógeno total.....	0.21 %
C/N.....	10.5 %
Carbonatos (en CaCO ₃).....	10.2 %
Mn asimilable.....	47 P.P.M.
Mn total.....	250 P.P.M.

Kg/Ha

(hasta 20 cm. de profundidad)

P asimilable (P ₂ O ₅).....	2.700
K asimilable (K ₂ O).....	3.000
Ca asimilable.....	12.240
Mg asimilable.....	120

B.-R E S U L T A D O S E X P E R I M E N T A L E S

CURVAS $\Delta P/\Delta t$: El método, como ya hemos indicado, ha consistido en medir los c.c. de oxígeno desprendido en la reacción de descomposición del H_2O_2 . Esta medida, en todas las condiciones estudiadas, se ha realizado por triplicado, hallándose a continuación una media de los valores obtenidos.

A partir de este valor medio se ha calculado el incremento de presión correspondiente, teniendo en cuenta que para poder hacer un estudio comparativo se ha referido siempre este último valor a un conjunto manómetro-frasco determinado, que en nuestro caso, ha sido el manómetro B-622 y el frasco X-309, con el fin de que el volumen del recipiente de reacción siempre sea el mismo.

Los resultados obtenidos se encuentran recopilados en las Tablas I a XLVIII, en las cuales tenemos, el tiempo en que se ha realizado la medida, los resultados obtenidos para cada experiencia por triplicado, el valor medio del oxígeno desprendido y en la última columna la presión que se adquiriría con esa cantidad de gas desprendido, en condiciones normales, referida al conjunto manómetro-frasco elegido.

Con estos valores medios que hemos obtenido se han construido las curvas $\Delta P/\Delta t$, correspondientes a cada porción de tierra y temperatura estudiadas. Estas curvas están representadas en las gráficas 1 a 12.

VELOCIDADES DE REACCION: La velocidad de reacción en un tiempo determinado, viene representada por la pendiente de la tangente a la curva $\Delta P/\Delta t$, en ese tiempo. (Véanse gráficas).

Muestra en Blanco

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 15°C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 765 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M. B-622F.X309 K = 19,69		M.B669 F.W377 K = 18,11		M.Z682 F.W399 K = 20,23		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	12	0,24	14	0,25	12,5	0,25	0,25	12,5
2	23	0,45	25	0,45	22	0,45	0,45	23
3	32	0,63	35	0,63	31	0,63	0,63	32
4	42	0,83	45	0,82	41	0,83	0,82	41,5
5	48	0,95	54	0,98	49	0,99	0,97	49
6	54	1,06	59	1,07	54	1,09	1,07	54,5
7	61	1,20	64	1,16	59	1,19	1,18	60
8	65	1,28	69	1,25	63	1,27	1,27	64,5
9	69	1,36	75	1,36	68	1,37	1,36	69
10	72	1,42	78	1,41	72	1,45	1,43	72,5
11	73	1,48	81	1,47	75	1,51	1,49	75,5
12	79	1,56	86	1,56	78	1,58	1,57	79,5
13	82	1,61	90	1,63	80,5	1,63	1,62	82,5
14	86	1,69	92	1,67	84	1,70	1,69	86
15	87	1,71	95	1,72	86	1,74	1,72	87,5
16	88	1,73	98,5	1,78	88	1,78	1,76	89,5
17	89	1,75	100	1,81	90	1,82	1,79	91
18	91	1,79	103	1,86	91	1,84	1,83	93
19	91,5	1,80	104	1,88	92	1,86	1,85	94
20	92	1,81	105	1,90	94	1,90	1,87	95
25	95	1,87	113	2,04	100	2,02	1,98	100,5
30	97	1,91	116	2,10	102	2,06	2,02	102,5
60	102	2,01	122	2,20	108	2,18	2,13	108

TABLA I

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr. Temperatura.....-20°C

H₂O₂.....- 0,7 c.c. Presión inicial-767 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min.	M.B622 F.X309 K = 19,35		M.B669 F.W377 K. = 17,78		M.B692 F.X84 K = 19,04		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.
1	18	0,35	22	0,39	16	0,30	0,35	18
2	32	0,62	31	0,55	30	0,57	0,58	30
3	43	0,83	42	0,75	41	0,78	0,79	41
4	54	1,04	53	0,94	50	0,95	0,98	50,5
5	61	1,18	60	1,07	58	1,10	1,12	58
6	68	1,32	67	1,19	65	1,24	1,25	64,5
7	73,5	1,42	74	1,32	71	1,35	1,36	70,5
8	78	1,51	78	1,39	77	1,46	1,45	75
9	82	1,59	83	1,48	82	1,56	1,54	79,5
10	86	1,66	86	1,53	86	1,64	1,61	83
11	90	1,74	90	1,60	90	1,71	1,68	87
12	93	1,80	94	1,67	94	1,79	1,75	90,5
13	95,5	1,85	97,5	1,73	97	1,85	1,81	93,5
14	97	1,88	101	1,80	100	1,90	1,86	96
15	99	1,92	104	1,85	102	1,94	1,90	98
16	101	1,95	106	1,88	104	1,98	1,94	100
17	102	1,97	108	1,92	105,5	2,01	1,97	102
18	104	2,01	109	1,94	107	2,04	2,00	103,5
19	105	2,03	110	1,96	108,5	2,06	2,02	104,5
20	106	2,05	111	1,97	110	2,09	2,04	105,5
25	108	2,09	116	2,06	115	2,19	2,11	109
30	109	2,11	117	2,08	116	2,21	2,13	110
60	109	2,11	119	2,12	118	2,25	2,16	111,5

TABLA II

Condiciones.-

Tierra- 0,2 gr. Temperatura-25°C.
 H₂O₂- 0,7 c.c. Presión inicial .-764 mmHg.
 Agitación. .- 70 osc./min.

Tiempo en min.	M.B669 FW 377 K = 17,50		M.B669 FW 377 K = 17,50		M.Z682 FW 399 K = 19,55		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	30	0,52	21	0,37	20	0,39	0,43	22,5
2	46	0,80	36	0,63	33	0,35	0,68	35,5
3	57	0,99	50	0,87	46,5	0,91	0,92	48,5
4	70	1,22	63,5	1,11	56,5	1,10	1,14	60
5	78	1,38	72	1,26	64	1,25	1,30	68,5
6	85	1,49	80	1,40	71	1,39	1,43	75
7	92	1,61	88	1,54	74	1,45	1,53	80,5
8	98	1,71	91	1,59	80	1,56	1,62	85
9	102	1,78	97	1,70	85	1,66	1,71	90
10	103,5	1,81	105	1,84	87,5	1,70	1,78	93,5
11	111	1,94	109	1,91	89	1,74	1,86	98
12	118	2,06	111	1,94	90,5	1,77	1,92	101
13	119	2,08	115	2,01	93,5	1,83	1,97	103,5
14	121,5	2,13	117	2,05	97,5	1,91	2,03	106,5
15	123	2,15	123	2,15	97,5	1,91	2,07	109
16	127	2,22	125	2,18	98	1,92	2,11	111
17	129	2,26	127	2,22	98,5	1,93	2,14	112,5
18	130	2,27	128	2,24	99	1,94	2,15	113
19	132	2,31	129	2,26	101	1,97	2,18	114,5
20	134	2,34	131	2,30	101	1,97	2,20	115,5
25	143	2,50	137	2,40	103	2,01	2,30	121
30	145	2,54	140	2,45	103,5	2,02	2,34	123
60	150	2,62	142	2,48	105	2,05	2,38	126

TABLA III

Condiciones.-

Tierra....- 0,2 gr

Temperatura.....- 30°C.

H₂O₂.....- 0,7 c. c.

Presión inicial.- 765mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.Z682 F.W399 K = 19,22		M.B622 F.X309 K = 18,71		M.B669 F.W377 K = 17,21		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	33	0,63	34	0,63	37	0,64	0,63	34
2	50	0,96	50	0,94	53	0,91	0,93	49,5
3	64	1,23	64	1,20	67	1,15	1,19	63,5
4	75	1,44	74	1,38	77	1,33	1,38	74
5	83	1,59	81	1,52	84,5	1,45	1,52	81
6	90	1,73	89	1,67	91	1,57	1,65	88
7	97	1,86	94,5	1,77	96	1,65	1,76	94
8	103	1,98	101	1,89	101	1,74	1,87	100
9	107	2,05	103	1,93	103	1,77	1,91	102
10	112	2,15	110	2,06	110	1,89	2,03	108,5
11	115	2,21	111	2,08	111	1,91	2,06	110
12	119	2,28	115	2,15	115	1,98	2,13	114
13	122	2,34	116	2,17	116	2,00	2,17	116
14	125	2,40	121	2,26	120	2,07	2,24	119,5
15	127,5	2,45	124	2,32	120	2,07	2,28	122
16	129	2,48	125	2,34	121	2,09	2,30	123
17	131	2,52	128	2,39	122	2,10	2,33	124,5
18	132	2,54	128	2,39	123	2,12	2,35	125,5
19	133	2,56	131	2,45	124	2,13	2,38	127
20	135	2,59	132,5	2,48	125	2,15	2,40	128,5
25	139	2,67	139	2,60	131	2,25	2,50	133,5
30	140	2,69	140,5	2,63	137	2,36	2,56	137
60	143	2,74	144	2,69	147	2,63	2,68	143

TABLA IV

Muestra en Blanco + Cu

Condiciones.-

Tierra.....-0,2 gr.

Temperatura.....-15°C

H₂O₂.....-0,7 c.c.

Presión inicial.-758 mnHg.

Agitación.-70^{osc.}/min.

Tiempo en min	M.B669 F.W377 K = 18,11		M.B669 F.W377 K = 18,11		M.B622 F.X309 K = 19,69		Valores Medios	
	Δ P mnHg	O ₂ c.c.	Δ P mnHg	O ₂ c.c.	Δ P mnHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mnHg
1	17	0,31	17	0,31	14	0,28	0,30	15
2	26	0,47	26	0,47	23,5	0,46	0,47	24
3	34	0,62	34	0,62	32,5	0,64	0,63	32
4	43	0,78	43,5	0,79	40	0,79	0,79	40
5	52	0,94	51	0,92	48	0,94	0,93	47
6	59	1,07	58	1,05	54	1,06	1,06	54
7	66	1,20	64	1,16	60	1,18	1,18	60
8	71	1,29	70	1,26	65	1,28	1,28	65
9	77	1,39	75	1,36	70	1,38	1,38	70
10	81	1,47	80	1,45	75	1,47	1,46	74
11	85	1,54	83	1,50	77	1,52	1,52	77
12	89	1,61	88	1,59	80	1,58	1,59	81
13	93	1,68	93	1,68	85	1,67	1,68	85,5
14	97	1,76	96	1,74	89	1,75	1,75	89
15	101	1,83	100	1,81	91,5	1,81	1,82	92,5
16	104	1,88	103,5	1,87	95	1,87	1,87	95
17	107	1,94	106	1,92	98	1,93	1,93	98
18	109	1,97	109	1,97	100	1,97	1,97	100
19	112,5	2,04	112	2,03	103,5	2,03	2,03	103,5
20	114	2,06	113,5	2,06	104,5	2,06	2,06	104,5
25	126	2,28	125	2,26	113	2,25	2,26	115
30	134	2,42	132,5	2,40	121	2,38	2,40	122
60	146	2,64	145	2,63	133	2,62	2,63	133,5

TABLA V

Muestra en Blanco + Cu

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura- 20°C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-761 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min.	M.B669 F.W377 K = 17,78		M.B692 F.X 84 K = 19,04		M.Z682 F.W 399 K = 19,88		Valores Medios	
	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.
1	22	0,39	19	0,36	19	0,38	0,38	19,5
2	36	0,64	32	0,63	31	0,62	0,63	32,5
3	49	0,87	43	0,82	42	0,83	0,84	43,5
4	59	1,05	52	0,99	52	1,03	1,02	52,5
5	68	1,21	61	1,16	60	1,19	1,19	61,5
6	76	1,34	68	1,29	66	1,31	1,31	67,5
7	82	1,45	75	1,42	72	1,43	1,43	74
8	84,5	1,50	79	1,50	77	1,53	1,51	78
9	92	1,64	86	1,64	83	1,65	1,64	85
10	100	1,78	92	1,75	87,5	1,74	1,76	91
11	106	1,88	99	1,88	95	1,89	1,88	97
12	109	1,94	103	1,96	98	1,95	1,95	101
13	115	2,04	106	2,02	102	2,03	2,03	105
14	118	2,10	109	2,08	104	2,08	2,09	108
15	121	2,15	112	2,13	107	2,13	2,14	110,5
16	124	2,20	115	2,19	109	2,17	2,19	113
17	127	2,26	118	2,25	112	2,23	2,25	116,5
18	129,5	2,30	119,5	2,28	114	2,27	2,28	118
19	131	2,32	121	2,30	115	2,29	2,30	119
20	132	2,34	122	2,32	116	2,31	2,32	120
25	142	2,52	133	2,53	126	2,51	2,52	130
30	146	2,60	137	2,61	130	2,58	2,60	134,5
60	154	2,74	142,5	2,71	136	2,70	2,72	140,5

TABLA VI

Método en Blanco + Cu

Condiciones.-

Tierra- 0,2 gr.

Temperatura-25 °C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-762 mmHg.

Agitación..- 70 osc./min.

Tiempo en min.	M.B.622 FX309 K = 19,03		M.B669 F.W 377 K = 17,50		M.B 692 F.X 84 K = 18,72		Valores Medios	
	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.
1	27	0,51	31	0,54	26	0,49	0,51	27
2	42	0,80	47	0,82	43	0,80	0,81	42,5
3	55	1,05	61	1,07	55	1,03	1,05	55
4	66	1,26	72	1,26	66	1,24	1,25	65,5
5	74	1,41	82	1,43	75	1,41	1,42	74,5
6	80	1,52	88	1,54	81	1,52	1,52	80
7	87	1,66	93	1,63	88	1,65	1,65	86,5
8	92	1,75	101	1,76	95	1,78	1,76	92,5
9	98	1,86	105	1,84	100	1,87	1,86	98
10	102	1,94	111	1,94	104,5	1,96	1,95	102,5
11	106	2,02	117	2,04	109	2,04	2,03	106,5
12	111	2,11	120	2,10	113	2,12	2,11	111
13	114	2,17	123,5	2,16	116	2,17	2,17	114
14	116	2,21	127	2,22	119	2,23	2,22	116,5
15	118	2,25	130	2,27	121,5	2,27	2,26	119
16	121,5	2,31	133	2,33	124	2,32	2,32	122
17	123	2,34	135,5	2,37	126	2,36	2,36	124
18	125	2,38	137	2,40	127	2,38	2,39	125,5
19	127	2,42	138,5	2,42	129	2,41	2,42	127
20	128	2,44	140	2,45	130,5	2,44	2,44	128
25	135	2,57	148	2,59	136	2,55	2,57	135
30	139	2,65	152	2,66	140	2,62	2,64	138,5
60	144	2,74	157	2,75	146	2,72	2,74	144

TABLA VII

Condiciones.-

Tierra- 0,2 gr.

Temperatura- 30 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 764 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min.	M.B669 F.W377 K = 17,21		M.B692 F.X84 K = 18,41		M.Z682 F.W399 K = 19,22		Valores Medios	
	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.
1	34	0,58	34	0,62	32	0,62	0,61	32,5
2	53	0,91	53	0,97	49	0,94	0,94	50
3	70	1,20	67	1,23	63	1,21	1,21	64,5
4	81	1,39	80	1,47	73	1,40	1,42	76
5	91	1,56	87	1,60	80,5	1,55	1,57	84
6	101	1,74	95	1,75	87	1,67	1,72	92
7	106	1,82	102	1,88	95	1,82	1,84	98,5
8	111	1,91	106	1,95	99	1,90	1,93	103
9	118	2,03	111	2,04	104	2,00	2,02	108
10	122	2,10	115	2,12	108	2,08	2,10	112
11	125	2,15	119	2,19	110	2,11	2,15	115
12	128	2,20	123	2,26	114	2,19	2,22	118,5
13	131	2,25	125	2,30	117	2,25	2,27	121,5
14	135	2,32	128	2,35	120	2,31	2,33	124,5
15	137	2,36	130	2,39	121	2,33	2,36	126
16	139	2,39	132	2,43	123	2,36	2,39	127,5
17	141	2,43	134	2,46	125	2,40	2,43	130
18	143	2,46	136	2,50	127	2,44	2,47	132
19	145	2,50	137	2,52	128	2,46	2,49	133
20	147	2,54	138	2,54	130	2,50	2,53	135
25	153,5	2,64	145	2,67	137	2,63	2,65	141,5
30	157,5	2,71	148	2,72	141	2,71	2,71	145
60	163	2,80	154	2,83	145	2,79	2,81	150

TABLA VIII

Muestra en Blanco + Fe

Condiciones.-

Tierra ...- 0,2 gr.

Temperatura- 15°C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-765 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min.	M.B622 F.X309 K = 19,69		M.B669 F.W 377 K = 18,11		M.B692 F.X 84 K = 19,37		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg.	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg.
1	16	0,32	17	0,31	16	0,31	0,31	15,5
2	27	0,53	28	0,51	27	0,52	0,52	26,5
3	37	0,73	42	0,76	36	0,70	0,73	37
4	45	0,89	50	0,90	46	0,89	0,89	45
5	54	1,06	58	1,05	54	1,05	1,05	53,5
6	61	1,21	67	1,21	63	1,22	1,21	61
7	68	1,35	74	1,34	70	1,35	1,35	68
8	73	1,44	80	1,45	74	1,43	1,44	73
9	78	1,54	87	1,58	81	1,57	1,56	79
10	84	1,65	93	1,68	86	1,67	1,67	85
11	88	1,73	97	1,76	90	1,74	1,74	88,5
12	92	1,81	101	1,83	94	1,82	1,82	92,5
13	95	1,87	105	1,90	98	1,89	1,89	96
14	100	1,97	110	1,99	102	1,97	1,98	100,5
15	103	2,03	113	2,05	105,5	2,04	2,04	103,5
16	107	2,11	117	2,12	109	2,11	2,11	107
17	110	2,17	120	2,17	113	2,19	2,18	110,5
18	113,5	2,23	124	2,25	115	2,23	2,24	114
19	116,5	2,29	127	2,30	118	2,29	2,29	116,5
20	118	2,32	129,5	2,35	120	2,32	2,33	118,5
25	129	2,54	139	2,52	129	2,50	2,52	128
30	134	2,64	144	2,61	135	2,61	2,62	133
60	140	2,75	151	2,73	140	2,71	2,73	138,5

TABLA IX

MUESTRA EN BLANCO ± Fe

Condiciones.-

Tierra0.2 g Temperatura 20 °C
H₂O₂0.7 c.c. Presión inicial.....766 mmHg
Agitación.....70 osc/min.

Tiempo en minutos	M. B622 F. X309 K = 19.35		M.B692 F. X84 K = 19.04		M. Z682 F.W399 K = 19.88		M.B622 F. X309 K = 19.35		M.B669 F. W377 K = 17.78		M.B692 F. X84 K = 19.04	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.
1	21	0.41	21	0.40	20	0.40	21	0.41	23	0.41	20	0.30
2	37	0.72	35	0.77	34	0.68	42	0.81	39	0.69	33	0.63
3	50	0.97	46	0.88	43	0.85	52	1.01	51	0.91	44	0.84
4	59	1.14	56	1.07	53	1.05	61.5	1.19	61	1.08	55	1.05
5	69	1.33	65	1.24	61	1.21	71	1.37	70.5	1.25	62	1.18
6	78	1.51	75	1.42	68	1.35	81	1.57	78	1.39	70	1.33
7	86	1.66	82	1.56	74	1.47	87	1.68	83	1.48	76	1.45
8	90	1.74	88	1.68	79	1.57	93	1.80	88	1.56	83	1.58
9	95	1.84	93	1.77	84	1.67	101	1.95	95	1.69	86	1.64
10	100	1.94	99	1.88	88	1.75	104	2.01	101	1.80	91	1.73
11	103.5	2.00	105	2.00	92	1.83	107	2.07	105	1.87	95	1.81

Tiempo en minutos	M. B622 F.X309 K = 19.35		M. B692 F.X84 K = 19.04		M.Z682 F.W399 K = 19.88		M.B622 F. X309 K = 19.35		M. B669 F.W377 K = 17.78		M.B692 F.X84 K = 19.04	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.
12	109	2.11	109	2.08	96	1.91	110.5	2.14	109	1.94	98	1.87
13	113	2.19	111	2.11	98.5	1.96	113	2.19	112	1.99	102	1.94
14	117	2.26	115	2.19	101	2.01	116	2.24	115	2.05	107	2.04
15	119	2.30	119	2.27	104	2.08	119	2.30	117	2.08	108	2.06
16	122	2.36	121	2.30	106	2.11	122	2.36	119	2.12	111	2.11
17	124	2.40	124	2.36	108	2.15	125	2.42	120	2.13	113	2.15
18	127	2.46	126	2.40	109	2.17	127	2.46	122	2.17	115	2.19
19	129	2.50	128	2.44	111	2.21	130	2.52	124	2.20	117	2.23
20	131	2.53	130	2.48	113	2.25	131	2.53	125	2.22	119	2.27
25	137	2.65	137	2.61	118	2.35	137.5	2.66	131.5	2.34	123	2.34
30	143	2.77	139	2.65	118	2.35	138.5	2.68	133.5	2.36	129	2.46
60	146	2.83	142	2.70	121	2.41	143	2.77	136	2.42	133	2.53

TABLA X

Nota.- No se han obtenido los valores medios correspondientes por no aparecer concordancia en los resultados experimentales.

MUESTRA EN BLANCO + Fe

Condiciones.-

Tierra 0.2 g Temperatura 25 °C
 H₂O₂ 0.7 c.c. Presión inicial 765 mmHg
 Agitación 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M. B622 F.X309 K = 19.03		M. B669 F.W377 K = 17.50		M. B692 F.X84 K = 18.72		M. Z682 F.W399 K = 19.55		M. B622 F.X309 K = 19.03		M. B692 F.X84 K = 18.72	
	Δ P	O ₂	Δ P	O ₂	Δ P	O ₂	Δ P	O ₂	Δ P	O ₂	Δ P	O ₂
	mmHg	c.c.	mmHg	c.c.	mmHg	c.c.	mmHg	c.c.	mmHg	c.c.	mmHg	c.c.
1	24	0.46	30	0.52	24	0.45	21	0.41	33	0.63	23	0.43
2	40	0.76	52	0.91	39	0.73	36	0.70	48	0.91	43	0.80
3	53	1.01	68	1.19	52	0.97	49	0.96	61	1.16	56	1.05
4	60	1.14	80	1.40	65	1.22	60	1.17	74	1.41	67	1.25
5	71	1.35	94	1.65	73	1.37	70	1.37	83	1.58	77	1.44
6	77	1.47	101.5	1.78	82	1.54	75	1.46	91	1.73	84	1.57
7	84	1.60	107	1.87	87	1.63	81	1.58	96	1.83	90	1.68
8	88	1.68	115	2.01	93	1.74	87	1.71	103	1.96	95	1.78
9	93	1.77	120	2.10	98	1.83	92	1.80	107	2.04	100	1.87
10	97	1.85	125	2.18	102	1.91	96	1.88	111	2.11	105	1.97
11	100	1.90	130	2.27	106	1.98	100	1.95	115	2.18	108	2.02

Tiempo en minutos	M.B.622 F.X309 K = 19.03		M.B669 F.W377 K = 17.50		M.B692 F.X 84 K = 18.72		M.Z682 F.W399 K = 19.55		M.B622 F.X309 K = 19.03		M.B692 F.X 84 K = 18.72	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.
12	103	1.96	134	2.34	110	2.06	103	2.02	119	2.26	111	2.08
13	106	1.98	136.5	2.39	114	2.13	107	2.09	121.5	2.31	114	2.13
14	110	2.09	138	2.41	117	2.19	110	2.15	123.5	2.36	117	2.19
15	111	2.11	140	2.45	120	2.25	113	2.21	126	2.40	119	2.23
16	112	2.13	142	2.48	122	2.28	115	2.25	128	2.44	121	2.27
17	118	2.25	145	2.54	125	2.34	116.5	2.28	131	2.48	123	2.30
18	119	2.26	146	2.55	127	2.38	118	2.31	133	2.53	124	2.32
19	124	2.36	147	2.57	129	2.41	119	2.33	134	2.55	125	2.34
20	125	2.38	148	2.59	131	2.45	121	2.37	136	2.59	126	2.36
25	137	2.61	152	2.66	137	2.56	128	2.50	140.5	2.67	130	2.43
30	140.5	2.67	152	2.66	141	2.64	133	2.60	143	2.72	130	2.43
60	148	2.82	152	2.66	147	2.75	138	2.70	145	2.76	131	2.45

TABLA XI

Nota.- No se han obtenido los valores medios correspondientes por no aparecer concordancia en los resultados experimentales.

MUESTRA EN BLANCO + Fe

Condiciones.-

Tierra 0.2 g

Temperatura..... 30 °C

H₂O₂..... 0.7 c.c.

Presión inicial...765 mmHg

Agitación..... 70 osc/.min.

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B669 F.W377 K = 17.21		M.B692 F.X 84 K = 18.41		M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B692 F.X84 K = 18.41		M.Z682 F.W399 K = 19.22	
	P mmHg	O ₂ c.c.	P mmHg	O ₂ c.c.	P mmHg	O ₂ c.c.	P mmHg	O ₂ c.c.	P mmHg	O ₂ c.c.	P mmHg	O ₂ c.c.
1	32	0.60	36	0.62	27	0.50	35	0.65	32	0.60	32	0.62
2	50	0.94	57	0.98	50	0.86	55	1.03	52	0.96	53	1.02
3	68	1.27	71	1.22	69	1.27	69	1.29	68	1.25	69	1.33
4	75	1.40	83.5	1.44	80	1.47	80	1.49	79	1.45	77.5	1.49
5	90	1.68	92	1.58	87	1.60	88	1.64	88	1.62	85	1.63
6	96	1.80	100	1.72	95	1.75	95	1.78	95	1.75	92	1.77
7	104	1.95	105	1.81	100	1.84	99	1.85	102	1.88	99	1.90
8	105	1.96	110	1.89	107	1.97	106	1.98	108	1.99	105	2.02
9	111	2.08	116	2.00	111	2.04	111	2.08	113	2.08	108	2.08
10	115	2.15	120	2.07	115	2.12	116	2.17	119	2.19	114	2.19
11	119	2.23	123	2.12	118	2.17	118	2.21	120	2.21	117	2.25

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B669 F.W377 K = 17.21		M.B692 F.X84 K = 18.41		M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B692 F.X84 K = 18.41		M.Z682 F.W399 K = 19.22	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.
12	123	2.30	126	2.17	120	2.21	120	2.24	124	2.28	120	2.31
13	124	2.32	129	2.22	122	2.25	124	2.32	128	2.36	123	2.36
14	126	2.35	131	2.25	124	2.28	126	2.36	131	2.41	125	2.40
15	129	2.41	133	2.29	126	2.32	128	2.40	133	2.44	127	2.44
16	131	2.45	134	2.31	128	2.35	130	2.43	135	2.49	129	2.48
17	133	2.49	136	2.34	129	2.37	132	2.47	138	2.54	131	2.52
18	135	2.53	139	2.39	130	2.39	134	2.51	139	2.56	133	2.56
19	137	2.56	140.5	2.42	131	2.41	135	2.53	139.5	2.57	134	2.58
20	139	2.60	143	2.46	132	2.43	136	2.55	142	2.61	136	2.61
25	146	2.73	147	2.53	134	2.46	143	2.68	148	2.72	142	2.73
30	147	2.75	148	2.55	135	2.49	144	2.69	150	2.76	143	2.75
60	152	2.84	152	2.62	140	2.58	148	2.77	151.5	2.79	145	2.79

TABLA XII

Nota.- No se han obtenido los valores medios correspondientes por no aparecer concordancia en los resultados experimentales.

Muestra en Blanco + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 g

Temperatura ...- 15 ° C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 763 mmHg

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M.B669 F.W377 K = 18.11		M.B692 F.X84 K = 19.37		M.Z682 F.W399 K = 20.23		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	15.5	0.28	14	0.27	14	0.28	0.28	14
2	26	0.47	25	0.48	24	0.49	0.48	24.5
3	38	0.69	36	0.70	35	0.71	0.70	35.5
4	47	0.85	45	0.87	43	0.87	0.86	43.5
5	56	1.01	51	0.99	51	1.03	1.01	51.5
6	63	1.14	60	1.16	62	1.19	1.16	59
7	70	1.26	65	1.26	67	1.25	1.26	64
8	75	1.36	73	1.41	71	1.43	1.40	71
9	80	1.45	80	1.55	77	1.56	1.52	77
10	86	1.59	84	1.63	81	1.64	1.62	82.5
11	94.5	1.71	90	1.74	86	1.74	1.73	88
12	99	1.79	94	1.82	90	1.82	1.81	92
13	105	1.90	99	1.92	94	1.90	1.91	97
14	109	1.97	103	2.00	98	1.98	1.98	100.5
15	112	2.03	107	2.07	102	2.06	2.05	104
16	116	2.10	109	2.11	104	2.10	2.10	106.5
17	118	2.14	112	2.17	107	2.16	2.16	109.5
18	121	2.19	114	2.21	109	2.20	2.20	111.5
19	123	2.23	116	2.25	111	2.25	2.24	114
20	125	2.26	118	2.28	112	2.27	2.27	115
25	130	2.35	124	2.40	118	2.39	2.38	121
30	133	2.41	126	2.44	120	2.43	2.43	123.5
60	137	2.48	129	2.50	124	2.51	2.50	127

TABLA XIII

Muestra en Blanco + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 g

Temperatura- 20 ° C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-763 mmHg

Agitación...- 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M.B669 F.W377 K = 17.78		M.B692 F.X84 K = 19.04		M.Z682 F.X399 K = 19.88		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	21	0.37	20	0.38	18	0.36	0.37	19
2	36	0.64	32	0.61	31	0.62	0.62	32
3	48	0.85	44	0.84	42	0.84	0.84	43.5
4	58	1.03	53	1.01	51	1.01	1.02	52.5
5	67	1.19	63	1.20	60	1.19	1.19	61.5
6	75	1.33	71	1.35	69	1.37	1.35	70
7	81.5	1.45	78	1.49	75	1.49	1.48	76.5
8	89	1.58	84	1.60	81	1.61	1.60	82.5
9	93.5	1.66	89	1.69	85	1.69	1.68	87
10	98	1.75	93	1.77	89.5	1.78	1.77	91.5
11	103.5	1.84	97	1.85	94	1.87	1.85	95.5
12	106.5	1.89	101	1.92	97	1.93	1.91	98.5
13	111.5	1.98	105	2.00	101.5	2.02	2.00	103.5
14	115	2.05	109	2.08	104.5	2.08	2.07	107
15	119	2.12	113	2.15	108	2.15	2.14	110.5
16	122	2.17	115	2.19	110	2.19	2.18	112.5
17	125.5	2.23	117	2.23	112	2.23	2.23	115
18	127,5	2.27	119	2.27	114	2.27	2.27	117.5
19	130	2.31	121	2.30	116	2.31	2.31	119.5
20	131	2.33	123	2.34	117	2.33	2.33	120.5
25	137	2.44	129	2.46	123	2.45	2.45	126.5
30	140.5	2.50	133	2.53	124	2.47	2.50	129
60	145	2.58	137	2.61	129	2.56	2.58	133.5

TABLA XIV

Muestra en Blanco + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 g

Temperatura- 25 ° C

H₂O₂:.....-0,7 c.c.

Presión inicial.-764 mmHg

Agitación...-70 Osc/min

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 19.03		M.B669 F.W377 K = 17.50		M.B692 F.X 84 K = 18.72		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	24	0.46	28	0.49	25	0.47	0.47	24.5
2	44	0.84	45	0.79	44	0.82	0.82	43
3	57	1.08	58	1.02	56	1.05	1.05	55
4	67	1.28	74	1.30	69	1.29	1.29	68
5	78	1.48	83	1.45	81	1.52	1.48	78
6	84	1.60	90	1.58	86	1.61	1.60	84
7	92	1.75	97	1.70	93	1.74	1.73	91
8	99	1.88	104	1.82	97	1.82	1.84	96.5
9	101.5	1.93	108.5	1.90	102	1.91	1.91	100.5
10	106	2.02	115	2.01	107	2.00	2.01	105.5
11	109	2.07	119	2.08	111	2.08	2.08	109.5
12	113	2.15	121	2.12	115	2.15	2.14	112.5
13	117	2.23	126	2.21	117	2.19	2.21	116
14	119	2.26	128	2.24	119	2.23	2.24	117.5
15	121	2.30	131	2.29	121	2.27	2.29	120.5
16	123	2.34	133	2.33	123	2.30	2.32	122
17	124.5	2.37	135	2.36	125	2.34	2.36	124
18	126	2.40	137.5	2.40	127	2.38	2.39	125.5
19	127.5	2.43	139	2.43	128	2.40	2.42	127
20	129	2.45	140	2.45	130	2.43	2.44	128
25	134	2.55	145	2.54	134	2.51	2.53	133
30	136	2.59	147	2.57	136	2.55	2.57	135
60	137.5	2.62	148	2.59	138	2.58	2.60	136.5

Muestra en Blanco + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra..... 0,2 g

Temperatura.... 30 °C

H₂O₂ 0,7 c.c.

Presión inicial 763 mmHg

Agitación.. 70 osc/min.

Tiempo en minuto	M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B692 F.X84 K = 18.41		M.Z682 F.W399 K = 19.22		Valores medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	31	0.58	32	0.60	31	0.60	0.59	31.5
2	49	0.92	49	0.90	49	0.94	0.92	49
3	64	1.20	65	1.20	62.5	1.20	1.20	64
4	75	1.40	76	1.40	75	1.43	1.41	75.5
5	82	1.53	82	1.51	81	1.56	1.53	82
6	91	1.69	91	1.68	90	1.73	1.70	91
7	96	1.80	96	1.77	95	1.82	1.80	96
8	101	1.89	102	1.88	101	1.94	1.90	101.5
9	106	1.98	106	1.95	105	2.02	1.98	106
10	109	2.04	111	2.04	109	2.09	2.06	110
11	112	2.09	114	2.10	112	2.15	2.11	113
12	114	2.13	118	2.17	115	2.21	2.17	116
13	117	2.19	122	2.25	118	2.27	2.24	119.5
14	121	2.26	124	2.28	121	2.33	2.29	122.5
15	123	2.30	126	2.32	123	2.36	2.33	124.5
16	124	2.32	128.5	2.36	124	2.38	2.35	125.5
17	126	2.36	130	2.39	126	2.42	2.39	127.5
18	129	2.41	132	2.43	128	2.46	2.43	130
19	131	2.45	134	2.46	129	2.48	2.46	131.5
20	132	2.47	135	2.48	130	2.50	2.48	132.5
25	135	2.53	141	2.60	134	2.58	2.57	137.5
30	140	2.62	144	2.65	136	2.61	2.63	140.5
60	143	2.68	148	2.72	138	2.65	2.68	143

TABLA XVI

Muestra en blanco + Cu + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 15°C.

H₂ O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-765mmHg.

Agitación.- 70^{osc./}min.

Tiempo en min	M.B622 F.X309 K = 19.69		MB669 FW377 K = 18.11		M.B692 F.X84 K = 19.37		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	12	0.24	13	0.24	13	0.25	0.24	12
2	22	0.43	25	0.45	23.5	0.46	0.45	23
3	32	0.63	33	0.60	33	0.64	0.62	31.5
4	40	0.79	42	0.76	40	0.77	0.77	39
5	46	0.91	49	0.89	48	0.93	0.91	46
6	54	1.06	55.5	1.01	55	1.06	1.04	53
7	60	1.18	63	1.14	62	1.20	1.17	59.5
8	64	1.26	70	1.26	68	1.32	1.28	65
9	70	1.38	75	1.36	74	1.43	1.39	70.5
10	76	1.50	80	1.45	79	1.53	1.49	75.5
11	82	1.61	83	1.50	83	1.61	1.57	79.5
12	86	1.69	89	1.61	87	1.69	1.66	84.5
13	89.5	1.76	93	1.68	91	1.76	1.73	88
14	93	1.83	97	1.76	95	1.84	1.81	92
15	95.5	1.88	101	1.83	98	1.89	1.87	95
16	99	1.95	104.5	1.89	101	1.96	1.93	98
17	101	1.99	107	1.94	104	2.01	1.98	100.5
18	104	2.05	110	1.99	107	2.07	2.04	103.5
19	106	2.09	113	2.05	109	2.11	2.08	105.5
20	108	2.13	117	2.10	111	2.15	2.13	108
25	117	2.30	127	2.30	121	2.34	2.31	117.5
30	122	2.40	135	2.44	128	2.48	2.44	124
60	131	2.58	143	2.59	138	2.57	2.58	131

TABLA XVII

Muestra en Blanco + Cu + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura- 20 ° C

H₂O₂- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 765 mmHg

Agitación...- 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 19.35		M.B669 F.W377 K = 17.78		M.Z682 F.W399 K = 19.88		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	18	0.35	19	0.34	17	0.34	0.34	17.5
2	30	0.58	34	0.60	30	0.60	0.59	30.5
3	42	0.81	47	0.84	41	0.82	0.82	42.5
4	51	0.99	56	1.00	50	0.99	0.99	51
5	58	1.12	63	1.12	57	1.13	1.12	58
6	66	1.28	72	1.28	64	1.27	1.28	66
7	71	1.37	79	1.40	68	1.35	1.37	71
8	77	1.49	85	1.51	75	1.49	1.50	77.5
9	83	1.61	91	1.62	82	1.63	1.62	83.5
10	89	1.72	97	1.72	87	1.73	1.72	89
11	94	1.82	103	1.83	91	1.81	1.82	94
12	97	1.88	106	1.88	94	1.87	1.88	97
13	99	1.92	108.5	1.93	98	1.95	1.93	99.5
14	103	1.99	113	2.01	102	2.03	2.01	104
15	106	2.05	116	2.06	104	2.08	2.06	106.5
16	109	2.11	118.5	2.11	106	2.11	2.11	109
17	112	2.17	121	2.15	108	2.15	2.16	111.5
18	114	2.21	123	2.19	110	2.19	2.20	113.5
19	117	2.26	126	2.24	112	2.23	2.24	116
20	118	2.29	127	2.26	114	2.27	2.27	117.5
25	125	2.42	134	2.38	121	2.41	2.40	124
30	129	2.50	140	2.49	125	2.49	2.49	128.5
60	135	2.61	147	2.61	133	2.64	2.62	135.5

TABLA XVIII

Muestra en Blanco + Cu + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra- 0,2 gr.

Temperatura.....- 25° C.

H2O2.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-768 mmHg

Agitación...- 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M. B622 F.X309 K. = 19.03		M.B669 F.W377 K. = 17.50		M.Z682 RW399 K. = 19.55		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	24	0.46	27	0.47	25	0.49	0.47	24.5
2	39	0.74	43	0.75	40	0.78	0.76	40
3	53	1.01	59	1.03	53	1.04	1.03	54
4	63	1.20	71	1.24	65	1.27	1.24	65
5	72	1.37	80	1.40	72	1.41	1.39	73
6	79	1.50	88	1.54	79	1.54	1.53	80.5
7	85	1.62	94	1.65	84	1.64	1.64	86
8	91	1.73	99	1.73	88.5	1.73	1.73	91
9	95	1.81	105	1.84	93	1.82	1.82	95.5
10	101	1.92	111	1.94	97	1.92	1.93	101.5
11	106	2.02	115	2.01	103	2.02	2.02	106
12	108	2.06	118	2.07	105	2.05	2.06	108
13	110	2.09	120	2.10	107	2.09	2.09	110
14	114	2.17	123	2.15	110	2.15	2.16	113.5
15	116	2.21	125	2.18	112	2.19	2.19	115
16	118	2.25	127	2.22	114	2.23	2.23	117
17	121	2.30	131	2.29	117	2.29	2.29	120.5
18	123	2.34	133	2.33	119	2.33	2.33	122.5
19	125	2.36	135	2.36	120	2.35	2.36	124.5
20	126	2.38	136	2.38	121	2.37	2.38	126
25	127	2.42	139	2.43	125	2.44	2.43	127.5
30	132	2.51	141	2.47	127	2.48	2.49	131
60	137	2.61	151	2.64	136	2.66	2.64	138.5

TABLA XIX

Muestra en Blanco + Cu + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 30 °C

H2O2.....- 0,7 c.c.

Presión inicial..- 762 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B692 F.X84 K = 18.41		M.Z682 F.W399 K = 19,22		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	28	0,52	28	0,52	26	0,50	0,51	27
2	48	0,89	48	0,88	45	0,86	0,88	47
3	58	1,09	59	1,09	53	1,02	1,07	57
4	72	1,35	71	1,31	70	1,35	1,34	71,5
5	81	1,52	81	1,49	77	1,48	1,50	80
6	87	1,63	88,5	1,63	84	1,61	1,62	86,5
7	94	1,76	95	1,75	90	1,73	1,75	93,5
8	99	1,85	100	1,84	95	1,82	1,84	98,5
9	104	1,95	104	1,91	100	1,92	1,93	103
10	107	2,00	109	2,01	102	1,96	1,99	106,5
11	110,5	2,07	112	2,06	107	2,06	2,06	110
12	114	2,13	115,5	2,13	110	2,11	2,12	113,5
13	116	2,17	118	2,17	112	2,15	2,16	115,5
14	118	2,21	121	2,23	114	2,19	2,21	118
15	120	2,25	123	2,26	117	2,25	2,25	120
16	122	2,28	124,5	2,29	118	2,27	2,28	122
17	124	2,32	127	2,34	119,5	2,30	2,32	124
18	126	2,36	128	2,36	121,5	2,34	2,35	125,5
19	128	2,40	129	2,37	122	2,35	2,37	126,5
20	129	2,41	130,5	2,40	123	2,36	2,39	127,5
25	131	2,45	135	2,48	129	2,48	2,47	132
30	135	2,53	137	2,52	131	2,52	2,52	134,5
60	141	2,64	144	2,65	138	2,65	2,65	141,5

TABLA XX

Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 15 °C

H₂O₂- 0,7 c.c.

Presión inicial...- 761 mmHg

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 19.69		M.B669 F.W377 K = 18.11		M.B692 F.X84 K = 19.37		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	17	0.33	17	0.31	15	0.29	0.31	15.5
2	27	0.53	28	0.51	26	0.50	0.51	26
3	35	0.69	37	0.67	33	0.64	0.67	34
4	43	0.85	46	0.83	42	0.81	0.83	42
5	52	1.01	55.5	1.01	50	0.97	1.00	51
6	58	1.14	62	1.12	56	1.10	1.12	57
7	64	1.26	69	1.25	64	1.24	1.25	63.5
8	71	1.40	74	1.34	72	1.39	1.38	70
9	75.5	1.49	79	1.43	77	1.49	1.47	74.5
10	79	1.56	83	1.50	81	1.57	1.54	78
11	86	1.69	89	1.61	86	1.67	1.66	84.5
12	90	1.77	93	1.69	89	1.72	1.73	88
13	94	1.85	97	1.76	93	1.80	1.80	91.5
14	96	1.89	101	1.83	95	1.84	1.85	94
15	99	1.95	105	1.90	98.5	1.91	1.92	97.5
16	101	1.99	108	1.96	101.5	1.96	1.97	100
17	103	2.03	112	2.03	104.5	2.02	2.03	103
18	105	2.07	114.5	2.07	107	2.07	2.07	105
19	107	2.11	116	2.10	108.5	2.10	2.10	106.5
20	109	2.15	118	2.14	111	2.15	2.15	109
25	123	2.30	127	2.30	120	2.32	2.31	117.5
30	129	2.42	132	2.39	126	2.44	2.42	129
60	135	2.54	141	2.55	130.5	2.53	2.54	135

TABLA XXI

Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura...- 20°C

H₂O₂- 0,7 c.c.

Presión inicial.-763 mmHg

Agitación...- 70 Osc./min.

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 19.35		M.B669 F.W377 K = 17.78		M.Z682 F.W399 K = 19.88		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	21	0.41	23	0.41	19	0.38	0.40	20.5
2	35	0.68	36	0.64	31	0.62	0.65	33.5
3	47	0.91	51	0.91	45	0.89	0.90	46.5
4	56	1.08	61	1.08	55	1.06	1.07	55.5
5	66	1.28	70	1.25	63	1.25	1.26	65
6	73	1.41	78.5	1.40	72	1.43	1.41	73
7	80	1.55	87.5	1.56	78	1.55	1.55	80
8	85	1.64	92	1.64	83	1.65	1.64	85
9	90	1.74	100	1.78	89	1.77	1.76	91
10	94	1.82	105	1.87	94	1.87	1.85	95.5
11	98	1.90	108.5	1.93	98.5	1.96	1.93	99.5
12	103	1.99	113	2.01	103	2.05	2.02	104.5
13	107	2.07	117	2.08	106	2.11	2.09	108
14	111	2.15	121	2.15	109	2.17	2.16	111,5
15	114	2.21	124	2.20	111	2.21	2.21	114
16	116	2.24	126	2.24	113	2.25	2.24	116
17	118	2.28	128	2.28	115	2.29	2.28	118
18	120	2.32	130	2.31	117	2.33	2.32	120
19	122	2.36	133	2.36	119	2.37	2.36	122
20	123	2.38	134	2.38	120	2.39	2.38	123
25	129	2.50	141.5	2.51	126	2.50	2.50	129
30	133	2.57	144	2.56	130	2.58	2.57	133
60	136	2.63	146	2.60	133	2.64	2.62	135.5

TABLA XXII

Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura- 25°C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 765 mmHg.

Agitación.- 70 osc/min.

(X)

(X)

(X)

Tiempo en minutos	M. B622 F.X309 K = 19,03		M.B669 F.W377 K = 17,50		M.Z682 F.W399 K = 19,55		M.B669 F.W377 K = 17,50		M.B692 F.X84 K = 18,72		M.Z682 F.W399 K = 19,55		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	28	0,53	29	0,51	25	0,49	27	0,48	26	0,49	27	0,53	0,52	27,5
2	43	0,82	45,5	0,80	41	0,80	45	0,79	40	0,75	40	0,78	0,80	42
3	56	1,07	60	1,05	54	1,06	61	1,07	55	1,03	53	1,04	1,05	55
4	68	1,29	74	1,30	67	1,31	73	1,28	67	1,25	65	1,27	1,29	68
5	77	1,47	82,5	1,44	74	1,45	83	1,45	75	1,41	74,5	1,46	1,46	76,5
6	85	1,62	92	1,61	79	1,54	93	1,61	82	1,54	82	1,60	1,61	84,5
7	91	1,73	99	1,73	85	1,66	100	1,75	90	1,68	88	1,72	1,73	91
8	96	1,83	103	1,80	89	1,74	108	1,89	97	1,82	93	1,82	1,82	95,5
9	100	1,90	110	1,92	93	1,82	113	1,95	102	1,91	97,5	1,91	1,91	100,5
10	106	2,02	116	2,03	97	1,92	120	2,10	106	1,98	101,5	1,98	2,01	105,5
11	110	2,09	118	2,07	101	1,97	124	2,17	110	2,06	106	2,07	2,08	109,5

Tiempo en minutos	(X) M.B622 F.X309 K = 19.03		(X) M.B669 F.W377 K = 17.50		M.Z682 F.W399 K = 19.55		M.B669 F.W377 K = 17.50		M.B692 F.X84 K = 18.72		M.Z682 F.W399 K = 19.55		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
12	114	2,17	123	2,15	103	2,02	128	2,24	114	2,13	109	2,13	2,15	113
13	116	2,21	126	2,20	105	2,05	132	2,31	118	2,21	112	2,19	2,20	115,5
14	119	2,26	129	2,26	108,5	2,12	136	2,38	122	2,28	114,5	2,24	2,25	118
15	120	2,28	131	2,29	110	2,15	139	2,43	126	2,36	116,5	2,28	2,28	120
16	122	2,32	133	2,33	111	2,17	142	2,48	128	2,40	118	2,31	2,32	122
17	124	2,36	135	2,36	112	2,19	144	2,52	131	2,45	120	2,35	2,36	124
18	125	2,38	136	2,38	113	2,21	146	2,55	133	2,49	122	2,39	2,38	125
19	126	2,40	138	2,41	114	2,23	148	2,59	135	2,53	124	2,43	2,41	126,5
20	128	2,44	139,5	2,44	115	2,25	149,5	2,62	137	2,56	125	2,44	2,44	128
25	133	2,53	144,5	2,53	117,5	2,30	156	2,73	143	2,68	130	2,54	2,53	133
30	136	2,59	148	2,59	118	2,31	157,5	2,76	148	2,77	133	2,60	2,59	136
60	140	2,66	152	2,66	119	2,33	160	2,80	151	2,83	137	2,68	2,67	140,5

TABLA XXIII

Nota.- Los valores medios se han obtenido a partir de las experiencias señaladas con (X), porque las restantes han aparecido con valores no concordantes.

Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 30 °C

H₂O₂- 0,7 c.c.

Presión inicial.....- 761 mmHg

Agitación...- 70 osc/min.

Tiempo en minutos	M. B622 F.X309 K = 18,71		M. B692 F.X84 K = 18,41		M. Z682 F.W399 K = 19,22		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	31	0,58	30	0,55	29	0,56	0,56	30
2	48	0,98	46	0,85	45	0,86	0,87	46,5
3	63	1,18	63	1,16	60	1,15	1,16	62
4	76	1,42	75	1,38	71	1,36	1,39	74,5
5	85	1,59	83	1,53	79	1,52	1,55	83
6	91	1,69	90	1,66	86	1,65	1,67	89
7	97	1,81	96	1,77	93	1,79	1,79	95,5
8	102	1,91	102	1,88	99	1,90	1,90	101,5
9	106	1,98	107	1,99	103	1,98	1,98	106
10	111	2,08	112	2,06	107	2,06	2,07	110,5
11	115	2,15	115	2,12	110	2,11	2,13	114
12	118	2,21	119	2,19	113	2,17	2,19	117
13	121	2,26	122	2,25	116	2,23	2,25	120
14	123	2,30	125	2,30	119,5	2,30	2,30	123
15	125	2,34	128	2,36	121,5	2,34	2,35	125,5
16	127	2,38	130	2,39	124,5	2,39	2,39	127,5
17	129	2,42	132	2,43	126,5	2,43	2,43	130
18	131	2,45	134	2,46	128	2,46	2,46	131,5
19	133	2,49	136	2,50	130	2,50	2,50	133,5
20	134	2,51	137	2,52	131	2,52	2,52	134,5
25	139	2,60	142	2,61	136	2,61	2,61	139,5
30	143	2,68	145	2,67	139	2,67	2,67	142,5
60	149	2,78	150,5	2,77	143	2,75	2,77	148

TABLA XXIV

Muestra en Blanco + P + K (exceso)

Condiciones

Tierra- 0.2 gr. Temperatura- 15° C.
 H₂O₂- 0.7 c.c. Presión inicial.....-745 mmHg.
 Agitación ...- 70 osc./min.

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309		M.B669 F.W377		M.B692 F.X84		Valores Medios	
	K = 19.69		K = 18.11		K = 19.37		O ₂ c.c.	Δ P mmHg
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.		
1	15	0.30	17	0.31	15	0.29	0.30	15
2	27	0.53	28	0.51	25	0.48	0.51	26
3	37	0.73	38	0.69	36	0.70	0.71	36
4	44	0.87	48	0.87	45	0.87	0.87	44
5	54	1.06	57	1.03	53	1.02	1.04	53
6	60	1.18	65	1.18	59	1.14	1.17	59.5
7	67	1.32	72	1.30	66	1.28	1.30	66
8	70	1.39	78	1.41	71	1.38	1.39	70
9	75	1.48	82	1.48	76	1.47	1.48	75
10	79	1.56	87	1.58	80	1.55	1.56	79
11	83	1.63	91	1.65	84	1.63	1.64	83.5
12	86	1.69	94	1.70	87	1.68	1.69	86
13	89	1.75	97	1.76	91	1.76	1.76	89.5
14	92	1.81	100	1.81	94	1.82	1.81	92
15	95	1.87	104	1.88	98	1.89	1.88	95.5
16	100	1.97	110	1.99	102	1.98	1.98	100.5
17	102	2.01	112	2.02	104	2.01	2.01	102
18	105	2.07	114	2.06	106	2.05	2.06	104.5
19	107	2.11	117	2.11	108	2.09	2.10	106.5
20	109	2.15	118	2.14	110	2.13	2.14	108.5
25	117	2.30	128	2.32	119	2.30	2.31	117.5
30	120	2.36	131	2.37	124	2.40	2.38	121
60	130	2.56	140	2.54	132	2.55	2.55	129.5

TABLA XXV

Muestra en Blanco + P + K + (exceso)

Condiciones
 Tierra- 0,2 gr. Temperatura.....- 20° C 56
 H₂O₂.....- 0,7 c.c. Presión inicial..- 756 mmHg.
 Agitación...- 70 osc./min.

Tiempo en minuto	M.B669 F.W377 K = 17.78		M.B692 F.X84 K = 19.04		M.Z682 F.W399 K = 19.88		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	23	0.41	20	0.38	19	0.38	0.39	20
2	36	0.64	32	0.61	34	0.68	0.64	33
3	50	0.89	45	0.86	43	0.85	0.87	45
4	60.5	1.08	56	1.07	55	1.09	1.08	56
5	70.5	1.25	64	1.22	64	1.27	1.25	64.5
6	76.5	1.36	72	1.37	70	1.39	1.37	71
7	84	1.49	79	1.50	75	1.49	1.49	77
8	91	1.62	84	1.60	80	1.59	1.60	82.5
9	96	1.70	89	1.69	85	1.69	1.69	87.5
10	101	1.80	94	1.79	90	1.79	1.79	92.5
11	105	1.87	99	1.88	94	1.87	1.87	96.5
12	109	1.94	103	1.96	98	1.95	1.95	100.5
13	113	2.01	107	2.04	102	2.03	2.03	105
14	116	2.06	110	2.09	105	2.09	2.08	107.5
15	119	2.12	113	2.15	109	2.17	2.15	111
16	122	2.17	115	2.19	111	2.21	2.19	113
17	125	2.22	118	2.25	113	2.25	2.24	116
18	127	2.26	121	2.30	115	2.29	2.28	118
19	129	2.29	122	2.32	117	2.33	2.31	119.5
20	131	2.33	124	2.36	119	2.37	2.35	121.5
25	138	2.46	130	2.48	124	2.47	2.47	127.5
30	141	2.51	133	2.53	126	2.50	2.51	129.5
60	146	2.60	136	2.59	130	2.58	2.59	134

TABLA XXVI

Muestra en Blanco + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra- 0,2 gr.

Temperatura-25°C.

H 2O2.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 761mmHg.

Agitación.- 70 osc./min

Tiempo en min	M.B622 FX309 K = 19.03		MB669 F.W377 K. = 17.50		M.B692 F.X84 K. = 18.72		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	28	0.53	30	0.53	28	0.52	0.53	28
2	43	0.82	47	0.82	43	0.80	0.81	42.5
3	57	1.08	61	1.07	56	1.05	1.07	56
4	68	1.29	72	1.26	68	1.27	1.27	66.5
5	75	1.43	82	1.44	77	1.44	1.44	75.5
6	82	1.56	90	1.57	83	1.56	1.56	82
7	88	1.67	96	1.68	90	1.68	1.68	88.5
8	94	1.79	102	1.79	96	1.80	1.79	94
9	99	1.88	107	1.87	101	1.89	1.88	99
10	103	1.96	112	1.96	105.5	1.97	1.96	103
11	107	2.04	116	2.03	110	2.06	2.04	107
12	111	2.11	120	2.10	113	2.12	2.11	111
13	115	2.19	124	2.17	116	2.17	2.18	114.5
14	118	2.25	128	2.24	119	2.23	2.24	117.5
15	121	2.30	131	2.29	122	2.28	2.29	120.5
16	123	2.34	133	2.33	125	2.34	2.34	123
17	125	2.37	136	2.38	127	2.38	2.38	125
18	127	2.42	138	2.42	128	2.40	2.41	126.5
19	129	2.45	140	2.45	131	2.45	2.45	129
20	130	2.47	141	2.47	132	2.47	2.47	130
25	133	2.53	145	2.54	135	2.53	2.53	133
30	138	2.63	149	2.61	139	2.60	2.61	137
60	142	2.70	155	2.71	143	2.68	2.70	142

TABLA XXVII

Muestra en Blanco + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr. Temperatura.....-30 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c. Presión inicial.-766 mmHg.

Agitación.- 70 ^{osc./}min.

Tiempo en min	M.B622 FX309 K = 18.71		M.B669 F.W377 K = 17.21		M.B692 F.X84 K = 18.41		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	33	0.62	35	0.60	33	0.63	0.62	33
2	54	1.01	60	1.03	53	1.02	1.02	54.5
3	70	1.31	73	1.26	67	1.29	1.29	69
4	79	1.48	89	1.53	78	1.50	1.50	80
5	88	1.65	99	1.70	87	1.67	1.67	89
6	98	1.83	107	1.84	95	1.83	1.84	98.5
7	104	1.95	114	1.96	100	1.92	1.94	103.5
8	108	2.02	118.5	2.04	105	2.02	2.03	108.5
9	112	2.10	123	2.12	110	2.11	2.11	113
10	116	2.17	126.5	2.18	114	2.19	2.18	116.5
11	120	2.25	132	2.27	118	2.27	2.26	121
12	123	2.30	136	2.34	122	2.34	2.33	124.5
13	126	2.36	139	2.39	124	2.38	2.38	127
14	129	2.41	141	2.43	126	2.42	2.42	129.5
15	130.5	2.44	143	2.46	127.5	2.45	2.45	131
16	133	2.49	145	2.50	129	2.48	2.49	133
17	135	2.53	147	2.53	130.5	2.51	2.52	134.5
18	136	2.54	149	2.56	133	2.56	2.55	136.5
19	137	2.58	151	2.60	134	2.58	2.58	138
20	138	2.58	152	2.62	135.5	2.60	2.60	139
25	141	2.64	156	2.68	137	2.63	2.65	141.5
30	145	2.71	158	2.72	142	2.73	2.72	145.5
60	149	2.79	160	2.75	145	2.79	2.78	148.5

TABLA XXVIII

Muestra en Blanco + Cu + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr! Temperatura.....- 15 °C
 H₂O₂.....- 0,7 c.c. Presión inicial..- 762 mmHg.
 Agitación...- 70 osc./min.

Tiempo en minuto	M.B669 F.W377 K = 18.11		M.B692 F.X84 K= 19.37		M.Z682 FW399 K =20.23		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ mmHg	Δ P c.c.
1	17	0,31	16	0,29	15	0,30	0,30	15
2	28	0,51	26	0,50	25	0,51	0,51	26
3	39	0,71	36	0,70	35	0,71	0,71	36
4	47	0,85	45	0,87	43	0,87	0,86	43,5
5	57	1,03	54	1,05	52	1,05	1,04	53
6	65	1,18	61	1,18	59	1,19	1,18	60
7	71	1,29	67	1,30	65	1,31	1,30	66
8	78	1,41	73	1,41	71	1,44	1,42	72
9	84	1,52	78	1,51	75	1,52	1,52	77
10	89	1,61	82	1,59	80	1,62	1,61	82
11	93	1,68	86	1,67	85	1,72	1,69	86
12	98	1,77	91	1,76	89	1,80	1,78	90,5
13	102	1,85	95	1,84	93	1,88	1,86	94,5
14	106	1,92	99	1,92	96	1,94	1,93	98
15	111	2,01	103	2,00	99	2,00	2,00	101,5
16	114	2,06	106	2,05	102	2,06	2,06	104,5
17	117	2,12	109	2,11	105	2,12	2,12	107,5
18	120	2,17	112	2,17	108	2,18	2,17	110
19	122,5	2,22	115	2,23	110	2,23	2,23	113
20	125	2,26	118	2,29	113	2,29	2,28	116
25	136	2,46	128	2,48	123,5	2,50	2,48	126
30	142	2,57	134	2,60	128	2,60	2,59	131,5
60	152	2,75	143	2,77	137,5	2,78	2,77	140,5

TABLA XXIX

Muestra en Blanco + Cu + P + K (exceso)

Condiciones :-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....-20 °C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presion inicial.-766mmHg

Agitación.- 70 ^{osc.}/min.

Tiempo en min	M.B622 K = 19.35	F.X309	M.B692 K.= 19.04	F.X84	M.Z682 K.= 19.88	F.W399	Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c. c.	Δ P mmHg	O ₂ c. c.	Δ P mmHg	O ₂ c. c.	O ₂ c. c.	Δ P mmHg
1	21	0,41	20,5	0,39	19	0,38	0,39	20
2	35	0,68	32	0,61	32	0,66	0,65	33,5
3	46	0,89	44	0,84	42,5	0,84	0,86	44,5
4	55	1,06	56	1,07	53	1,05	1,06	55
5	64	1,24	67	1,28	63	1,25	1,26	65
6	73	1,41	75	1,43	72	1,43	1,42	73,5
7	79	1,53	81	1,54	78,5	1,56	1,54	79,5
8	84	1,63	86	1,64	84	1,67	1,65	85,5
9	90	1,74	92	1,75	89	1,77	1,75	90,5
10	94	1,82	97	1,85	94	1,87	1,85	95,5
11	99	1,92	103	1,96	98	1,95	1,94	100
12	104	2,01	107	2,04	102	2,03	2,03	105
13	107	2,07	111	2,11	105	2,09	2,09	108
14	110	2,13	114	2,17	108	2,15	2,15	111
15	114	2,21	117	2,23	111	2,21	2,22	114,5
16	117	2,26	120	2,28	114	2,27	2,27	117,5
17	120	2,32	123	2,34	117	2,33	2,33	120,5
18	122	2,36	125	2,38	119	2,37	2,37	122,5
19	124	2,40	127	2,42	121	2,41	2,41	124,5
20	125	2,42	128	2,44	122	2,43	2,43	125,5
25	133	2,57	134	2,55	129	2,56	2,56	132,5
30	137	2,65	140	2,67	134	2,66	2,66	137,5
60	144	2,79	147	2,80	140	2,78	2,79	144

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 25°C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 763mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B669 F.W377 K = 17.50		H.B692 FX84 K = 18.72		M.Z682 F.W399 K = 19.55		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	26	0.46	24	0.45	23	0.45	0.45	23.5
2	43	0.75	40	0.75	38	0.74	0.75	39.5
3	55	0.96	51	0.96	49	0.96	0.96	50.5
4	67	1.17	62	1.16	60	1.17	1.07	61.5
5	78	1.37	72	1.35	70	1.37	1.36	71.5
6	85	1.49	80	1.50	77	1.51	1.50	79
7	92	1.61	87	1.63	84.5	1.66	1.63	85.5
8	97	1.70	92	1.72	89	1.74	1.72	90.5
9	104	1.82	97	1.82	95	1.86	1.83	96
10	109	1.91	101	1.89	100	1.96	1.92	101
11	113	1.98	105	1.97	103	2.01	1.99	104.5
12	118	2.07	109	2.04	106	2.07	2.06	108
13	122	2.14	113	2.12	110	2.15	2.14	112.5
14	125	2.19	116	2.17	113	2.21	2.19	115
15	128	2.24	118.5	2.22	115	2.25	2.24	117.5
16	130.5	2.28	122.5	2.29	117.5	2.30	2.29	120.5
17	134	2.35	126	2.36	120	2.35	2.35	123.5
18	137	2.40	128	2.40	122.5	2.39	2.40	126
19	138	2.42	130	2.43	124.5	2.43	2.43	127.5
20	140	2.45	131	2.45	126	2.46	2.45	129
25	149	2.61	138	2.58	133	2.60	2.60	136.5
30	153	2.68	144	2.70	137	2.68	2.69	141.5
60	161	2.82	151	2.83	142	2.78	2.81	147.5

TABLA XXXI

Muestra en Blanco + Cu + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 30 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-759 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B692 FX84 K.=18.41		M.Z682 F.W399 K = 19.22		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	31	0.58	32	0.59	30	0.58	0.58	31
2	50	0.94	52	0.96	49	0.94	0.95	51
3	64	1.20	68	1.25	65	1.25	1.23	66
4	74	1.38	77	1.42	73.5	1.41	1.40	75
5	84	1.57	85	1.56	82	1.58	1.57	84
6	91	1.70	93	1.71	89	1.71	1.71	91.5
7	98	1.83	100	1.84	95	1.83	1.83	98
8	101	1.89	104	1.91	99	1.90	1.90	101.5
9	105	1.97	109	2.01	103	1.98	1.99	106.5
10	110	2.06	114	2.10	106	2.04	2.07	110.5
11	114	2.13	118	2.17	110	2.11	2.14	114.5
12	118	2.21	121	2.23	114	2.19	2.21	118
13	121	2.26	124	2.28	117	2.25	2.27	121.5
14	124	2.32	127	2.34	119	2.29	2.32	124
15	126	2.36	130	2.39	122	2.34	2.36	126
16	128	2.40	133	2.45	124	2.38	2.41	129
17	130	2.43	134	2.47	125	2.40	2.43	130
18	132	2.47	136	2.50	127	2.44	2.47	132
19	134	2.51	137	2.52	129	2.48	2.50	133.5
20	135	2.53	138	2.54	130	2.50	2.52	134.5
25	143	2.68	145	2.67	138	2.65	2.67	142.5
30	147	2.75	150	2.76	143	2.75	2.75	147
60	154	2.88	157	2.89	149	2.86	2.88	154

TABLA XX XII

Muestra en Blanco + Fe + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura..... 15° C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial..764 mmHg.

Agitación...- 70 osc/min.

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 19.69		M.B692 F. X84 K = 19.37		M.Z682 F.W399 K = 20.23		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	17	0.33	14	0.27	13	0.26	0.29	14.5
2	27	0.53	25	0.48	24	0.49	0.50	25.5
3	36	0.71	34	0.66	33	0.67	0.68	34.5
4	43	0.85	43	0.83	41	0.83	0.84	42.5
5	50	0.98	51	0.99	49	0.99	0.99	50.5
6	55	1.08	56	1.08	53.5	1.08	1.08	55
7	60	1.18	62	1.20	60	1.21	1.20	61
8	66	1.30	68	1.32	65	1.31	1.31	66.5
9	72	1.42	73	1.41	70	1.42	1.42	72
10	76	1.50	78	1.51	75	1.52	1.51	76.5
11	81	1.59	83	1.61	80	1.62	1.61	82
12	85	1.67	87	1.69	83.5	1.69	1.68	85.5
13	89	1.75	90	1.74	87	1.76	1.75	89
14	93	1.83	93	1.80	89	1.80	1.81	92
15	96	1.89	96	1.86	92	1.86	1.87	95
16	99	1.95	99	1.92	95	1.92	1.93	98
17	101	1.99	102	1.98	98	1.98	1.98	100.5
18	103	2.03	105	2.03	100	2.02	2.03	103.
19	105	2.07	107	2.07	102	2.06	2.07	105
20	107	2.11	109	2.11	104	2.10	2.11	107
25	120	2.36	118	2.29	115	2.33	2.33	118.5
30	127	2.50	125	2.42	121	2.45	2.46	125
60	137	2.70	138	2.67	134	2.71	2.69	136.5

TABLA XXXIII

Muestra en Blanco + Fe + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 20°C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 761 mmHg

Agitación.- 70 osc./min.

(X)

(X)

(X)

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 19,35		M.B669 F.W377 K = 17,78		M.Z682 F.W399 K = 19,88		M.B622 F.X309 K = 19,35		M.B669 F.W377 K = 17,78		M.Z682 F.W399 K = 19,88		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	21	0,41	21	0,37	18	0,36	20	0,39	22	0,39	18	0,36	0,37	19
2	35	0,68	35	0,62	30	0,60	35	0,68	37	0,66	33	0,66	0,65	33,5
3	47	0,91	48	0,85	42	0,83	42	0,81	45	0,80	41	0,82	0,82	42,5
4	56	1,08	59	1,05	50	0,99	52	1,01	55	0,98	50	0,99	1,00	51,5
5	65	1,26	68,5	1,22	58	1,15	60	1,16	62	1,10	58	1,15	1,15	59,5
6	72	1,39	76	1,35	64	1,27	66	1,28	69	1,23	65	1,29	1,28	66
7	78	1,51	84	1,49	71	1,41	73	1,41	75	1,33	70	1,39	1,40	72,5
8	85	1,64	92	1,64	77	1,53	79	1,53	80	1,42	75,5	1,50	1,52	78,5
9	89	1,72	98	1,74	83	1,65	84	1,63	86	1,53	82	1,63	1,64	85
10	93	1,80	103	1,83	85	1,69	88	1,70	91	1,62	86	1,71	1,70	88
11	97	1,88	107	1,90	88,5	1,76	92	1,78	95	1,69	90	1,79	1,78	92

Tiempo en minutos	(X)		(X)		(X)		(X)		(X)		(X)		Valores medios	
	M.B622 K = 19,35	F.X309	M.B669 K = 17,78	F.W337	M.Z682 K = 19,88	F.W399	M.B622 K = 19,35	F.X309	M.B669 K = 17,78	F.W377	M.Z682 K = 19,88	F.W399	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.
12	101	1,95	111	1,97	94	1,87	95	1,84	100	1,78	93	1,85	1,85	95,5
13	105	2,03	115	2,04	96	1,91	98	1,90	102	1,81	96	1,91	1,91	98,5
14	109	2,11	118,5	2,11	100	1,98	101	1,95	106	1,88	99	1,97	1,97	102
15	112	2,17	122	2,17	102	2,03	104	2,01	110	1,96	102	2,02	2,02	104,5
16	114	2,21	125	2,22	105	2,09	107	2,07	115	2,04	105	2,08	2,08	107,5
17	116,5	2,25	128	2,28	108	2,15	110	2,13	117	2,08	107	2,14	2,14	110,5
18	119	2,30	130	2,31	110	2,19	112	2,17	120	2,13	109	2,18	2,18	112,5
19	122	2,36	133	2,36	111	2,21	114	2,21	122	2,17	111	2,21	2,21	114
20	124	2,40	134	2,38	113	2,25	116	2,24	125	2,22	113	2,25	2,25	116,5
25	131	1,53	143	2,54	120	2,39	123	2,38	137	2,44	121	2,39	2,39	123
30	137	2,65	147	2,61	124	2,47	129	2,50	144	2,56	126	2,49	2,49	128
60	140	2,71	151	2,68	138	2,74	139	2,69	155	2,76	136	2,71	2,71	140

TABLA XXXIV

Nota.- Los valores medios se han obtenido a partir de las experiencias señaladas con (X), porque las restantes han aparecido con valores no concordantes.

Muestra en Blanco + Fe + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 25 ° C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial- 760 mmHg

Agitación.- 70 osc/min.

(X)

(X)

(X)

Tiempo en Minutos	M.B622 F.X309 K = 19,03		M.B669 F.W377 K = 17,50		M.Z682 F.W399 K = 19,55		M.B622 F.X309 K = 19,03		M.B669 F.W377 K = 17,50		M.Z682 F.W399 K = 19,55		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	28	0,53	30	0,53	28	0,55	28	0,53	30	0,53	27	0,53	0,53	28
2	45	0,86	46	0,81	44	0,86	41	0,78	45	0,79	44	0,86	0,82	43
3	58	1,10	60	1,05	56	1,09	53	1,01	60	1,05	55	1,08	1,06	55,5
4	70	1,33	72	1,26	66	1,29	62	1,18	72	1,26	66	1,29	1,27	66,5
5	80	1,52	81	1,42	76	1,49	68	1,29	79	1,38	76	1,49	1,43	75
6	88	1,67	90	1,58	84	1,64	76	1,45	88	1,54	83	1,62	1,58	83
7	96	1,83	98	1,72	90	1,76	80	1,52	96	1,68	90	1,76	1,72	90,5
8	101	1,92	103	1,80	95	1,86	86	1,64	102	1,75	94	1,84	1,81	95
9	106	2,02	109	1,91	100	1,96	91	1,73	109	1,91	98	1,92	1,91	100,5
10	111	2,11	115	2,01	104	2,03	96	1,83	113	1,98	103	2,01	2,00	105
11	115,5	2,20	120	2,10	108,5	2,12	100	1,90	118	2,07	107	2,09	2,09	110

(X)

(X)

(X)

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 19.03		M.B669 F.W377 K = 17.50		M.Z682 F.W399 K = 19.55		M.B622 F.X309 K = 19.03		M.B669 F.W377 K = 17.50		M.Z682 F.W399 K = 19.55		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
12	119	2.26	123	2.15	112	2.19	104	1.98	121	2.12	111	2.17	2.15	113
13	122	2.32	126	2.21	115	2.25	107	2.04	126	2.21	115	2.25	2.22	116.5
14	124	2.36	130	2.28	118	2.31	110	2.09	130	2.28	118	2.31	2.29	120.5
15	126	2.40	132	2.31	120	2.35	112	2.13	133	2.33	121	2.37	2.34	123
16	128	2.44	135	2.36	122	2.39	115	2.19	136	2.38	124	2.42	2.39	125.5
17	130	2.47	139	2.43	123.5	2.41	117	2.23	139	2.43	126	2.46	2.44	128
18	133	2.53	141	2.47	125	2.44	120	2.28	141	2.47	128	2.50	2.48	130.5
19	134	2.55	143	2.50	127	2.48	123	2.34	142	2.49	130	2.54	2.51	132
20	135	2.57	145	2.54	128	2.50	125	2.38	144	2.52	132	2.58	2.55	134
25	142	2.70	153	2.68	130.5	2.55	132	2.51	154	2.70	136.5	2.67	2.69	141.5
30	143	2.72	156	2.73	134	2.62	138	2.63	157	2.75	140	2.74	2.74	144
60	145	2.76	161	2.82	135	2.64	154	2.87	163	2.85	144	2.82	2.83	148.5

TABLA XXXV

Nota.- Los valores medios se han obtenido a partir de las experiencias señaladas con (X), porque las restantes han aparecido con valores no concordantes.

Muestra en Blanco + Fe + P + K (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 30 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 762 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M. B 622 FX309 K = 18,71		M. B 692 F.X84 K. = 18,41		M. Z 682 F.W399 K = 19,22		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	35	0,65	34	0,63	34	0,65	0,64	34
2	52,5	0,98	53	0,98	52	1,00	0,99	53
3	66	1,23	66	1,22	64	1,23	1,23	66
4	77	1,44	79	1,45	76	1,46	1,45	77,5
5	87	1,63	88	1,62	84	1,61	1,62	86,5
6	94	1,76	96	1,77	92	1,77	1,77	94,5
7	100	1,87	102	1,88	97	1,86	1,87	100
8	104	1,95	106	1,95	101	1,94	1,95	104
9	108	2,02	110,5	2,03	105	2,02	2,02	108
10	112	2,10	115	2,12	109	2,09	2,10	112
11	117	2,19	119	2,19	113	2,17	2,18	116,5
12	120	2,25	122	2,25	116	2,23	2,24	119,5
13	122	2,28	125	2,30	119	2,29	2,29	122,5
14	124	2,32	128	2,36	122	2,34	2,34	125
15	126	2,36	131	2,41	124	2,38	2,38	127
16	128	2,39	134	2,47	126	2,42	2,43	130
17	131	2,45	136	2,50	128	2,46	2,47	132
18	133	2,49	137	2,52	129	2,48	2,50	133,5
19	135	2,53	138	2,54	130	2,50	2,52	134,5
20	137	2,56	139	2,56	131	2,52	2,55	136,5
25	144	2,69	146	2,69	139	2,67	2,68	143
30	147	2,75	150	2,76	143	2,72	2,75	147
60	152	2,84	155	2,85	148	2,84	2,84	152

TABLA XXXVI

Muestra en Blanco + P + K + N (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 15°C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-768 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B669 F.W377 K = 18.11		M.B692 FX84 K.=19.37		M.2682 F.W399 K = 20.23		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	18	0.33	16	0.31	15	0.30	0.31	15.5
2	27	0.49	25	0.48	24	0.49	0.49	25
3	39	0.71	36	0.70	35	0.71	0.71	36
4	46	0.83	43	0.83	43	0.87	0.84	42.5
5	56	1.01	54	1.05	51	1.03	1.03	52.5
6	64	1.16	61	1.18	58	1.17	1.17	59.5
7	73	1.32	68	1.32	64	1.29	1.31	66.5
8	78	1.41	74	1.43	70	1.42	1.42	72
9	85	1.54	77	1.49	75	1.52	1.52	77
10	90	1.63	83	1.61	80	1.62	1.62	82.5
11	95	1.72	87	1.69	85	1.72	1.71	87
12	99	1.79	93	1.80	89	1.80	1.80	91.5
13	104	1.88	97	1.88	92	1.86	1.87	95
14	108	1.96	100	1.94	95.5	1.93	1.94	98.5
15	111	2.01	104	2.01	99	2.00	2.01	102
16	114	2.07	107	2.07	102	2.06	2.07	105
17	118	2.14	110	2.13	105	2.12	2.13	108
18	122	2.21	113	2.19	108	2.18	2.19	111
19	125	2.26	116	2.25	111	2.25	2.25	114.5
20	127	2.30	118	2.29	113	2.29	2.29	116.5
25	137	2.48	128	2.48	122	2.47	2.48	126
30	143	2.59	135	2.61	130	2.63	2.61	132.5
60	151	2.73	142	2.75	136	2.75	2.74	139

TABLA XXXVII

Muestra en Blanco + P + K + N (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 20 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-767 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M. B622 F. X309 K = 19.35		M. B669 FW377 K = 17.78		M. B692 F. X84 K = 19.04		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	20	0.39	22	0.39	21	0.40	0.39	20
2	31	0.60	34	0.60	32	0.61	0.60	31
3	42.5	0.82	46	0.82	43	0.82	0.82	42.5
4	55	1.06	58	1.03	56	1.07	1.05	54.5
5	64	1.24	67	1.19	64	1.22	1.22	63
6	72	1.39	77	1.35	73	1.39	1.38	71.5
7	77	1.49	82	1.46	80	1.52	1.49	77
8	85	1.64	89	1.58	86	1.64	1.62	83.5
9	90	1.74	97	1.72	91	1.73	1.73	89.5
10	95	1.84	101.5	1.80	97	1.85	1.83	94.5
11	101	1.95	107	1.90	103	1.96	1.94	100
12	105	2.03	111.5	1.98	107	2.04	2.02	104.5
13	109	2.11	116	2.06	111	2.11	2.09	108
14	113	2.19	120	2.13	115	2.19	2.17	112
15	116	2.24	123	2.19	118	2.25	2.23	115
16	119	2.30	126	2.24	121	2.30	2.28	118
17	121	2.34	129	2.29	124	2.36	2.33	120.5
18	123	2.38	132	2.35	126	2.40	2.38	123
19	125	2.42	135	2.40	128	2.44	2.42	125
20	127	2.46	138	2.45	130	2.48	2.46	127
25	135	2.61	147	2.61	138	2.63	2.62	135.5
30	140	2.71	152	2.70	143	2.72	2.71	140
60	144	2.79	158	2.81	148	2.82	2.81	145

TABLA XXXVIII

Muestra en Blanco + P + K + N (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 25°C

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-767 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B622 F.X309 K = 19.03		M.B669 FW377 K.= 17.50		M.B692 F.X84 K = 18.72		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	22	0.42	24	0.42	22	0.41	0.42	22
2	41	0.78	44	0.77	40	0.75	0.77	40.5
3	54	1.03	58	1.02	53	0.99	1.01	53
4	64	1.22	69	1.21	63	1.18	1.20	63
5	74	1.41	80	1.40	74	1.39	1.40	73.5
6	83	1.58	90	1.58	82	1.54	1.57	82.5
7	88	1.67	97	1.70	88	1.65	1.67	88
8	93	1.77	103	1.80	95	1.78	1.78	93.5
9	99	1.88	109	1.91	100	1.87	1.89	99.5
10	104	1.98	115	2.01	104	1.95	1.98	104
11	107	2.04	120	2.10	109	2.04	2.06	108
12	111	2.11	125	2.19	114	2.13	2.14	112.5
13	115	2.19	130	2.28	117	2.19	2.22	116.5
14	119	2.26	133	2.33	121	2.27	2.29	120.5
15	121	2.30	136	2.38	123	2.30	2.33	122.5
16	122	2.32	139	2.43	125	2.34	2.36	124
17	124	2.36	142.5	2.49	128	2.40	2.42	127
18	125.5	2.39	144	2.52	130	2.43	2.45	128.5
19	127	2.42	145	2.54	131	2.45	2.47	130
20	128.5	2.45	146	2.56	132	2.47	2.49	131
25	137	2.61	152	2.66	140	2.62	2.63	138
30	142	2.70	156	2.73	145	2.71	2.71	142.5
60	147	2.80	160	2.80	151	2.82	2.81	147.5

TABLA XXXIX

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 30 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-766 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B622	F.X309	M. B669	FW377	M.Z682	F.W399	Valores Medios	
	K = 18.71		K. = 17.21		K = 19.22		O ₂ c.c.	Δ P mmHg
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	31	0.58	32	0.55	31	0.60	0.58	31
2	47	0.88	48	0.83	46	0.88	0.86	46
3	63	1.18	66	1.14	62	1.19	1.17	62.5
4	75	1.40	78	1.34	72	1.38	1.37	73
5	84	1.57	88	1.52	81	1.56	1.55	83
6	90	1.68	96	1.65	89	1.71	1.68	90
7	96	1.80	103	1.77	94	1.81	1.79	95.5
8	101	1.90	109	1.88	98	1.88	1.89	101
9	106	1.98	114	1.96	103	1.98	1.97	105.5
10	110	2.06	119	2.05	108	2.08	2.06	110
11	114	2.13	123	2.12	112	2.15	2.13	114
12	117	2.19	127	2.19	115	2.21	2.20	117.5
13	121	2.26	130	2.24	118	2.27	2.26	121
14	124	2.32	133	2.29	120	2.31	2.31	123.5
15	127	2.38	136	2.34	123	2.36	2.36	126
16	129	2.41	139	2.39	125	2.40	2.40	128.5
17	131	2.45	141	2.43	127	2.44	2.44	130.5
18	133	2.49	143	2.46	129	2.48	2.48	132.5
19	134	2.51	144	2.48	130	2.50	2.50	133.5
20	135	2.53	146	2.51	131	2.52	2.52	134.5
25	141	2.64	153	2.63	138	2.65	2.64	141
30	146	2.73	158	2.72	142	2.73	2.73	146
60	151	2.83	164	2.82	148.5	2.85	2.83	151

TABLA XL

Muestra en Blanco + Cu + P + K + N (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....-15 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-761 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B622 F.X309 K = 19.69		MB669 FW377 K = 18.11		M.Z682 F.W399 K = 20.23		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	15	0.30	16	0.29	14	0.28	0.29	14.5
2	25	0.49	28	0.51	24	0.49	0.50	25.5
3	33	0.65	36	0.65	32	0.65	0.65	33
4	41	0.81	43	0.78	39	0.79	0.79	40
5	47	0.93	50	0.91	45	0.91	0.92	46.5
6	53	1.04	58	1.05	51	1.03	1.04	53
7	58	1.14	64	1.16	56	1.13	1.14	58
8	63	1.24	68	1.23	61	1.23	1.23	62.5
9	68	1.34	72.5	1.31	65	1.31	1.32	67
10	72	1.42	79	1.43	70	1.42	1.42	72
11	75	1.48	82	1.49	74	1.50	1.49	75.5
12	81	1.59	88	1.59	77	1.56	1.58	80
13	83	1.63	90	1.63	80	1.62	1.63	83
14	85	1.67	93	1.68	83	1.68	1.68	85.5
15	88	1.73	96	1.74	85	1.72	1.73	88
16	92	1.81	100	1.81	88	1.78	1.80	91.5
17	95	1.87	103	1.87	91	1.84	1.86	94.5
18	97	1.91	105	1.90	93	1.88	1.90	96.5
19	99	1.95	108	1.96	96	1.94	1.95	99
20	102	2.01	110.5	2.00	98.5	1.99	2.00	101.5
25	103	2.22	122	2.21	110	2.23	2.23	113
30	120	2.36	132	2.39	117	2.37	2.37	120.5
60	138	2.72	150	2.72	134	2.71	2.72	138

TABLA XLI

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 20°C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 761 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M. B622 F.X309 K = 19.35		M. B692 F.X84 K = 19.04		H. Z 682 FW399 K = 19.88		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	19	0.37	19	0.36	19	0.38	0.37	19
2	32	0.62	31	0.59	32	0.64	0.62	32
3	42	0.81	42	0.80	43	0.85	0.82	42.5
4	53	1.03	52	0.99	52	1.03	1.02	52.5
5	60	1.16	61	1.16	60	1.19	1.17	60.5
6	66	1.28	69	1.31	66	1.31	1.30	67
7	73	1.41	75	1.43	73	1.45	1.43	74
8	79	1.53	82	1.56	78	1.55	1.55	80
9	84	1.63	87	1.66	84	1.67	1.65	85.5
10	88	1.70	92	1.75	88	1.75	1.73	89.5
11	91	1.76	97	1.85	92	1.83	1.81	93.5
12	95	1.84	101	1.92	95	1.89	1.88	97
13	99	1.92	105	2.00	98	1.95	1.96	101.5
14	103	1.99	109	2.08	102	2.03	2.03	105
15	107	2.07	112	2.13	105	2.09	2.10	108.5
16	110	2.13	115	2.19	108	2.15	2.16	111.5
17	113	2.19	118	2.25	111.5	2.22	2.22	114.5
18	115	2.23	120	2.28	114	2.27	2.26	117
19	117	2.26	122	2.32	116	2.31	2.30	119
20	119	2.30	124	2.36	117	2.33	2.33	120.5
25	128	2.48	134	2.55	126	2.50	2.51	129.5
30	137	2.65	140	2.67	133	2.64	2.65	137
60	147	2.84	150	2.86	142,5	2.83	2.84	147

TABLA XLII

Muestra en Blanco + Cu + P + K + N (exceso)

75

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 25°C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.-762 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M. B622 F.X309 K = 19.03		M. B669 F.W377 K = 17.50		M. 2682 FW399 K = 19.55		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	23	0.44	25	0.44	22	0.43	0.44	23
2	38	0.72	40	0.70	37	0.72	0.71	37.5
3	50	0.95	53	0.93	49	0.96	0.95	50
4	60	1.14	64	1.12	60	1.17	1.14	60
5	68	1.29	72	1.26	67	1.31	1.29	68
6	76	1.45	80	1.40	75	1.47	1.44	75.5
7	84	1.60	87	1.52	82	1.60	1.57	82.5
8	89	1.69	93	1.63	87	1.70	1.67	88
9	94	1.79	98	1.72	92	1.80	1.77	93
10	99	1.88	104	1.82	97	1.90	1.87	98.5
11	102	1.94	108.5	1.90	102	1.99	1.94	102
12	104.5	1.99	112	1.96	105	2.05	2.00	105
13	107	2.04	116	2.03	108	2.11	2.06	108
14	110	2.09	119	2.08	111	2.17	2.11	111
15	113	2.15	122	2.14	115	2.25	2.18	114.5
16	116	2.21	125	2.19	117	2.29	2.23	117
17	119	2.26	128.5	2.28	120	2.35	2.29	120.5
18	122	2.32	132	2.31	122	2.39	2.34	123
19	124	2.36	134	2.35	124	2.42	2.38	125
20	126	2.40	136	2.38	126	2.46	2.41	126.5
25	134	2.55	144	2.52	132	2.58	2.55	134
30	140	2.66	151	2.64	138	2.70	2.67	140.5
60	151	2.87	162	2.84	145	2.83	2.85	150

TABLA XL III

Muestra en Blanco + Cu + P + K + N (exceso)

Condiciones.-

Tierra - 0,2 gr. Temperatura - 30° C
 H₂O₂ - 0,7 c.c. Presión inicial . - 763 mmHg
 Agitación. . . . - 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B622 F.X309 K = 18.71		M.B669 F.W377 K = 17.21		M.Z682 F.W399 K = 19.22		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
1	30	0,56	31,5	0,54	29	0,56	0,55	29,5
2	45	0,84	48	0,83	44	0,85	0,84	45
3	59	1,11	65	1,12	59	1,13	1,12	60
4	71	1,33	77	1,33	70	1,35	1,34	71,5
5	77	1,44	86,5	1,49	77	1,48	1,47	78,5
6	85	1,59	95	1,63	84	1,61	1,61	86
7	90	1,68	101	1,74	91	1,75	1,72	92
8	95	1,78	107	1,84	95	1,83	1,82	97,5
9	100	1,87	113	1,94	99	1,90	1,90	101,5
10	103	1,93	116	2,00	103	1,98	1,97	105,5
11	107	2,00	119	2,05	107	2,06	2,04	109
12	110	2,06	123	2,12	110	2,11	2,10	112
13	113	2,11	127	2,19	112,5	2,16	2,15	115
14	116	2,17	131	2,25	115	2,21	2,21	118
15	119	2,23	134	2,31	118	2,27	2,27	121,5
16	122	2,28	136	2,34	120	2,31	2,31	123,5
17	125	2,34	138	2,37	122,5	2,35	2,35	125,5
18	127	2,38	140	2,41	125	2,40	2,40	128,5
19	128,5	2,40	142	2,44	127	2,44	2,43	130
20	130	2,43	144	2,48	129	2,48	2,46	131,5
25	139	2,60	152	2,64	134	2,58	2,60	139
30	143	2,67	155,5	2,68	138,5	2,66	2,67	142,5
60	151	2,83	165	2,84	148	2,84	2,84	152

TABLA XLIV

Muestra en Blanco + Fe + P + K + N (exceso)

77

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 15 °C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 766 mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	MB 622 FX309 K = 19,69		MB 669 F.W377 K = 18,11		M. Z 682 FW399 K = 20,23		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	14	0,28	17	0,31	14	0,28	0,29	14,5
2	27	0,53	27	0,49	25	0,51	0,51	26
3	37	0,73	40	0,72	36	0,73	0,73	37
4	42	0,83	48	0,87	43	0,87	0,86	43,5
5	49	0,96	56	1,01	51	1,03	1,00	51
6	57	1,12	64	1,16	58	1,17	1,15	58,5
7	62	1,22	72	1,30	63	1,27	1,26	64
8	67	1,32	76	1,38	69	1,40	1,37	69,5
9	73	1,44	81	1,47	74	1,50	1,47	74,5
10	78	1,54	86	1,56	79	1,50	1,57	79,5
11	82	1,61	92	1,67	82	1,66	1,65	84
12	86	1,69	96	1,74	85	1,72	1,72	87,5
13	89	1,75	100	1,81	88	1,78	1,78	90,5
14	92,5	1,82	104	1,88	91	1,84	1,85	94
15	95	1,87	107	1,94	94	1,90	1,90	96,5
16	98	1,93	109	1,97	98	1,98	1,96	99,5
17	101	1,99	112	2,03	100	2,02	2,01	102
18	104	2,05	115	2,08	102	2,06	2,06	104,5
19	106,5	2,10	118	2,14	104	2,10	2,11	107
20	109	2,15	121	2,19	106	2,14	2,16	109,5
25	119	2,34	131	2,37	115	2,33	2,35	119,5
30	126	2,48	138	2,50	121	2,45	2,48	126
60	137	2,70	149	2,70	130	2,63	2,68	136

TABLA XLV

Muestra en Blanco + Fe + P + K + N (exceso)

Condiciones.-

Tierra-0.2 gr.

Temperatura- 20° C.

H₂O₂.....-0.7 c.c.

Presión inicial...-765 mmHg

Agitación...-70 osc/min.

(X)

(X)

(X)

Tiempo en minutos	M.B622 F.X309 K = 11.35		M.B692 F.X 84 K = 19.04		M.Z682 F.W399 K = 19.88		M.B622 F.X 309 K = 19.35		M.B669 F.W377 K = 17.78		M.Z682 F.W399 K = 19.88		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	19	0.37	20	0.38	19	0.38	19	0.37	20	0.36	18	0.36	0.37	19
2	33	0.64	35	0.67	33	0.66	31	0.60	35	0.62	31	0.62	0.63	32.5
3	43	0.83	47	0.89	42	0.83	42	0.81	45	0.80	41	0.82	0.82	42.5
4	51	0.99	57	1.09	52	1.03	51	0.99	56	1.00	50	0.99	1.00	51.5
5	62	1.20	67	1.28	61	1.21	58	1.12	67	1.19	59.5	1.18	1.18	61
6	66	1.28	74	1.41	67	1.33	66	1.28	74	1.32	67	1.33	1.30	67
7	74	1.43	82	1.56	73	1.45	71	1.37	81	1.44	74	1.47	1.42	73.5
8	80	1.55	87	1.66	78	1.57	79.5	1.54	89	1.58	80	1.59	1.55	80
9	84	1.63	92	1.75	84	1.67	83	1.69	94	1.67	85	1.69	1.64	85
10	87	1.68	97	1.85	88	1.75	88	1.70	101	1.80	90	1.79	1.71	88.5
11	91	1.76	101	1.92	92	1.83	92	1.78	107	1.90	94	1.87	1.79	92.5

Tiempo en minuto	(X) M.B622 F.X309 K = 19,35		(X) M.B692 F.X84 K = 19,04		(X) M.Z 682 F.W399 K = 19,88		(X) M.B622 F.X309 K = 19,35		(X) M.B669 F.W377 K = 17,78		(X) M.Z682 F.W399 K = 19,88		Valores Medios	
	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	ΔP mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	ΔP mmHg
12	94	1,82	106	2,02	95	1,89	96	1,86	109	1,94	98	1,95	1,86	96
13	97	1,88	110	2,09	98	1,95	98	1,90	114	2,03	101	2,01	1,91	98,5
14	101	1,95	113	2,15	101	2,01	101	1,95	118	2,10	104	2,07	1,97	102
15	104	2,01	116	2,21	105	2,09	105	2,03	121	2,15	106	2,11	2,04	105,5
16	107	2,07	119	2,27	108	2,15	107	2,07	123,5	2,20	108	2,15	2,10	108,5
17	110	2,13	122	2,32	110	2,19	110	2,13	127	2,26	111	2,21	2,15	111
18	113	2,19	124	2,36	112	2,23	113	2,19	130	2,31	113	2,25	2,20	113,5
19	116	2,24	126	2,40	114	2,27	116	2,24	133	2,36	115	2,29	2,25	116,5
20	118	2,18	128	2,43	116	2,31	118	2,28	136	2,42	117,5	2,34	2,29	118,5
25	126	2,44	136	2,59	124	2,47	125,5	2,43	144	2,56	126	2,50	2,45	126,5
30	130	2,52	140	2,67	129	2,56	134	2,59	151	2,68	129	2,56	2,56	132,5
60	140	2,71	146	2,78	134	2,66	143	2,77	160	2,84	137	2,72	2,71	140

TABLA XLVI

Nota.- Los valores medios se han obtenido a partir de las experiencias señaladas con (X), porque las restantes han aparecido con valores no concordantes.

Muestra en Blanco + Fe + P + K + N (exceso)

Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr.

Temperatura.....- 25°C.

H₂O₂.....- 0,7 c.c.

Presión inicial.- 763mmHg.

Agitación.- 70 osc./min.

Tiempo en min	M.B 669 F.W377 K = 17,50		M.B 692 F.X84 K = 18,72		M. Z 682 F.W399 K = 19,55		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	25	0,44	24	0,45	23	0,45	0,45	23,5
2	41	0,72	38	0,71	37	0,72	0,72	38
3	54	0,95	50	0,94	48	0,94	0,94	49,5
4	65	1,14	60	1,12	57	1,11	1,12	59
5	74	1,30	69	1,29	67	1,31	1,30	68,5
6	82	1,44	76	1,42	74	1,45	1,44	75,5
7	91	1,59	84	1,57	79	1,54	1,57	82,5
8	96	1,68	89	1,67	85	1,66	1,67	88
9	101	1,77	93	1,74	90	1,76	1,76	92,5
10	106	1,86	96	1,80	94	1,84	1,83	96
11	111	1,94	101	1,89	98	1,92	1,92	101
12	116	2,03	105	1,97	101	1,97	1,99	104,5
13	120	2,10	108	2,02	104	2,03	2,05	107,5
14	122	2,14	111	2,08	107	2,09	2,10	110,5
15	125	2,19	114	2,13	110	2,15	2,16	113,5
16	128	2,24	116	2,17	112	2,19	2,20	115,5
17	130	2,28	118	2,21	114	2,23	2,24	117,5
18	132	2,31	120	2,25	115,5	2,26	2,27	119,5
19	134	2,25	122	2,28	117	2,29	2,31	121,5
20	136	2,38	123	2,30	118,5	2,32	2,33	122,5
25	142	2,49	132	2,47	127,5	2,49	2,48	130,5
30	145	2,54	134	2,51	130	2,54	2,53	133
60	155	2,51	145	2,71	140	2,74	2,72	143

TABLA XLVII

Muestra en Blanco + Fe + P + K + N (exceso)

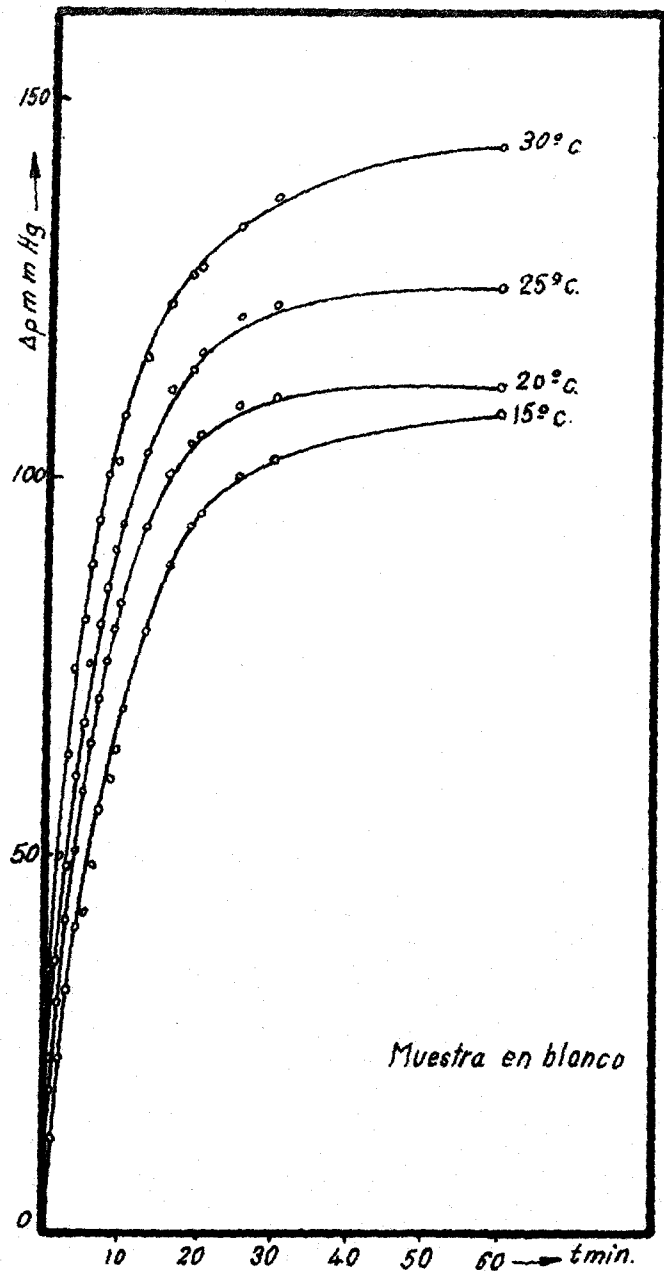
Condiciones.-

Tierra.....- 0,2 gr. Temperatura.....- 30 °C.
 H₂O₂.....- 0,7 c.c. Presión inicial.- 766 mmHg.
 Agitación.- 70 osc./min.

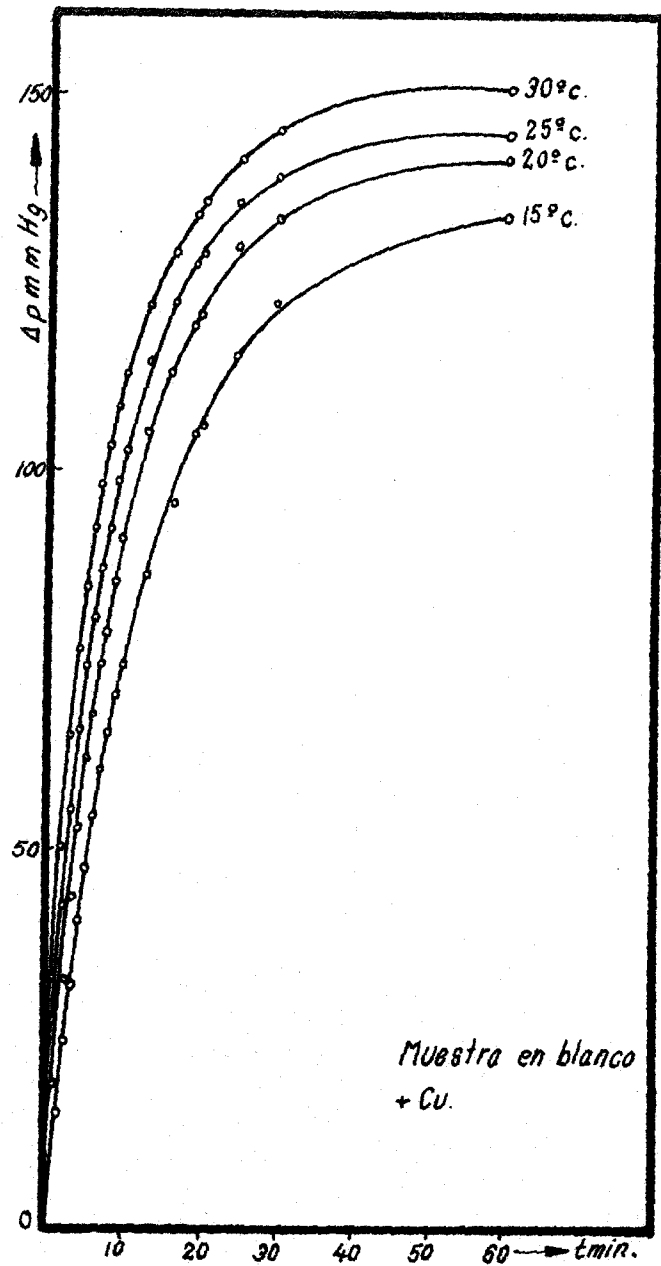
Tiempo en min	M.B 622 F.X309 K = 18,71		M. B669 FW377 K.= 17,21		M. Z682 F.W399 K = 19,22		Valores Medios	
	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	Δ P mmHg	O ₂ c.c.	O ₂ c.c.	Δ P mmHg
1	29	0,54	33	0,58	28,5	0,55	0,56	30
2	50	0,94	55	0,95	50	0,96	0,95	51
3	64	1,18	70	1,20	62	1,19	1,19	63,5
4	72	1,35	79	1,36	72	1,38	1,36	72,5
5	81	1,52	88	1,51	80	1,54	1,52	81
6	89	1,66	93	1,60	85	1,63	1,63	87
7	95	1,78	105,5	1,82	93	1,79	1,80	96
8	101	1,89	110	1,89	99	1,90	1,89	101
9	106	1,98	116	2,00	102	1,96	1,98	106
10	109	2,04	120	2,07	107	2,06	2,06	110
11	112	2,10	124	2,13	110	2,11	2,11	113
12	115	2,15	128	2,20	113	2,17	2,17	116
13	118	2,21	131	2,25	116	2,23	2,23	119
14	121	2,26	134	2,31	118	2,27	2,28	122
15	124	2,32	136	2,34	121	2,33	2,33	124,5
16	126	2,36	139	2,39	123	2,36	2,37	126,5
17	128	2,39	141	2,43	125,	2,40	2,41	129
18	130	2,43	143	2,46	127	2,44	2,44	130,5
19	132	2,47	145	2,50	129	2,48	2,48	132,5
20	133	2,49	146	2,51	131	2,52	2,51	134
25	138	2,58	152	2,61	135	2,59	2,59	138,5
30	141	2,64	156	2,68	139	2,67	2,66	142
60	147	2,75	160	2,75	142	2,73	2,74	146,5

TABLA XLVIII

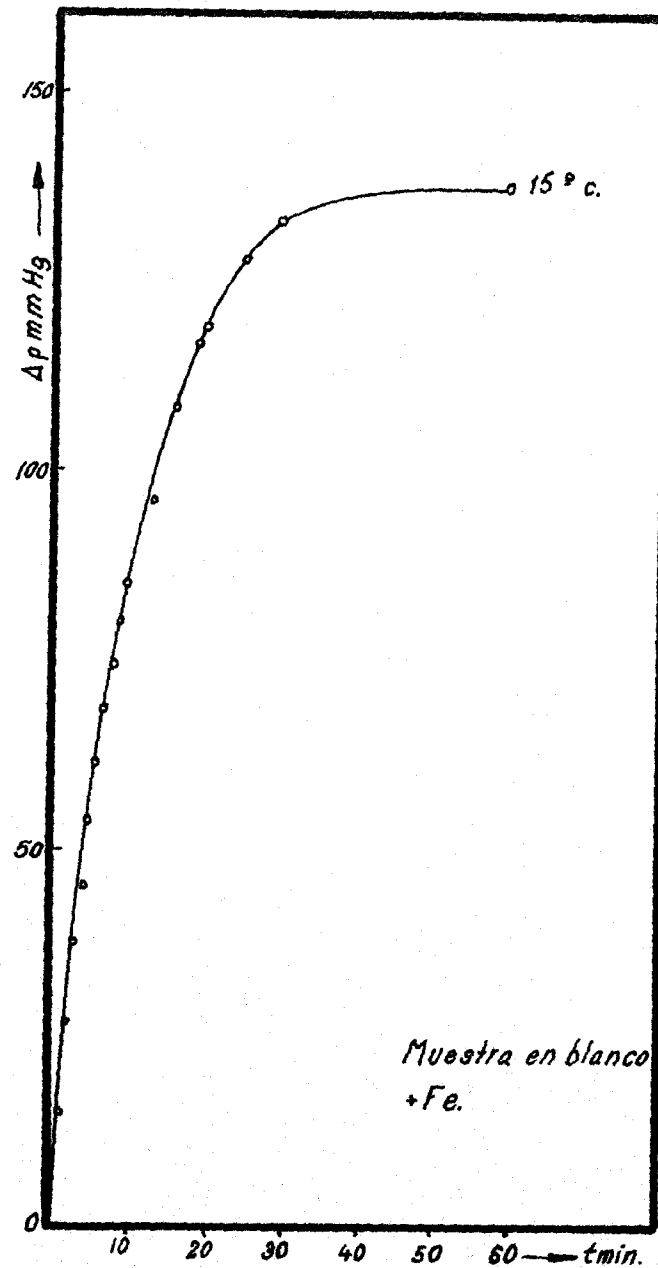
(Graf. 1)



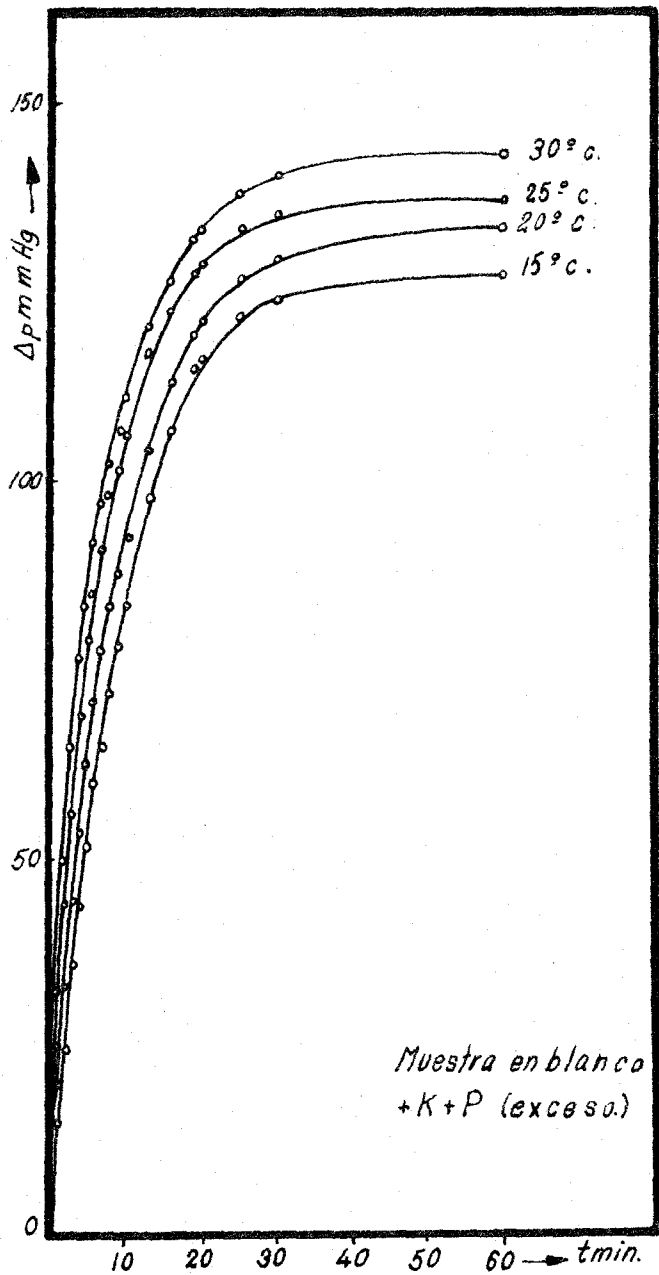
(Graf. 2)



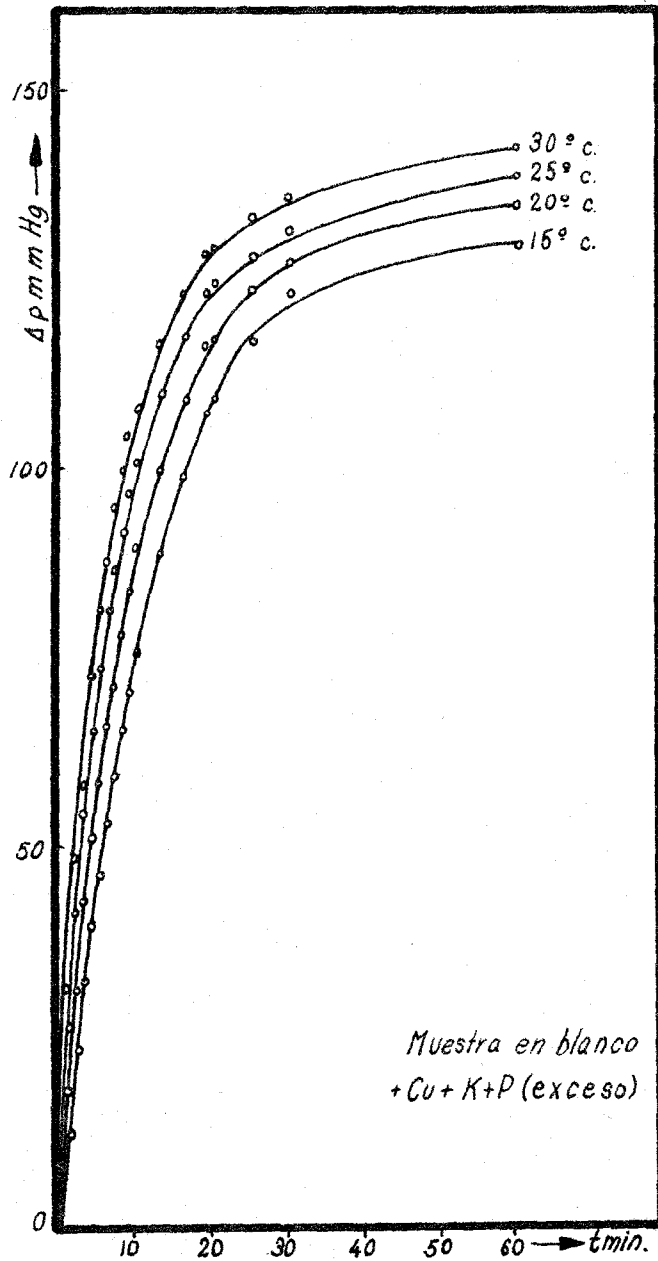
(Graf. 3)



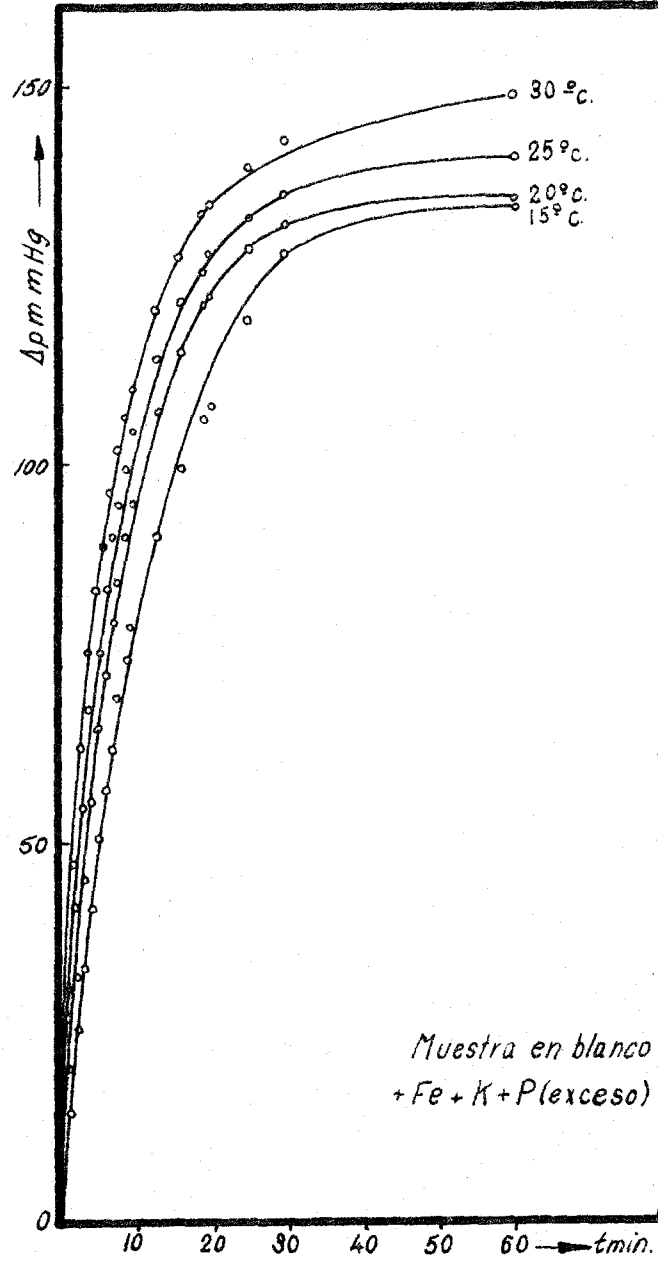
(Graf. 4)



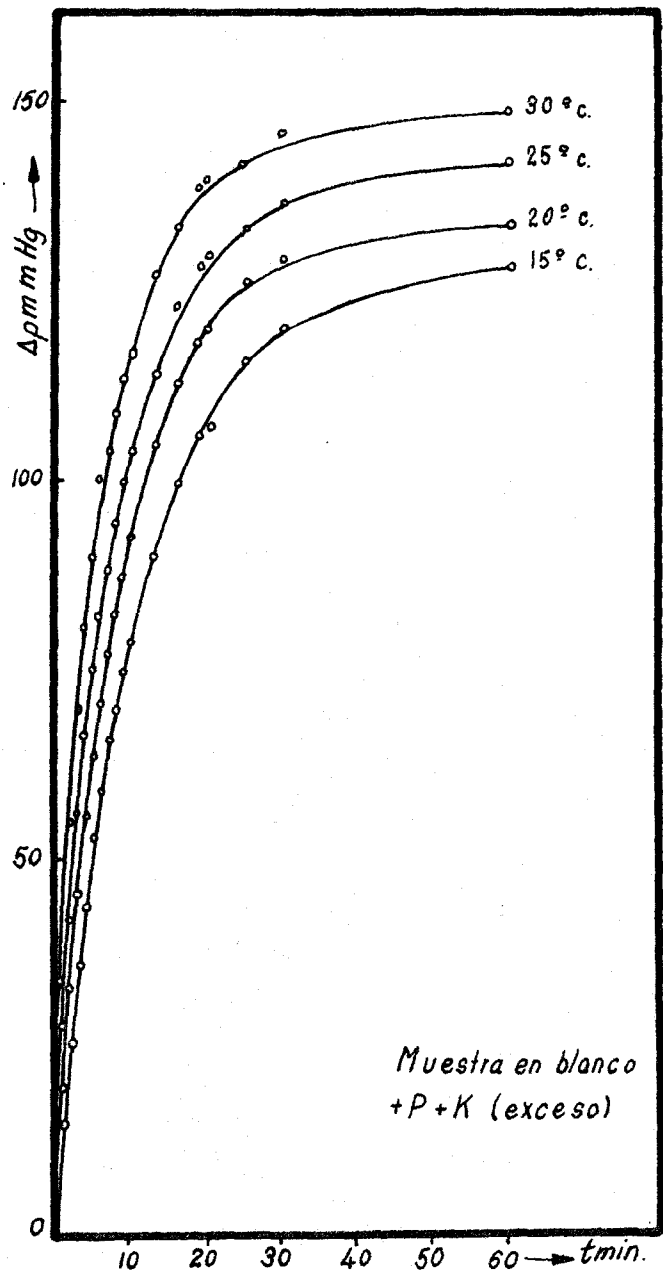
(Graf. 5)



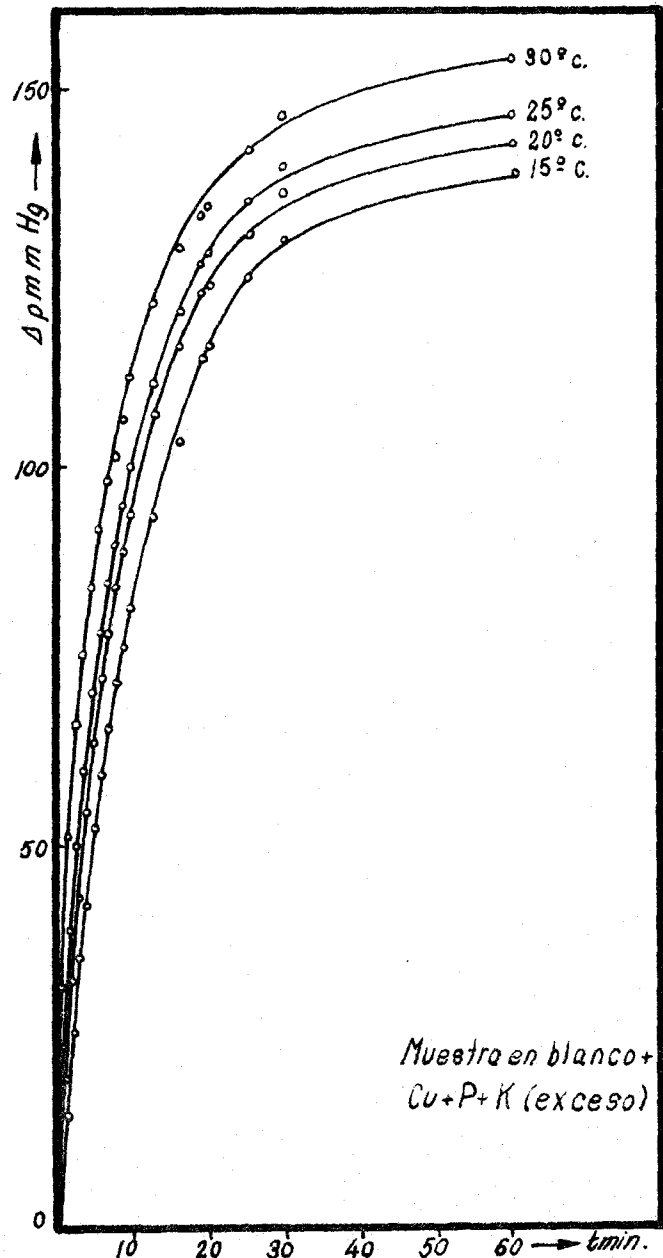
(Graf. 6)



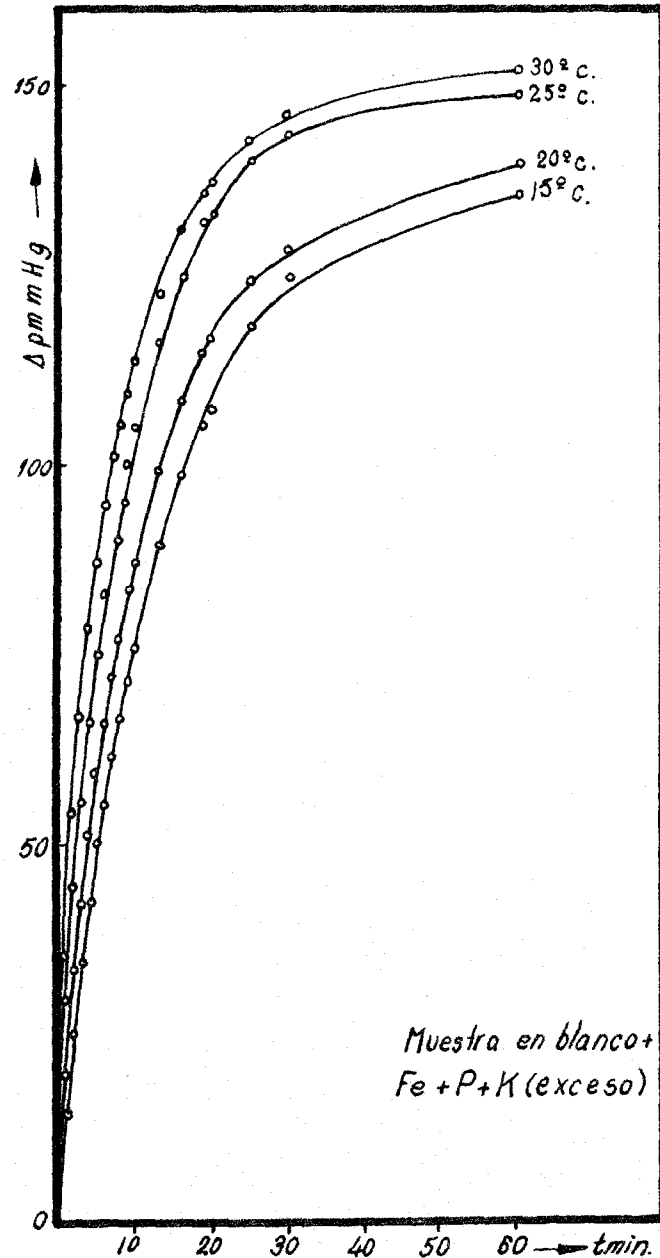
(Graf. 7)



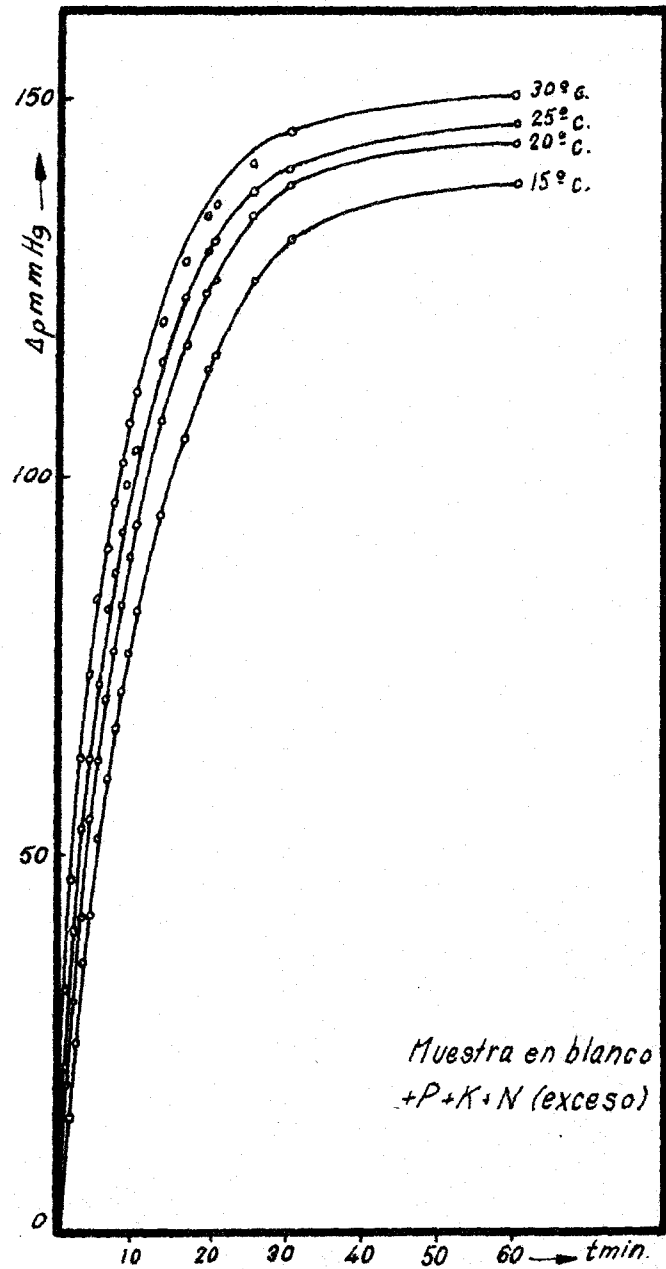
(Graf. 8)



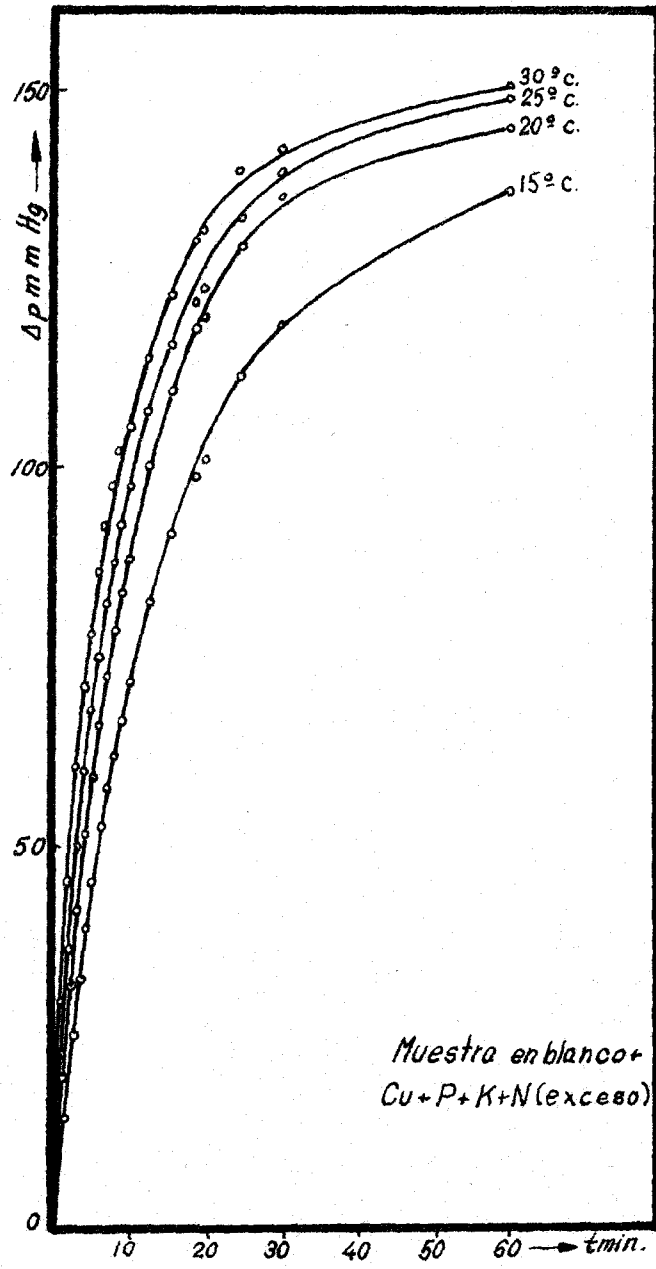
(Graf. 9)



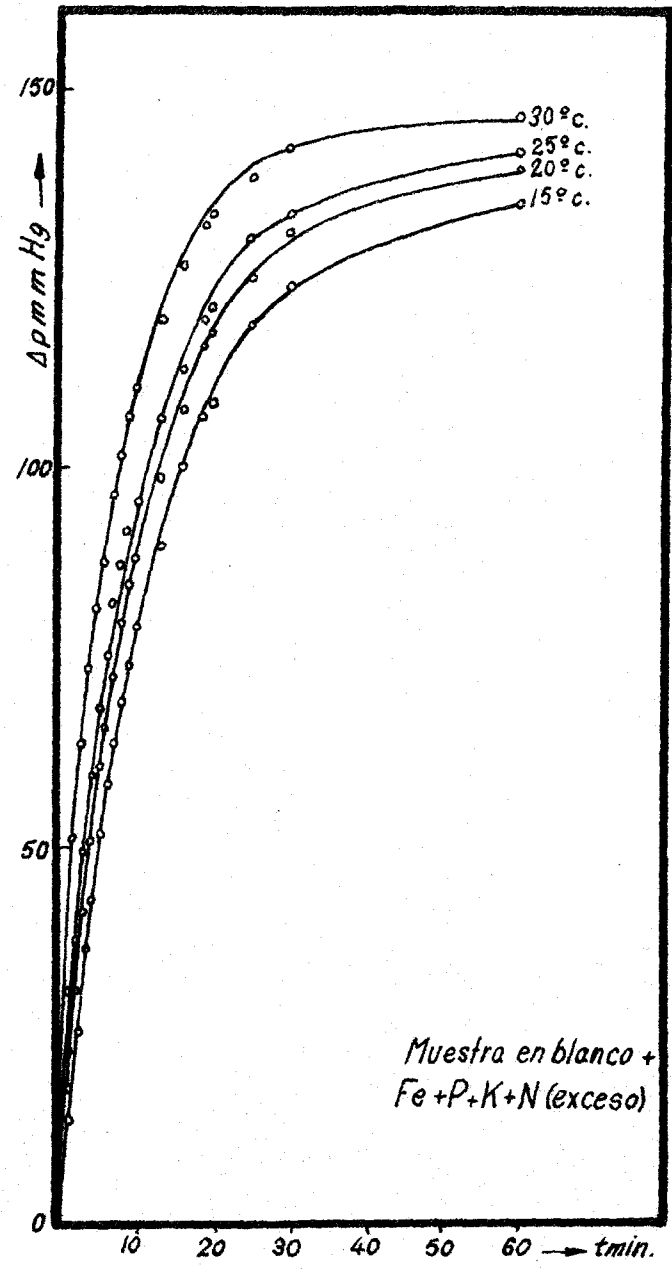
(Graf. 10)



(Graf. 11)



(Graf. 12)



III

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

VELOCIDAD DE REACCION

Es fácil definir exactamente la velocidad de una reacción cuando se conoce la ecuación estequiométrica de la misma que viene medida por la cantidad en gramos o moles, de uno de los constituyentes de la mezcla inicial que desaparece, o bien por la cantidad de uno de los productos finales que aparece, en un tiempo determinado.

Para medir la velocidad de una reacción se determina la composición de la mezcla reaccionante en función del tiempo por análisis químico y mucho más frecuente y elegantemente por medidas físicas.

Para las reacciones con desprendimiento gaseoso, como en nuestro caso, está muy extendido, por exacto y cómodo, el medir la presión total, a una temperatura constante, en milímetros de Hg, y el tiempo, en minutos o segundos, siendo solo indispensable que la reacción siga una ecuación estequiométrica invariable.

1º) El primer objetivo del estudio cinético-químico, es representar la velocidad de la reacción considerada por una fórmula matemática que exprese los resultados experimentales tan exactamente como sea posible, y para ello el dato más orientador es el llamado "orden de la reacción", que no solo se distingue netamente de la molecularidad, sino que se desdobra en dos órdenes diferentes que coexisten simultáneamente para la misma reacción, pero con una clara y distinta significación -- cada uno de ellos.

a) El orden en función del tiempo que representa cada experiencia considerada separadamente.

b) El orden en función de los datos iniciales u orden verdadero y no perturbado, que representa el conjunto de experiencias efectuadas a la misma temperatura y a concentraciones iniciales diferentes.

En el primero de los dos órdenes, se opera sobre un medio que no es puramente de sustancias iniciales o reaccionantes, sino que el medio es una mezcla de productos iniciales y finales, que altera e influye grandemente la velocidad tal como se define en cinética química.

El orden verdadero, sin embargo, opera sobre un medio puro, porque las velocidades en los instantes iniciales de la reacción sirven solo para extrapolar y purificar teóricamente aún más el medio, ya poco alterado en las fases iniciales, en la mayoría de los casos.

2º) Aunque para resolver los problemas planteados en cinética química, no hay ordenamientos estrictos, otro de los objetivos que se suelen perseguir es la determinación del calor de activación, simple o compuesto, según la reacción sea homogénea o heterogénea, y la entropía de activación del complejo intermedio activado.

3º) Otro tercer objetivo, muy importante y fundamental en la cinética química, y que ya hemos detallado en la parte teórica, es aclarar la influencia de la pared del recipiente donde tiene lugar la reacción, aunque el material de la pared sea inerte como vidrio, cuarzo o porcelana.

4º) Como ya hemos indicado antes (pag. 8), las reacciones gaseosas están compuestas de una parte homogénea y de una parte heterogénea, pudiendo suceder que estas partes no sean independientes y que la pared sea la causa de toda la reacción, como pasa en la mayoría de las descomposiciones térmicas.

Sin embargo, nosotros vamos a separar groseramente la reacción en la fase gaseosa y la reacción de superficie al variar la relación superficie-volumen con la presencia de bolitas de vidrio, preparadas convenientemente, como vamos a detallar a continuación.

ORDEN DE LA REACCION

a) Variación del orden de la reacción con la temperatura.-Fácilmente podemos observar una variación del orden en función de la temperatura, ya que basta comparar las curvas generalizadas de Nodding, calculadas para cada experiencia, con las curvas de control. Todas ellas se encuentran representadas en las gráficas 13 a 24.

b) Variación del orden con el tiempo.- Para poder ver la influencia que pueda ejercer el tiempo sobre el orden, hemos escogido concretamente:

Muestra en blanco + K + P (exceso)

Muestra en blanco + Cu + K + P (exceso)

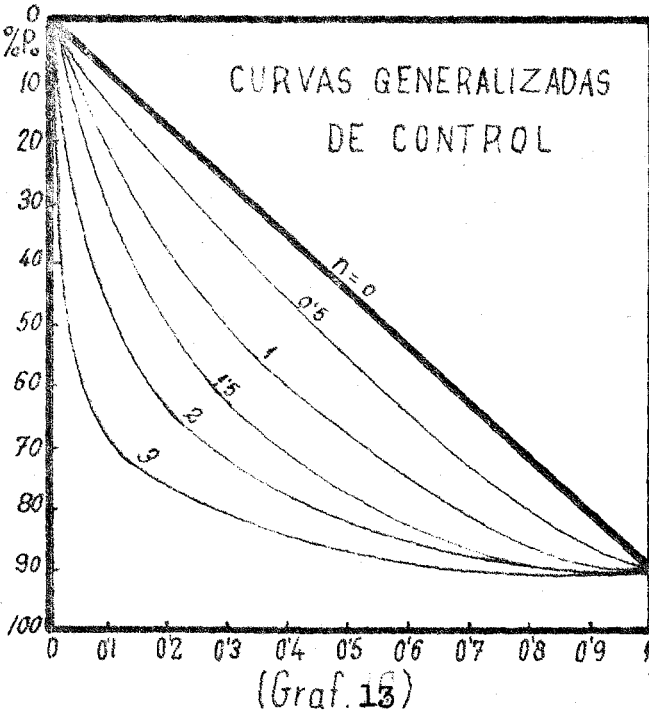
Muestra en blanco + Fe + K + P (exceso)

con las cuales es suficiente, ya que las restantes son completamente análogas.

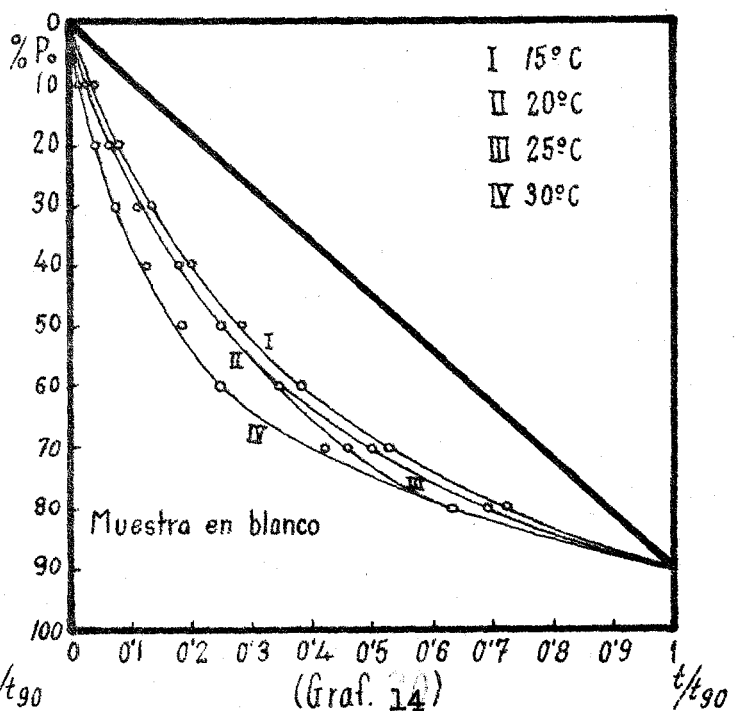
Para llevar a cabo este estudio, ha sido necesario calcular el valor de n , cuando ha transcurrido 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 % de la reacción, interpolando entre las dos curvas contiguas a la de la experiencia que se está estudiando.

Si representamos estos valores obtenidos de n en función del tiempo que fué necesario para que se llegase a ese 10, 20, y 80 % de la reacción, resulta, para todos los casos, que - existe una disminución del orden en el transcurso de la reacción, aunque a medida que la temperatura de la experiencia es más baja este decrecimiento es menor, apareciendo una meseta en la curva, mucho más pronunciada en las correspondientes a 15 °C que a 30 °C, pues incluso casi llega a desaparecer a esta última temperatura.

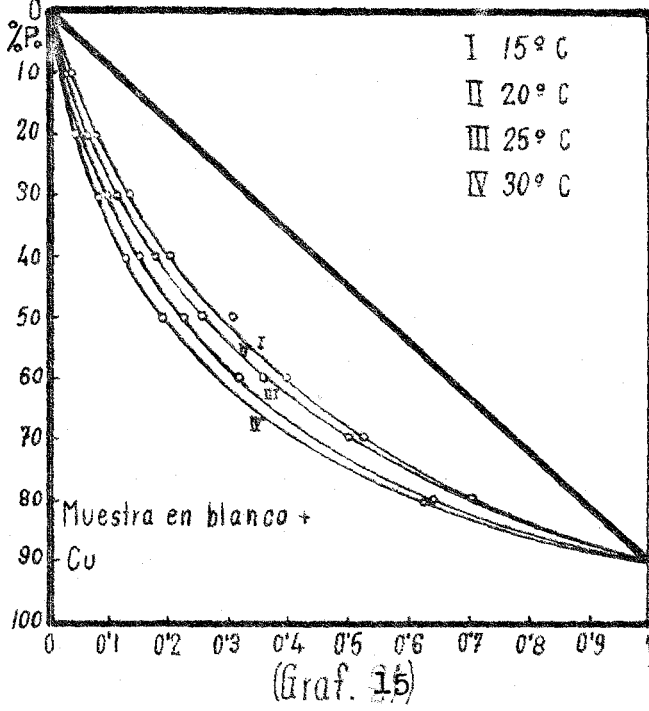
Estas curvas son las representadas en las gráficas 25 a 27, donde se aprecia perfectamente todo lo que acabamos de indicar.



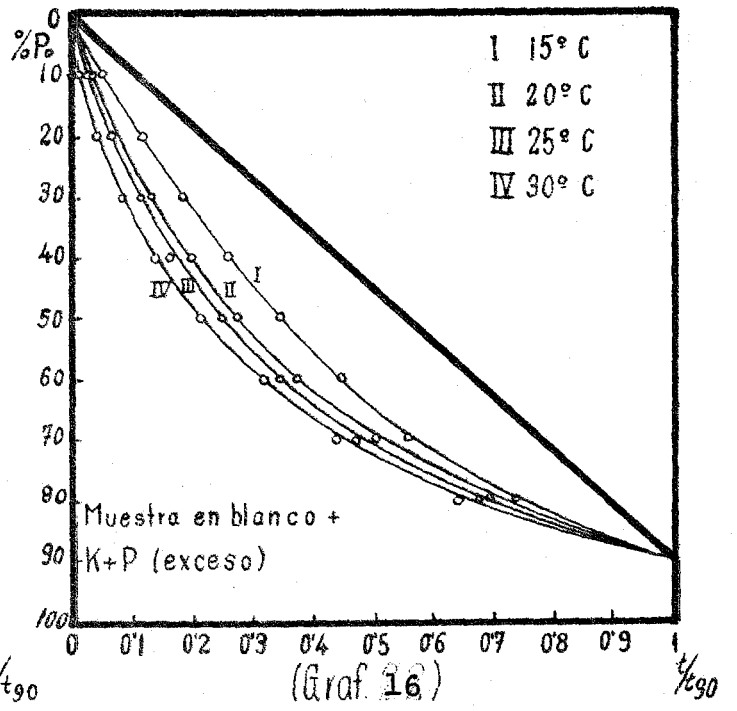
(Graf. 13)



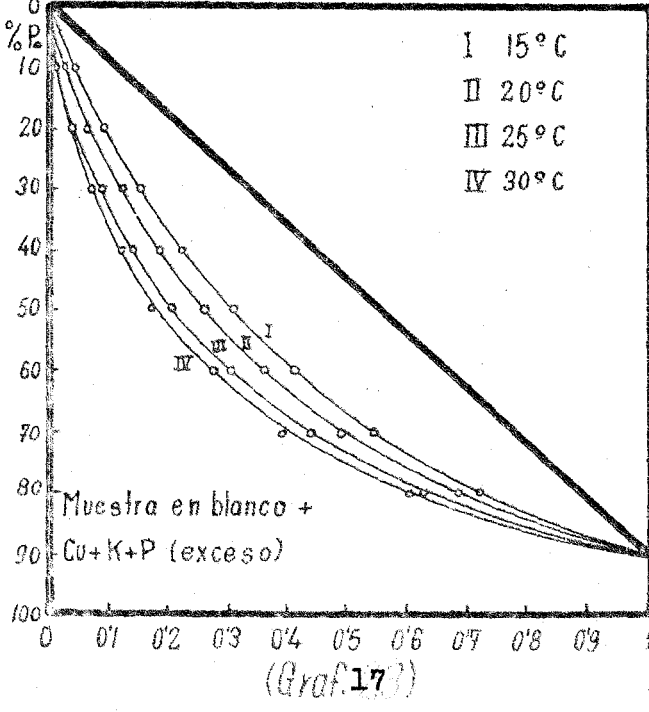
(Graf. 14)



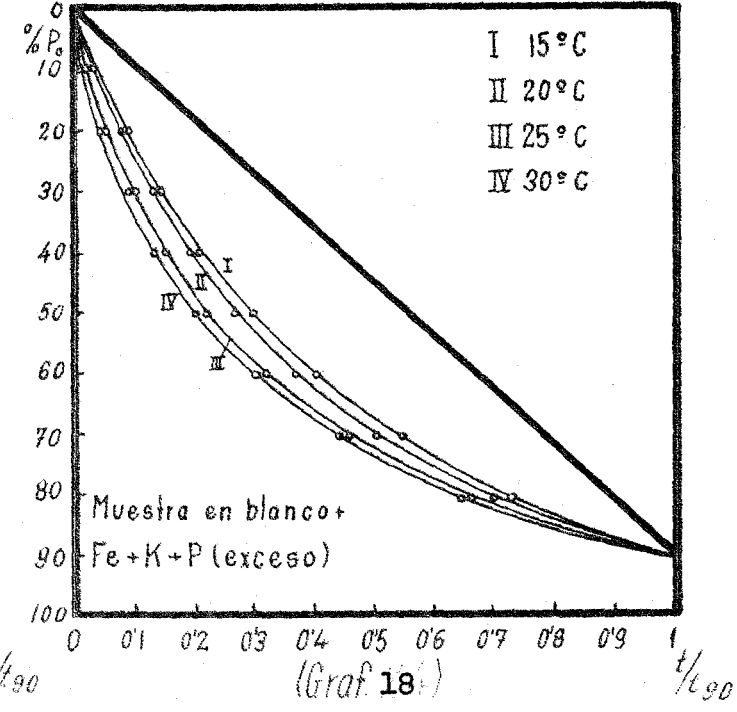
(Graf. 15)



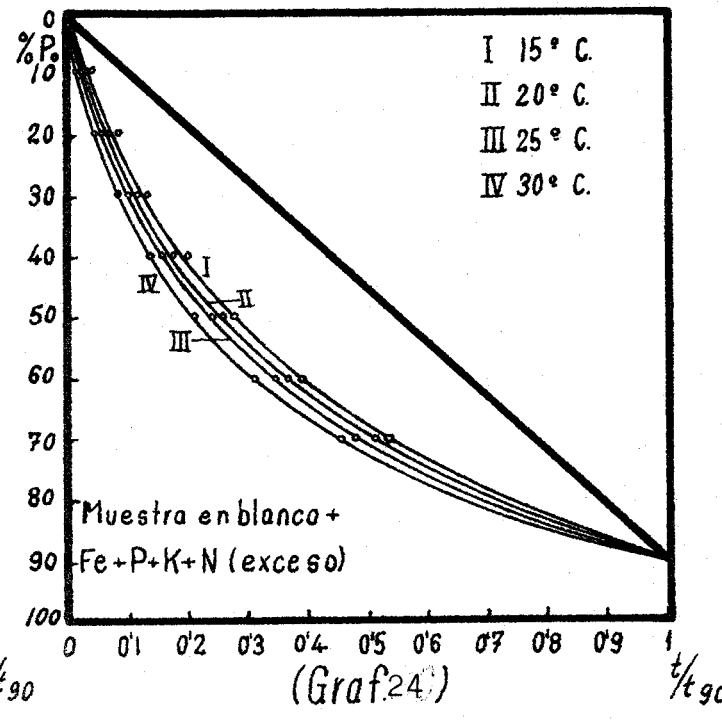
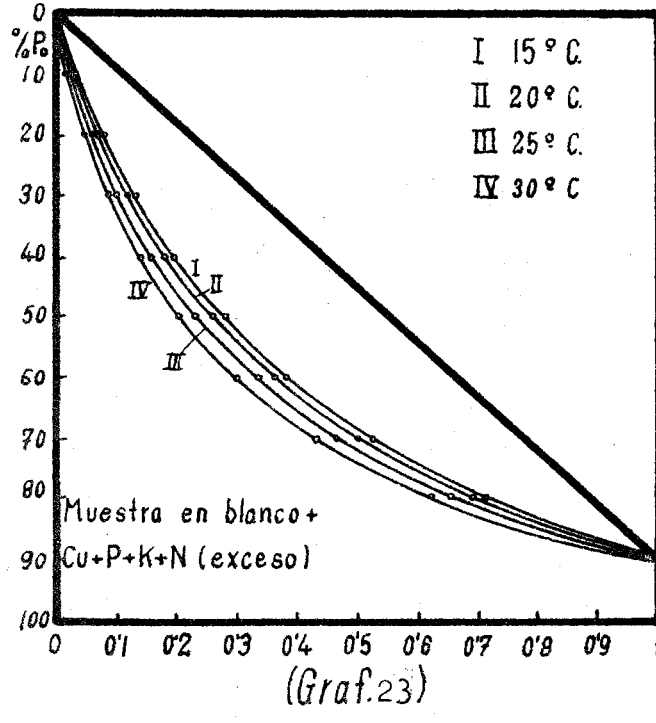
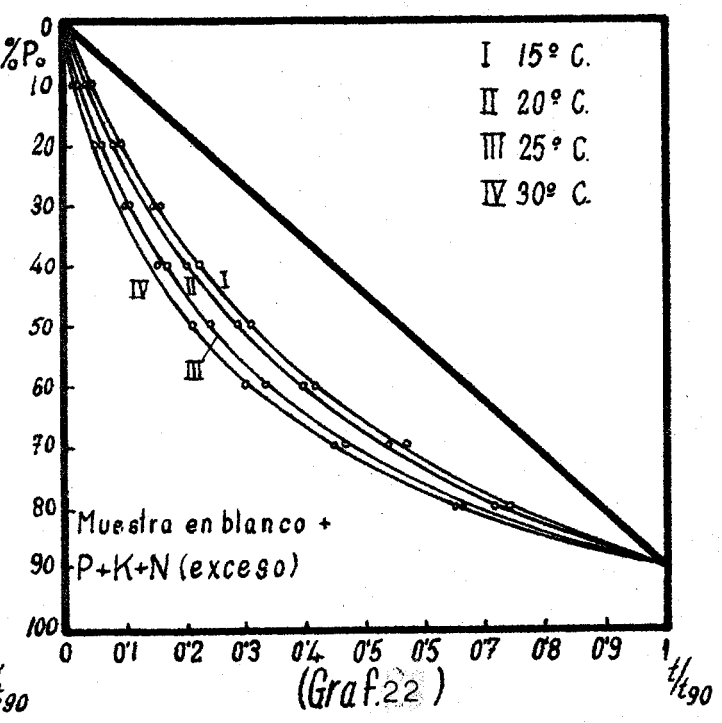
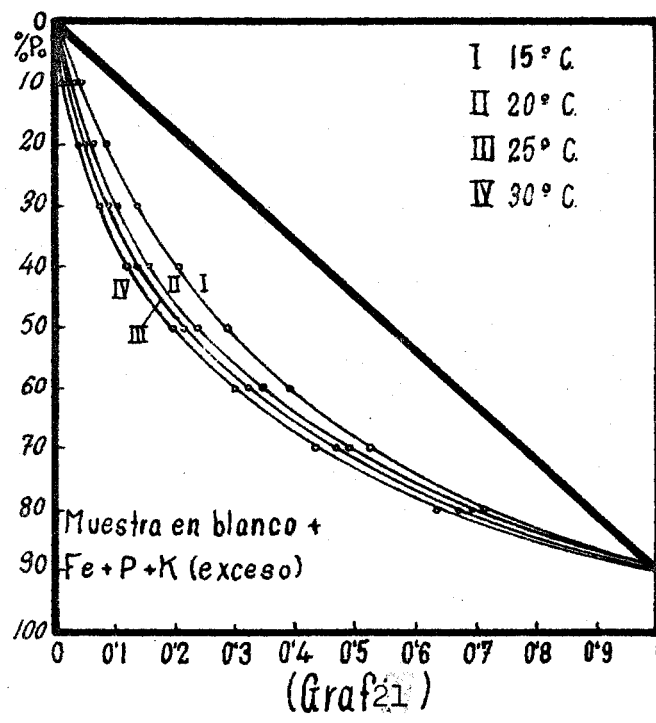
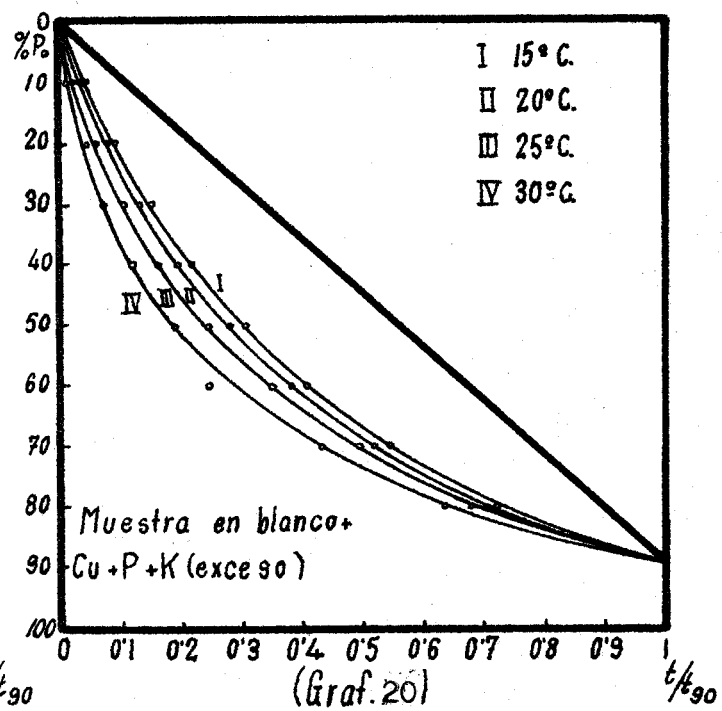
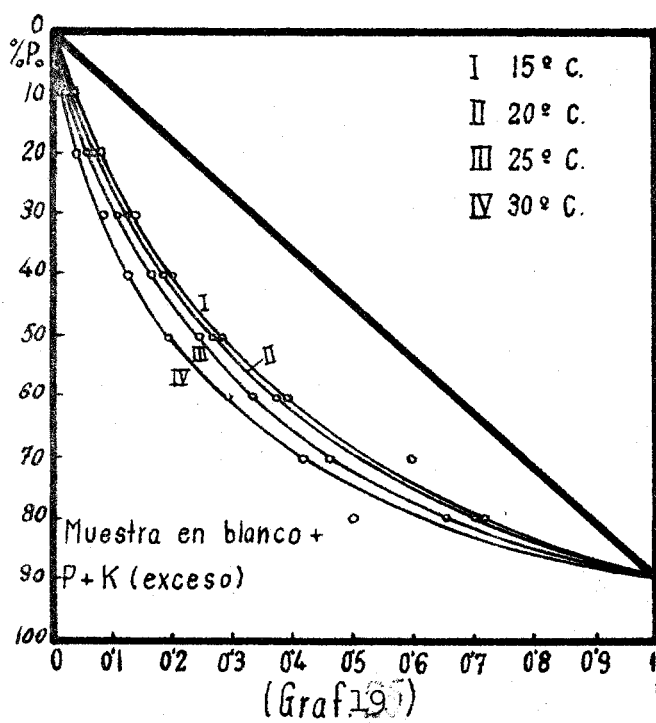
(Graf. 16)

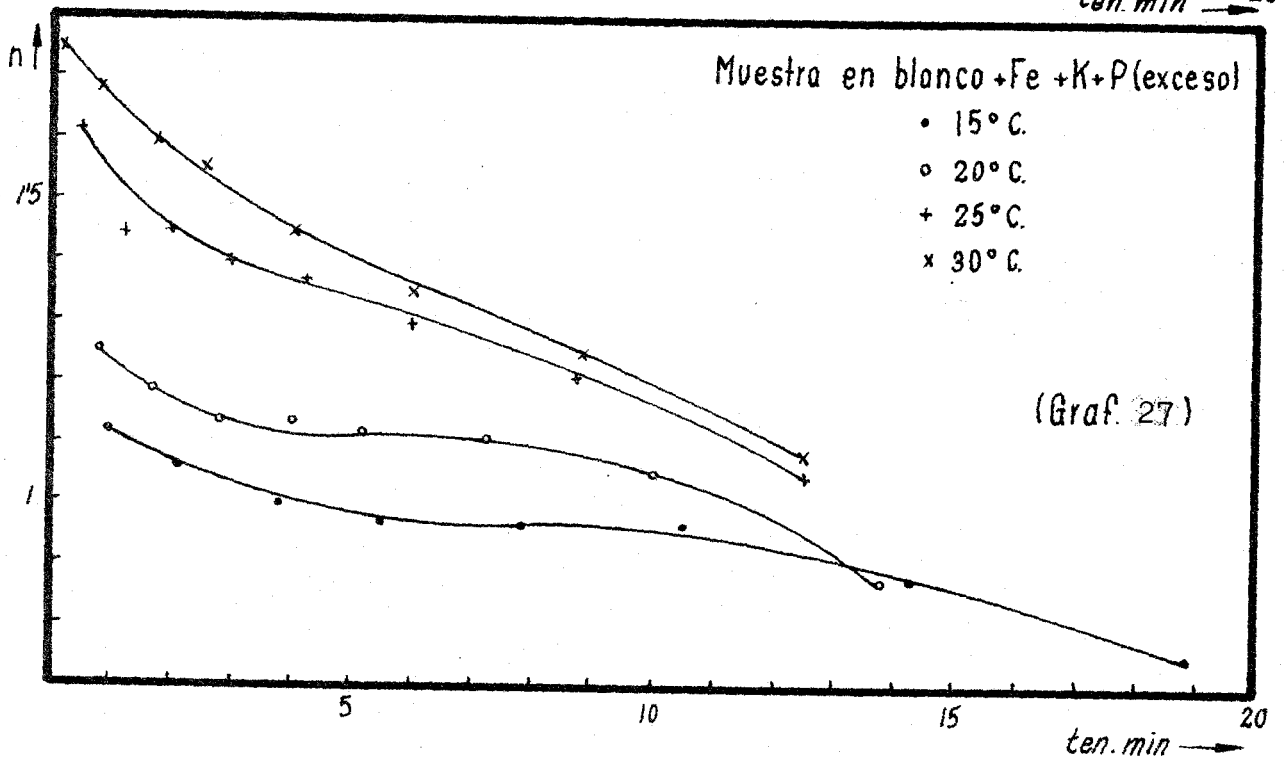
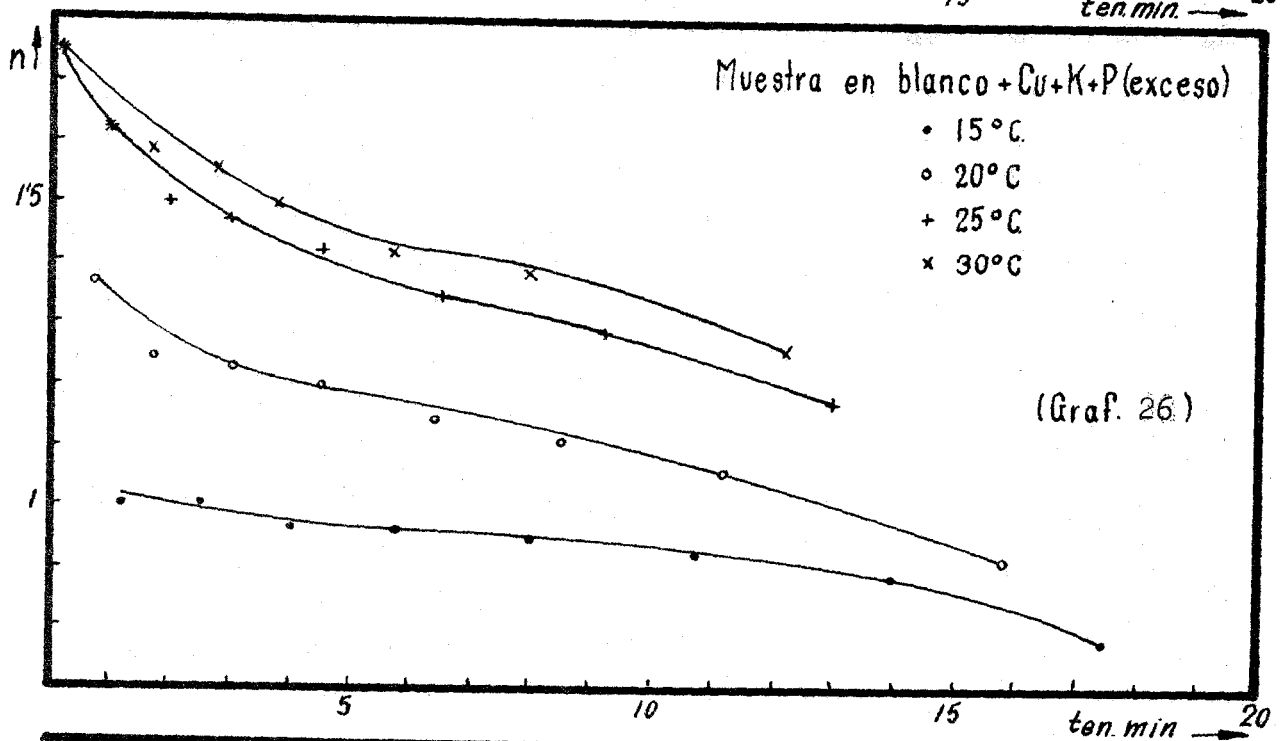
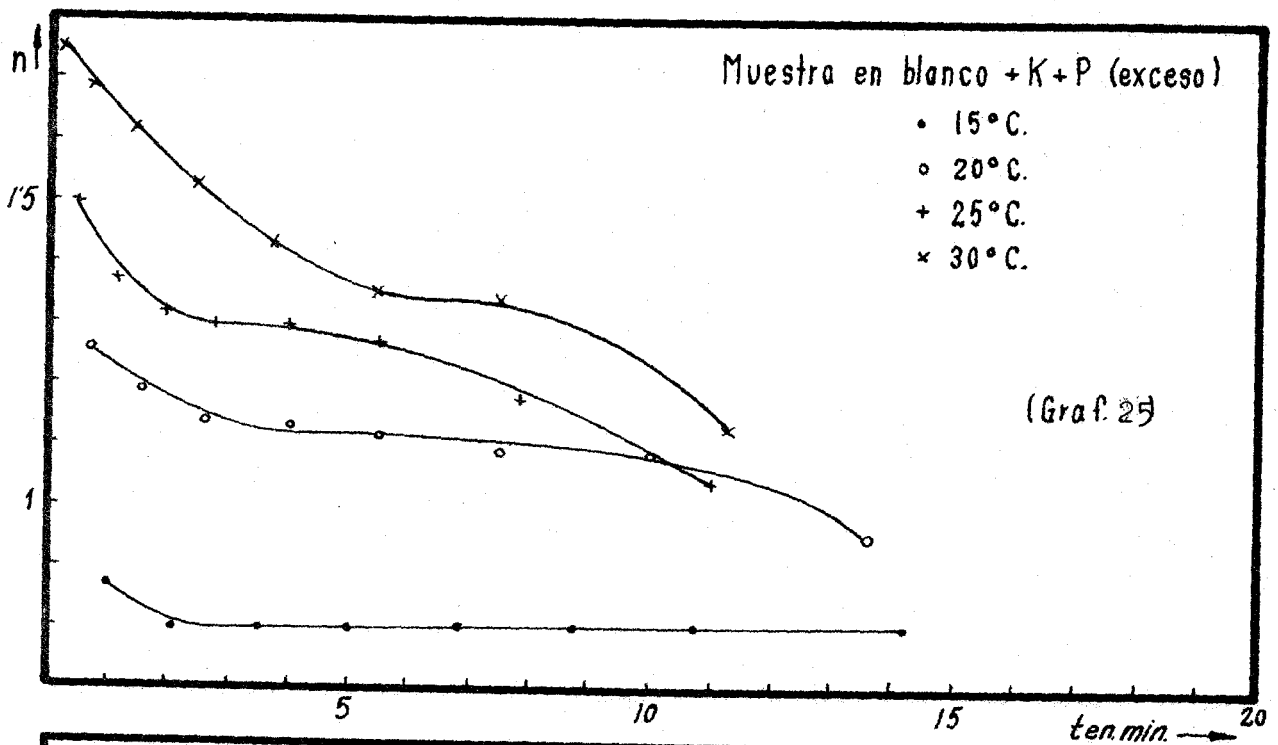


(Graf. 17)



(Graf. 18)





c) Orden a tiempo cero.- Según Letort, (48), la extensión del método diferencial de van't Hoff permite determinar dos órdenes, que son de gran utilidad para una misma reacción. Uno de ellos, el orden en "función del tiempo" ya se ha estudiado en el apartado anterior, y el orden en "función de las velocidades iniciales" u "orden cero o verdadero", se deduce para -- nuestro caso de varias experiencias a una misma temperatura pero a presiones iniciales diferentes. Este valor se llama -- "orden verdadero" porque las velocidades iniciales que permiten calcularlo son los únicos datos experimentales correspondientes a un medio puro.

Por tanto, para poder realizar este cálculo ha sido necesario montar un sistema de vacío en conexión con los manómetros Warburg. Ha consistido en una trompa de agua conectada a los dos ramales del manómetro, con el fin de que en ambos existiera la misma presión, que se media con un vacuómetro -- intercalado entre ambos dispositivos. Se realizaron estas experiencias con la Muestra en Blanco, a 25 y a 30 °C y a 400, -- 500 y 600 mmHg de presión inicial.

Los resultados medios obtenidos, que naturalmente están expresados en función del manómetro B-622 y del frasco X-309, están recopilados en las Tablas IV y V, con los cuales se han construido las curvas $\Delta P / \Delta t$, que están representadas en las gráficas 28 y 29.

MUESTRA EN BLANCO - TEMPERATURA: 25°C

Tiempo en minutos	$P_i = 600 \text{ mm}_{\text{Hg}}$	$P_i = 500 \text{ mm}_{\text{Hg}}$	$P_i = 400 \text{ mm}_{\text{Hg}}$
	ΔP	ΔP	ΔP
1	21	21	15.5
2	36	33	28
3	45	41	36
4	49	49	44
5	55	56	51,5
6	60,5	59	55,5
7	64,5	63	59
8	69	66	62
9	72	69	64
10	75	72	66
11	80	75	68
12	82	78	70
13	83,5	80	72
14	86	81	73
15	89	82	74
16	91	83	75
17	92	83,5	75
18	93	84	76
19	94	84,5	76
20	95	85	77

TABLA

IL

MUESTRA EN BLANCO - TEMPERATURA 30°C

Tiempo en minutos	$P_i = 600 \text{ mmHg}$	$P_i = 500 \text{ mmHg}$	$P_i = 400 \text{ mmHg}$
	ΔP	ΔP	ΔP
1	28	15,5	19
2	38	32	26
3	48	42,5	32
4	56	50,5	38
5	61,5	55	41
6	65	58	43
7	69	61	45
8	73	64	47
9	75,5	66	49
10	78	68	51
11	81	70	53
12	83,5	71,5	55
13	84,5	72	55,5
14	86	74	56
15	87	75	57
16	88	76	57,5
17	89	77	58
18	90	78	59
19	91	79	59
20	92	80	60

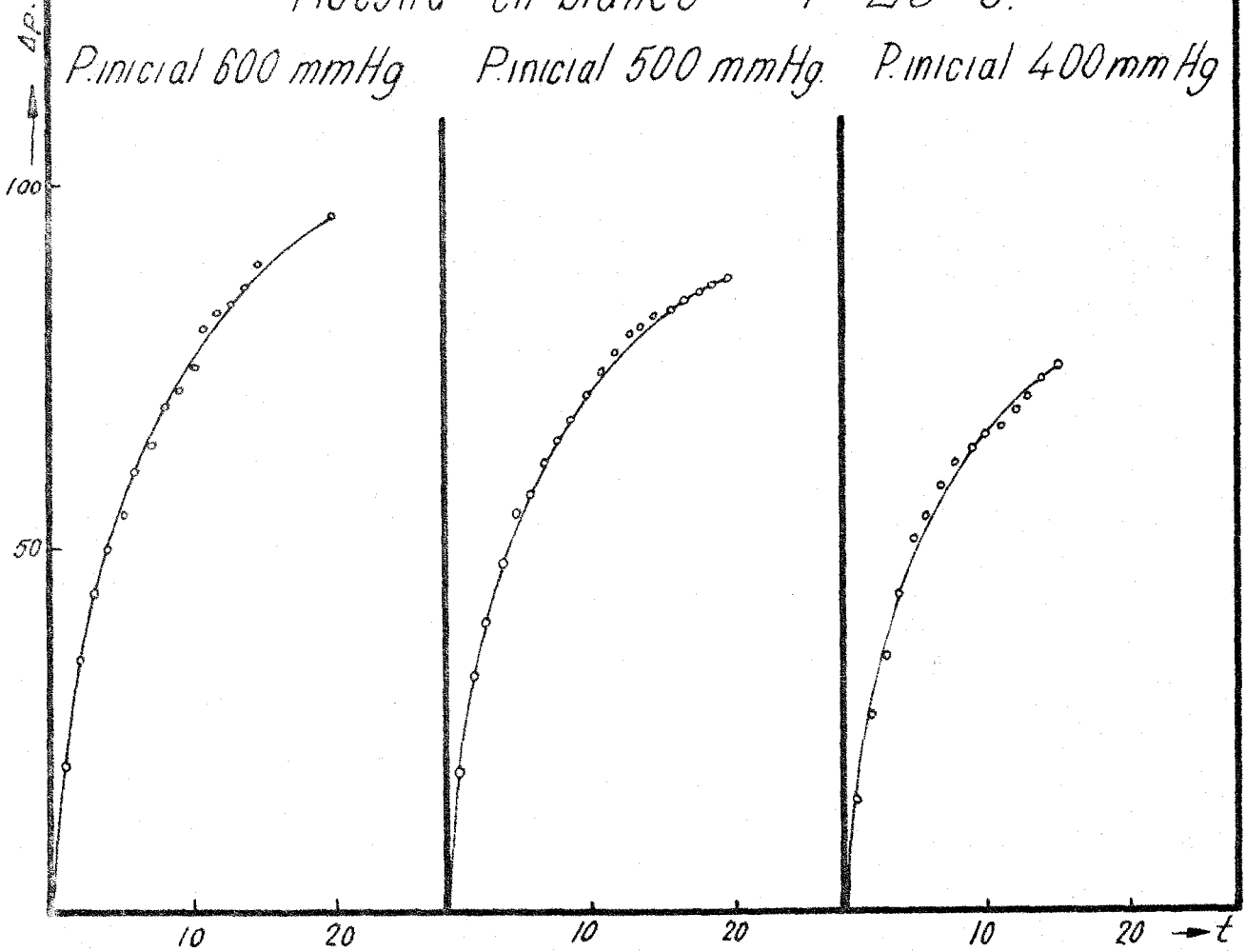
TABLA L.

Muestra en blanco $T = 25^{\circ}\text{C}$.

P.inicial 600 mmHg

P.inicial 500 mmHg

P.inicial 400 mmHg



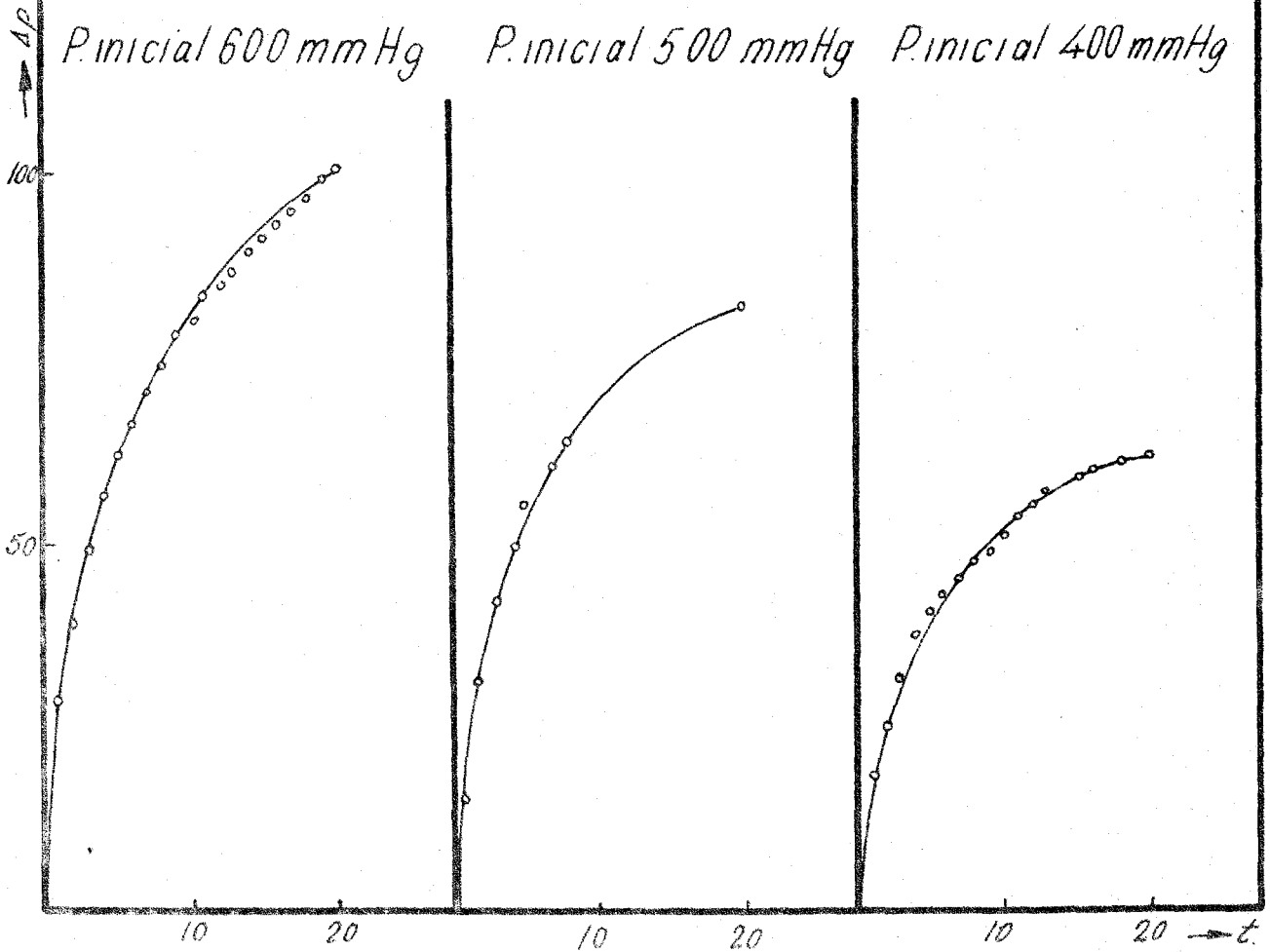
(Graf. 28)

Muestra en blanco $T = 30^{\circ}\text{C}$

P.inicial 600 mmHg

P.inicial 500 mmHg

P.inicial 400 mmHg



Para calcular las velocidades iniciales, seguimos el mismo método gráfico ya explicado, es decir, trazar las tangentes a las curvas $\Delta P/\Delta t$ correspondientes en el punto cero y ver el valor de la pendiente.

Los valores encontrados están en las Tablas LI y

LII

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

P. inicial en mm _{Hg}	v_0 en mm _{Hg} /min
764	34.5
600	26
500	20
400	14

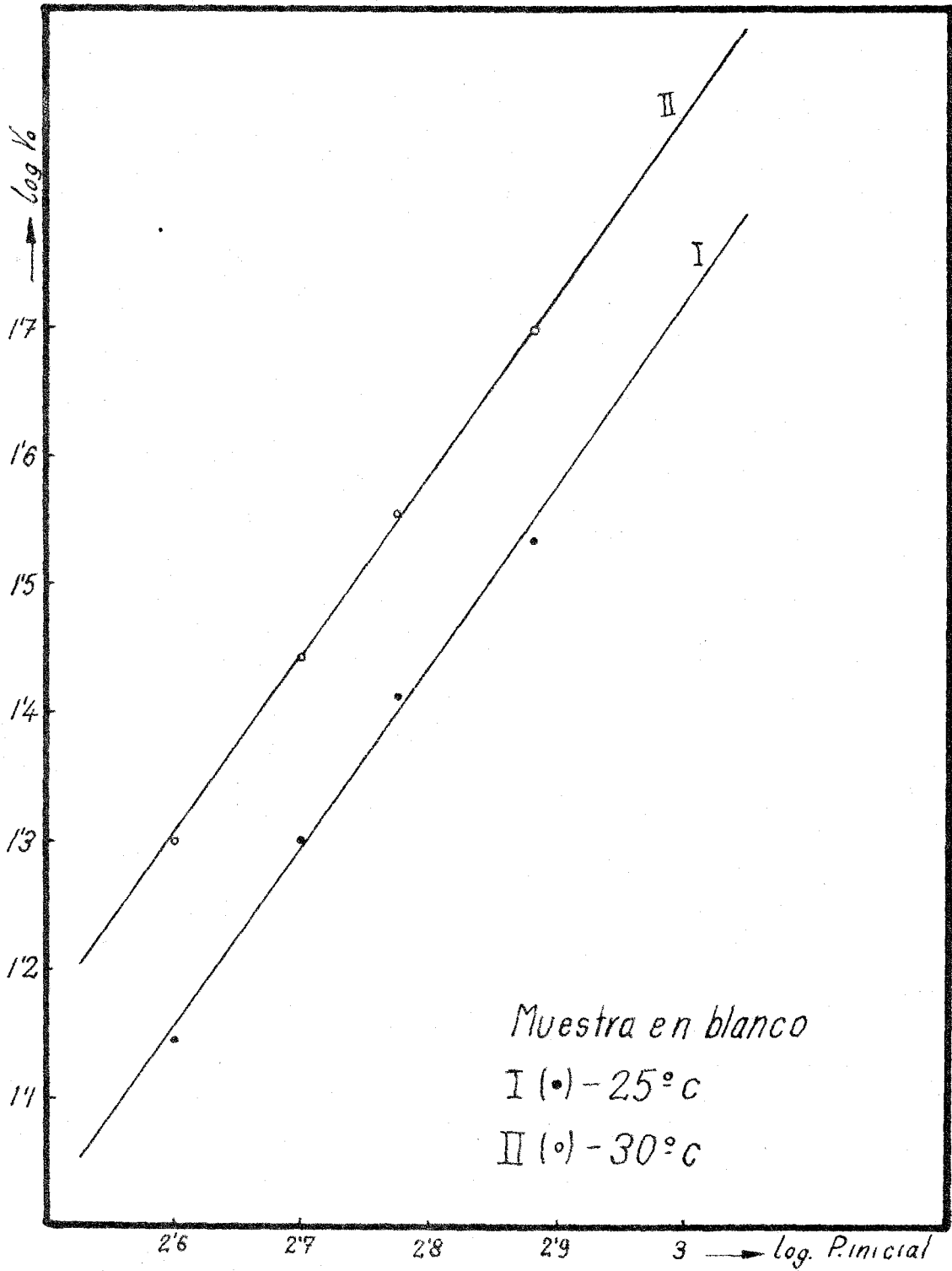
TABLA LI

$$T = 30^{\circ}\text{C}$$

P. inicial en mm _{Hg}	v_0 en mm _{Hg} /min
765	50
600	36
500	28
400	20

TABLA LII

Por último, se representa el $\log v_0$ frente al $\log P$ inicial. Se obtiene una recta, como se ve en la gráfica 36, y su pendiente es precisamente el valor del orden en el tiempo cero, es decir, n_0 , que en este caso particular que estamos estudiando alcanza un valor de $n_0 = 1.4$.



(Graf. 30)

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

a) Energía de activación.-

En cualquier proceso químico en que unas sustancias reaccionan para originar uno o varios productos finales, puede admitirse que el tránsito del estado inicial al final tiene lugar a través de un estado intermedio, al que se le llama del complejo activado, - caracterizado por una determinada energía.

Consideremos que la formación del complejo activado requiere una energía superior, E, a las que tienen los cuerpos reaccionantes; por tanto, para que el proceso tenga lugar es necesario comunicar a los cuerpos reaccionantes una energía tal que les permita sobrepasar la barrera energética que representa la formación de ese estado intermedio. A ese valor de energía se le denomina, energía de activación.

Puede determinarse una vez realizadas medidas de velocidad de reacción a dos o más temperaturas. En efecto:

Aplicando la fórmula de Arrhenius: $k = Ae^{-E/RT}$, a dos temperaturas distintas, se tendrá:

$$k_1 = Ae^{-E/RT_1} \quad \ln k_1 = -\frac{E}{RT_1} + \text{const.} \quad (1)$$

$$k_2 = Ae^{-E/RT_2} \quad \ln k_2 = -\frac{E}{RT_2} + \text{const.}, \text{const.} = \ln k_2 + \frac{E}{RT_2}$$

Sustituyendo este valor de la constante en la expresión (1) se tiene:

$$\ln k_1 = -\frac{E}{RT_1} + \frac{E}{RT_2} + \ln k_2, \quad \ln k_2 - \ln k_1 = E \left(\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = E \frac{R(T_2 - T_1)}{RT_1 RT_2} = E \frac{T_2 - T_1}{RT_1 T_2},$$

$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$
--

La energía de activación tiene una significación física determinada, ligada a la reactividad de las moléculas reaccionantes. Así, a las reacciones entre iones o radicales que son instantáneas, suele corresponderle una energía de activación muy pequeña, próxima a cero; - energías de activación un poco mayores, entre 0 y 5.000 calorías, tienen las reacciones entre moléculas y radicales o entre moléculas y radicales o entre moléculas muy activas, como las reacciones entre hidrocarburos no saturados y halógenos, o entre cloruros de ácido y agua, - etc.

Pasando por reacciones orgánicas corrientes, entre moléculas - relativamente estables a la temperatura ambiente, donde las energías - de activación suelen oscilar entre 10.000 y 25.000 calorías, se llega a reacciones más lentas entre moléculas muy estables y complejas que - necesitan una energía de activación próxima a las 40.000 calorías.

b) Entropía de activación.-

El conocimiento que se tiene acerca de la naturaleza del estado de transición es bastante imperfecto, no obstante, pueden deducirse conclusiones a la vista de los valores obtenidos para la entropía de - activación.

En la teoría del estado de transición, la velocidad de reacción viene regida por dos factores: uno, la concentración del complejo activado y otro, la velocidad con que éste se rompe, que a su vez dependerá de la frecuencia de la vibración capaz de causar la ruptura de las moléculas.

Ahora bien, esta frecuencia ha de ser baja puesto que el complejo activado es **inestable al ser sus enlaces débiles**. La energía media por grado de libertad de vibración será del orden de KT .

La frecuencia de la vibración capaz de causar la ruptura del - complejo, podrá determinarse por aplicación de la relación de Planck: $e = h \cdot \nu$.

$$h \cdot \nu = k \cdot T \qquad \nu = \frac{kT}{h}$$

De acuerdo con lo dicho anteriormente, la velocidad de reacción:

$$k_1 = \nu [AB] = \frac{kT}{h} K^{\ddagger} [AB]$$

Por termodinámica se conoce la relación entre la constante de equilibrio y la energía libre, que aplicada a la formación del complejo activado:

$$[\Delta F_0]^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger} \quad K^{\ddagger} = e^{-[\Delta F_0]^{\ddagger}/RT}$$

Por otra parte

$$[\Delta F_0]^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \quad K^{\ddagger} = e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}$$

Sustituyendo este valor en la expresión que nos da la velocidad de reacción:

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}$$

Por tanto:

$$\Delta S = 2.303 \log \frac{k_1 h}{k T} + \frac{\Delta H}{T}$$

El factor exponencial contiene ΔH en vez de ΔU y como $H = U + pV$, $dH = dU + pdV$; en los sistemas líquidos la diferencia ha de ser muy pequeña y por tanto despreciable, mientras que en los gaseosos, aunque pequeña, hay necesidad de calcularla a partir de nRT .

Una reacción que transcurre en fase gaseosa puede admitirse que hay en principio una formación de radicales, que se unen a otros para originar el estado de transición, que luego al destruirse originará los productos finales.

Al ocurrir la reagrupación es lógico pensar que disminuirán los grados de libertad de los radicales y aumentará los del complejo activado; por tanto la entropía de dicho complejo será inferior a la que poseían los radicales iniciales. Esto está de acuerdo con el hecho de que en la reacción se produce disminución del número de moléculas, y debe aparecer un valor negativo de ΔS .

CONSTANTES DE VELOCIDAD OBTENIDAS

Se ha determinado por aplicación de la fórmula cinética:

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

n= orden de reacción

t= tiempo en segundos

a-x= sustancia que queda por reaccionar

Muestra en Blanco + K + P (exceso)

<u>n</u>	<u>t</u>	<u>a</u>	<u>x</u>	<u>(a-x)</u>	<u>(a-x)ⁿ⁻¹</u>	<u>aⁿ⁻¹</u>	<u>k</u>
0,8	120	127	24,5	102,5	0,396	0,380	4,4·10 ⁻³
0,8	300	127	51,5	75,5	0,422	0,380	4,3·10 ⁻³ T=15°C
0,8	480	127	71,0	56,0	0,447	0,380	4,9·10 ⁻³
1,18	120	133,5	32,0	101,5	2,295	2,41	9,6·10 ⁻⁴
1,12	300	133,5	61,5	72,0	1,670	1,80	1,2·10 ⁻³ T=20°C
1,10	480	133,5	82,5	51,0	1,485	1,63	1,2·10 ⁻³
1,33	120	136,5	43,0	93,5	4,47	5,06	2,6·10 ⁻³
1,27	300	136,5	78,0	58,5	3,00	3,77	8,3·10 ⁻⁴ T=25°C
1,20	480	136,5	96,5	40,0	2,10	2,67	1,0·10 ⁻³
1,57	120	143	49,0	94,0	13,35	16,95	2,3·10 ⁻⁴
1,46	300	143	82,0	61,0	6,63	9,80	3,5·10 ⁻⁴ T=30°C
1,33	480	143	101,5	41,5	3,41	5,14	6,2·10 ⁻⁴

Muestra en Blanco + Cu + K + P (exceso)

<u>n</u>	<u>t</u>	<u>a</u>	<u>x</u>	<u>(a-x)</u>	<u>(a-x)ⁿ⁻¹</u>	<u>aⁿ⁻¹</u>	<u>k</u>
1,00	120	131	23,0	108	1,000	1,000	
0,97	300	131	46,0	85	0,875	0,864	1,6·10 ⁻³ T=15°C
0,96	480	131	65,0	66	0,846	0,823	1,8·10 ⁻³
1,35	120	135,5	30,5	105,0	5,10	5,70	4,9·10 ⁻⁴
1,17	300	135,5	58,0	77,5	1,35	2,30	5,9·10 ⁻³ T=20°C
1,15	480	135,5	77,5	58,0	1,84	2,09	9,0·10 ⁻⁴
1,50	120	138,5	40,0	98,5	9,92	12,76	3,7·10 ⁻³
1,41	300	138,5	73,0	65,5	5,55	7,55	3,9·10 ⁻⁴ T=25°C
1,32	480	138,5	91,0	47,5	3,44	4,84	5,4·10 ⁻⁴
1,58	120	141,5	47,0	94,5	1,39	18,50	9,4·10 ⁻³
1,45	300	141,5	80,0	61,5	6,38	9,29	3,6·10 ⁻⁴ T=30°C
1,39	480	141,5	98,5	43,0	4,33	6,90	4,6·10 ⁻⁴

Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)

<u>n</u>	<u>t</u>	<u>a</u>	<u>x</u>	<u>(a-x)</u>	<u>(a-x)ⁿ⁻¹</u>	<u>aⁿ⁻¹</u>	<u>k</u>
1,07	120	135,0	26,0	109,0	1,38	1,41	1,3·10 ⁻³
0,98	300	135,0	51,0	84,0	0,91	0,90	1,8·10 ⁻³ T=15°C
0,97	480	135,0	70,0	65,0	0,88	0,86	1,7·10 ⁻³
1,17	120	135,5	35,5	102,0	2,19	2,30	1,0·10 ⁻³
1,13	300	135,5	65,0	70,5	1,74	1,89	1,1·10 ⁻³ T=20°C
1,10	480	135,5	85,0	40,5	1,44	1,63	1,6·10 ⁻³
1,45	120	140,5	42,0	98,5	7,89	9,25	3,4·10 ⁻⁴
1,34	300	140,5	76,5	64,0	4,11	5,37	5,5·10 ⁻⁴ T=25°C
1,24	480	140,5	95,5	45,0	2,49	3,27	8,3·10 ⁻⁴
1,63	120	148,0	46,5	101,5	18,36	23,28	1,5·10 ⁻⁴
1,40	300	148,0	83,0	65,0	5,31	7,38	4,4·10 ⁻⁴ T=30°C
1,27	480	148,0	101,5	46,5	2,82	3,85	7,3·10 ⁻⁴

Si se considera que la reacción es de orden uno, las constantes de velocidad se determinan mediante la fórmula:

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Si se hace $a-x = 2a/3$, $a/a-x = 3/2$, por lo que la expresión anterior queda de la forma:

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{3}{2} = \frac{2.303}{t} \log 1.5 = \frac{2.303}{t} \cdot 0.1761 = \frac{0.4455}{t}$$

$$k = \frac{0.4455}{t}$$

Muestra en Blanco + K + P (exceso)

	a	$x = \frac{1}{3} a$	t	$k = \frac{0.4455}{t}$
15°C	127,6	42,33	231	$1,75 \cdot 10^{-3}$
20°C	133,5	44,50	184	$2,10 \cdot 10^{-3}$
25°C	136,5	45,50	127	$3,18 \cdot 10^{-3}$
30°C	143,0	47,66	115	$3,60 \cdot 10^{-3}$

Muestra en Blanco + Cu + K + P (exceso)

	a	$x = \frac{1}{3} a$	t	$k = \frac{0.4455}{t}$
15°C	131,0	43,6	279	$1,45 \cdot 10^{-3}$
20°C	135,5	45,2	197	$2,05 \cdot 10^{-3}$
25°C	138,5	46,2	146	$2,76 \cdot 10^{-3}$
30°C	141,5	47,2	120	$3,37 \cdot 10^{-3}$

Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)

	a	$x = \frac{1}{3} a$	t	$k = \frac{0.4455}{t}$
15°C	135,0	45,0	260	$1,71 \cdot 10^{-3}$
20°C	135,5	45,2	174	$2,56 \cdot 10^{-3}$
25°C	140,5	46,8	142	$3,13 \cdot 10^{-3}$
30°C	148,0	49,3	130	$3,40 \cdot 10^{-3}$

ENERGIAS DE ACTIVACION OBTENIDAS

A partir de los valores de las constantes de reacción obtenidos por los dos caminos anteriormente estudiados, se ha determinado la energía de activación del proceso.

En la tabla siguiente los primeros valores corresponden a las E obtenidas considerando el orden exacto de la reacción, (para k se toma el valor medio a cada temperatura) y en la segunda con la aproximación de que sea uno el orden para todos los procesos.

Muestra en Blanco + K + P (exceso)

15°C	-44,681 Kcal.	6,111 Kcal.
20°C	9,359 Kcal.	14,307 Kcal.
25°C	-46,724 Kcal.	4,388 Kcal.
30°C		

Muestra en Blanco + Cu + K + P (exceso)

15°C	11,765 Kcal.	3,800 Kcal.
20°C	-15,874 Kcal.	10,159 Kcal.
25°C	28,295 Kcal.	7,140 Kcal.
30°C		

Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)

15°C	8,852 Kcal.	12,923 Kcal.
20°C	-26,728 Kcal.	6,905 Kcal.
25°C	- 9,330 Kcal.	2,760 Kcal.
30°C		

ENTROPIAS DE ACTIVACION OBTENIDAS

Hemos partido de la expresión:

$$\Delta S = 2'30 R \log \frac{k_{vh}}{kT} + \frac{\Delta H}{T}$$

El factor exponencial contiene una entalpía en lugar de la energía de activación, la diferencia por tratarse de un sistema en que hay una fase gaseosa, hay que calcularla.

$$H = pV + U, \quad pV = nRT$$

La reacción de descomposición del H_2O_2 : $2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$
por lo tanto $n = 1$.

Sustituyendo el valor de las constantes y haciendo operaciones:

$$\Delta S = 2'30 R \log \frac{k_{vh}}{kT} + \frac{U + nRT}{T}$$

$$\Delta S = 2'30 \cdot 1'987 \log \frac{6'624 \cdot 10^{-34} k_v}{1'380 \cdot 10^{-23} T} + \frac{U}{T} + R$$

$$\Delta S = 4'576 \log 4'8 \cdot 10^{-11} \frac{k_v}{T} + \frac{U}{T} + 1'987 \text{ cal.}$$

Emplearemos para estos cálculos los valores de la constante de reacción determinados, considerando como orden único 1 y las energías de activación correspondientes a estos valores de k_v .

	20°C	25°C	30°C
Muestra en Blanco + K + P (exceso)	-49,89	-23,14	-55,22
Muestra en Blanco + Cu + K + P (exceso)	-57,73	-36,20	-46,44
Muestra en Blanco + Fe + K + P (exceso)	-26,37	-48,04	-60,74

Todos estos resultados vienen expresados en calorías.

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE INERTE

Se ha realizado una experiencia con la muestra en blanco a la temperatura de 30°C, en la que se ha aumentado la relación superficie/volumen.

Para esto, se han introducido en el frasco de reacción bolitas de vidrio, limpiadas cuidadosamente con HCl, consiguiendo que se aumentase esta relación en 0.75 veces, aproximadamente.

En estas condiciones se ha construido la curva $\Delta P/\Delta t$. Se ha empleado el manómetro B-622 frasco X-309 y se ha realizado la corrección necesaria, por contener las bolas de vidrio en su interior, y poder compararla con la curva a 30°C de la graf. 1.

Los resultados medios obtenidos estan en la tabla **LIII**.

Tiempo en min.	ΔP mmHg	Tiempo en min.	ΔP mmHg	Tiempo en min.	ΔP mmHg
1	12,5	9	56	17	70
2	27	10	58	18	71,5
3	34,5	11	59,5	19	72,5
4	41	12	61,5	20	73
5	43,5	13	63	25	79
6	47	14	65	30	84,5
7	50	15	67	60	102
8	53	16	68		

TABLA **LIII**

Dichos valores estan representados en la gráfica **31**

Para ver claramente la influencia de la superficie inerte, comparamos las velocidades de las dos experiencias que estamos estudiando. Se aprecia perfectamente una disminución de la velocidad al principio de la reacción, al aumentar la superficie inerte.

Consignamos en la tabla L los valores de las velocidades expresadas en mmHg/min.

Tiempo en min.	v en mmHg/min.	
3	12	5,32
6	6,37	3,93
12	2,94	2,11
18	1,59	1,61
30	0,56	0,81
42	0,24	0,56
48	0,13	0,44
54	0,00	0,36

TABLA L

REACCIONES HETEROGENEAS

a) Las reacciones entre sustancias débilmente absorbidas, deben cumplir la ecuación

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{RTK'}{V} t$$

Como RTK'/V es constante, basta con representar el $\ln P_0/P$ frente a t , para ver si es una recta, donde:

$P_0 = \Delta P$ máximo, que equivale a la concentración máxima de H_2O_2 , es decir, en el $t = 0$. $P = P_0 - \Delta P_t$ $t =$ tiempo

Se ha visto que, efectivamente, para nuestro caso se cumple, a las cuatro temperaturas estudiadas, y solo pondremos aquí los resultados a $15^\circ C$ para no hacer demasiado extenso el apartado.

El método seguido ha consistido en calcular el coeficiente de regresión (R) y mediante el método de los mínimos cuadrados, la ecuación de la recta correspondiente. (*)

En las tablas LV, LVI y LVII están recopilados los valores de R, su probabilidad y la ecuación de la recta, pertenecientes a

(*) Expreso mi agradecimiento a los Profesores Pereda Martin y T. Evans de la Cátedra de Química Técnica, de esta Facultad, que dirige el Prof. Juan M. Martínez Moreno, por la ayuda prestada en estos cálculos.

las experiencias realizadas a 15°C. En las gráficas 32, 33 y 34 están representadas las rectas de las tablas anteriores.

	R	P	ecuación
Muestra en Blanco (M. en B.)	0.998	0.001	$y=0.102x+0.088$
M. en B. + K + P (exceso)	0.998	0.001	$y=0.122x-0.093$
M. en B. + P + K (exceso)	0.993	0.001	$y=0.089x+0.052$
M. en B. + K + P + N (exceso)	0.996	0.001	$y=0.096x-0.052$

TABLA LV

	R	P	ecuación
M. en B. + Cu	0.998	0.001	$y=0.077x-0.037$
M. en B. + Cu + K + P (exceso)	0.997	0.001	$y=0.091x-0.039$
M. en B. + Cu + P + K (exceso)	0.998	0.001	$y=0.088x+0.001$
M. en B. + Cu + K + P + N (exceso)	0.999	0.001	$y=0.064x+0.082$

TABLA LVI

	R	P	ecuación
M. en B. + Fe	0.998	0.001	$y=0.098x+0.040$
M. en B. + Fe + K + P (exceso)	0.999	0.001	$y=0.080x-0.068$
M. en B. + Fe + P + K (exceso)	0.999	0.001	$y=0.078x+0.040$
M. en B. + Fe + K + P + N (exceso)	0.998	0.001	$y=0.082x+0.043$

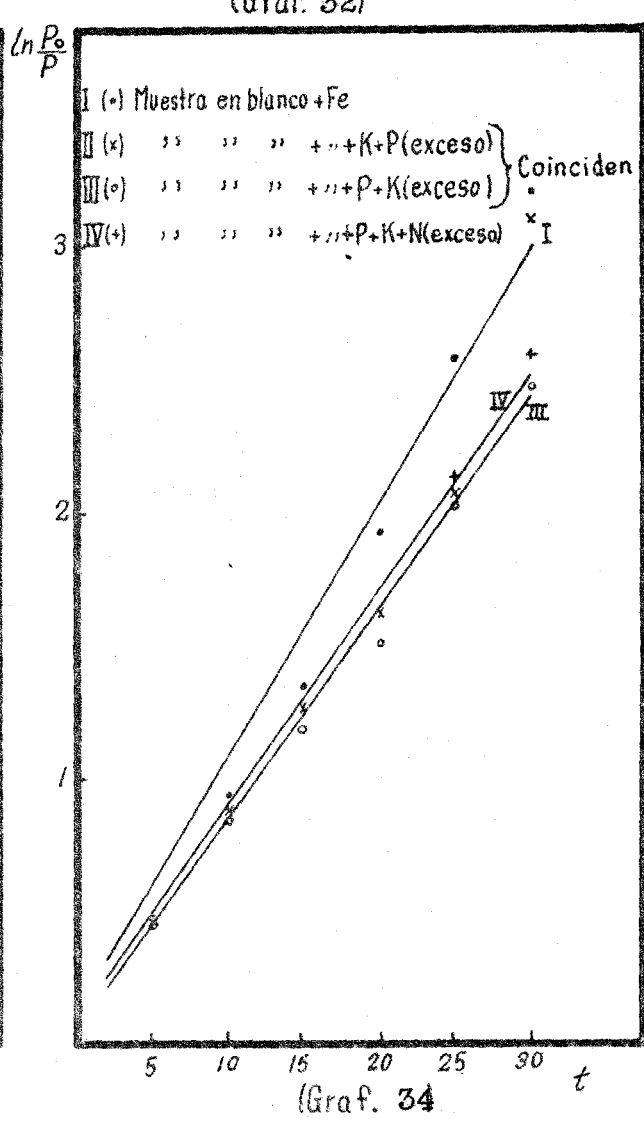
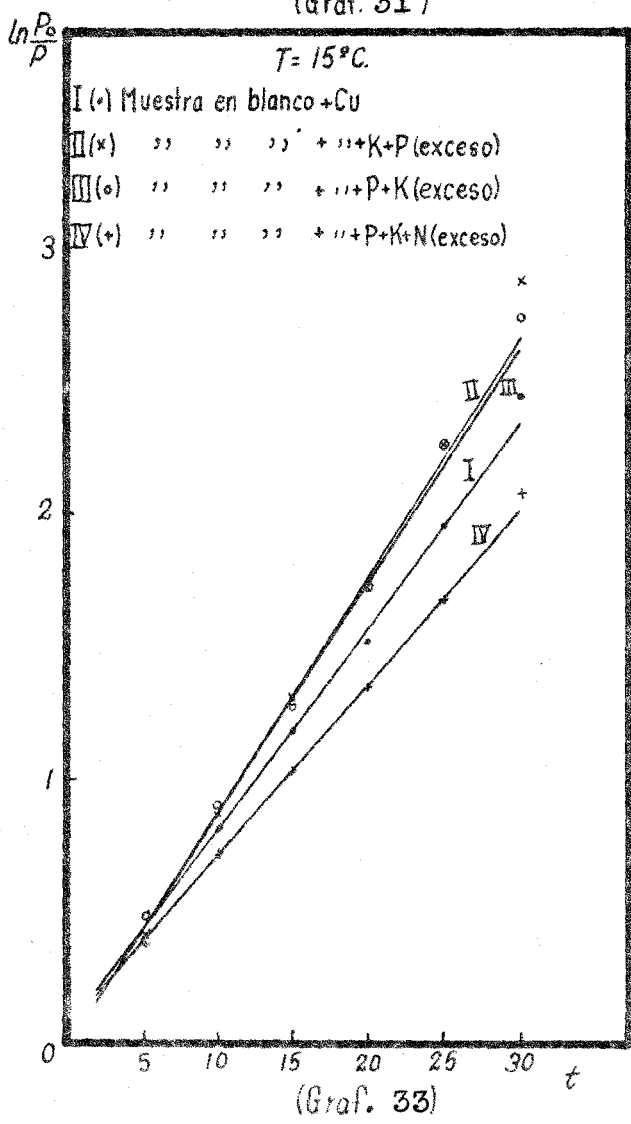
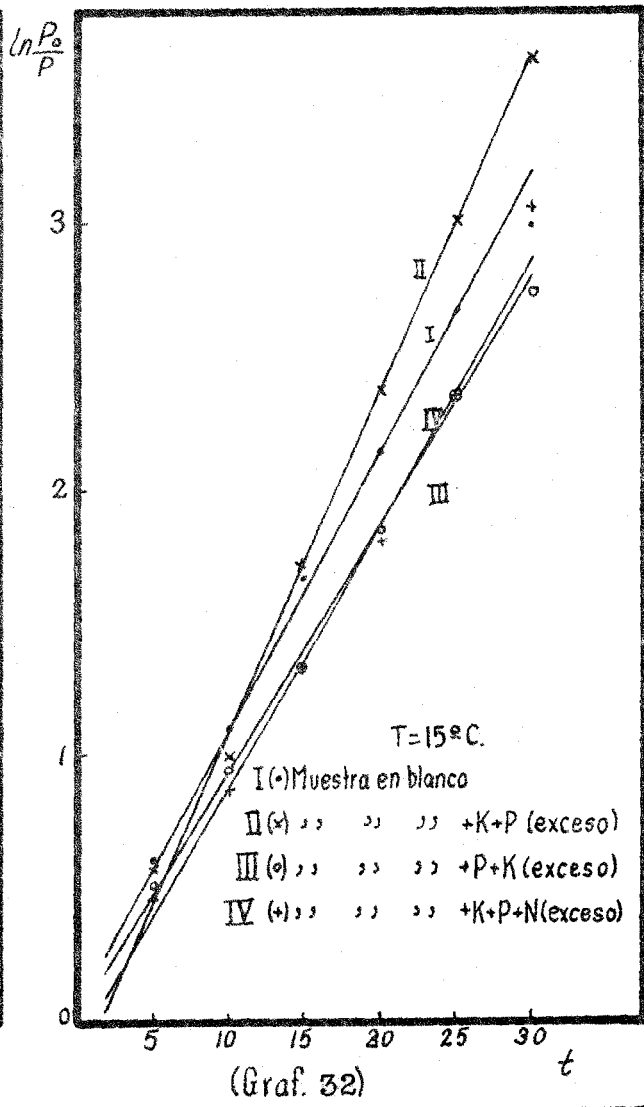
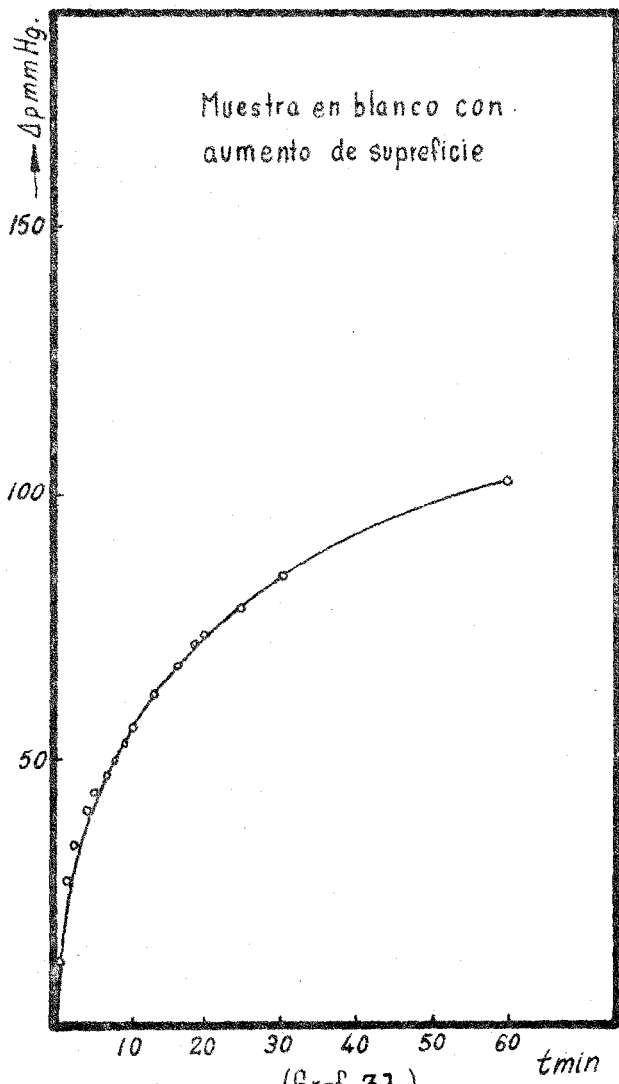
TABLA LVII

b) Veamos si cumple la ecuación $v = K \frac{a-x}{x^2}$ para ver la influencia de los productos resultantes de la reacción en la velocidad de esta.

En nuestro caso podemos poner que

$$v = K \frac{P_0 - \Delta P_t}{(\Delta P_t)^2}$$

Se han realizado los cálculos necesarios con la muestra en blanco y con la muestra en blanco + Cu a las temperaturas de 25 y 30°C, que se encuentran recogidos en las tablas LVIII y LIX y



representados en las gráficas 35 y 36.

MUESTRA EN BLANCO

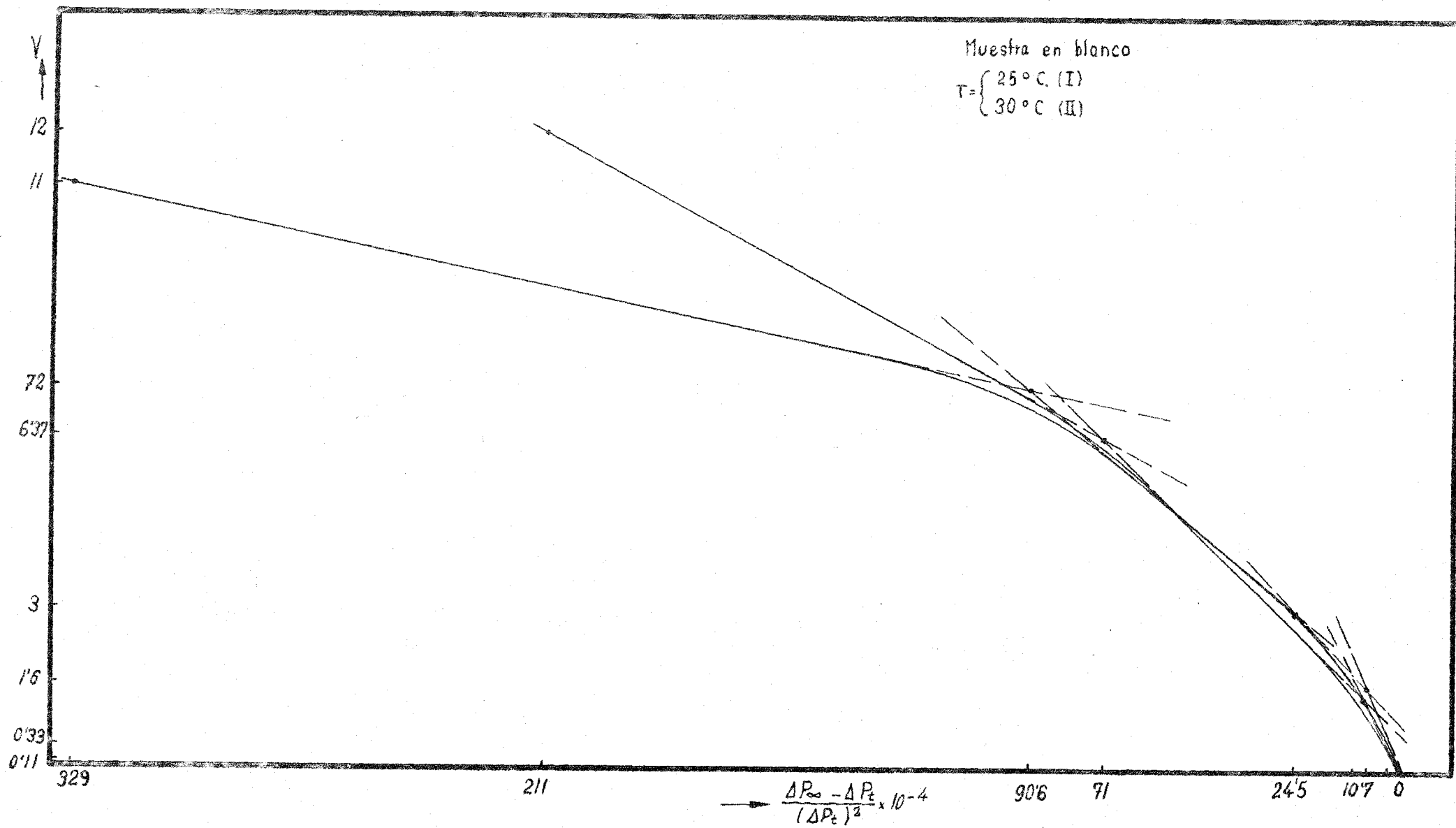
Tiempo en minutos	25°C		30°C	
	v	$\frac{P_o - \Delta P_t}{(\Delta P_t)^2} \cdot 10^{-4}$	v	$\frac{P_o - \Delta P_t}{(\Delta P_t)^2} \cdot 10^{-4}$
3	11	329	12	211
6	7.2	90.6	6.37	71
12	3	24.5	2.94	24
18	1.6	9.23	1.59	10.7
30	0.33	1.98	0.56	3.2
42	0.11	0.32	0.24	0.75
48	0.09	0.16	0.13	0.25
54	0.00	0.00	0.00	0.00

TABLA LVIII

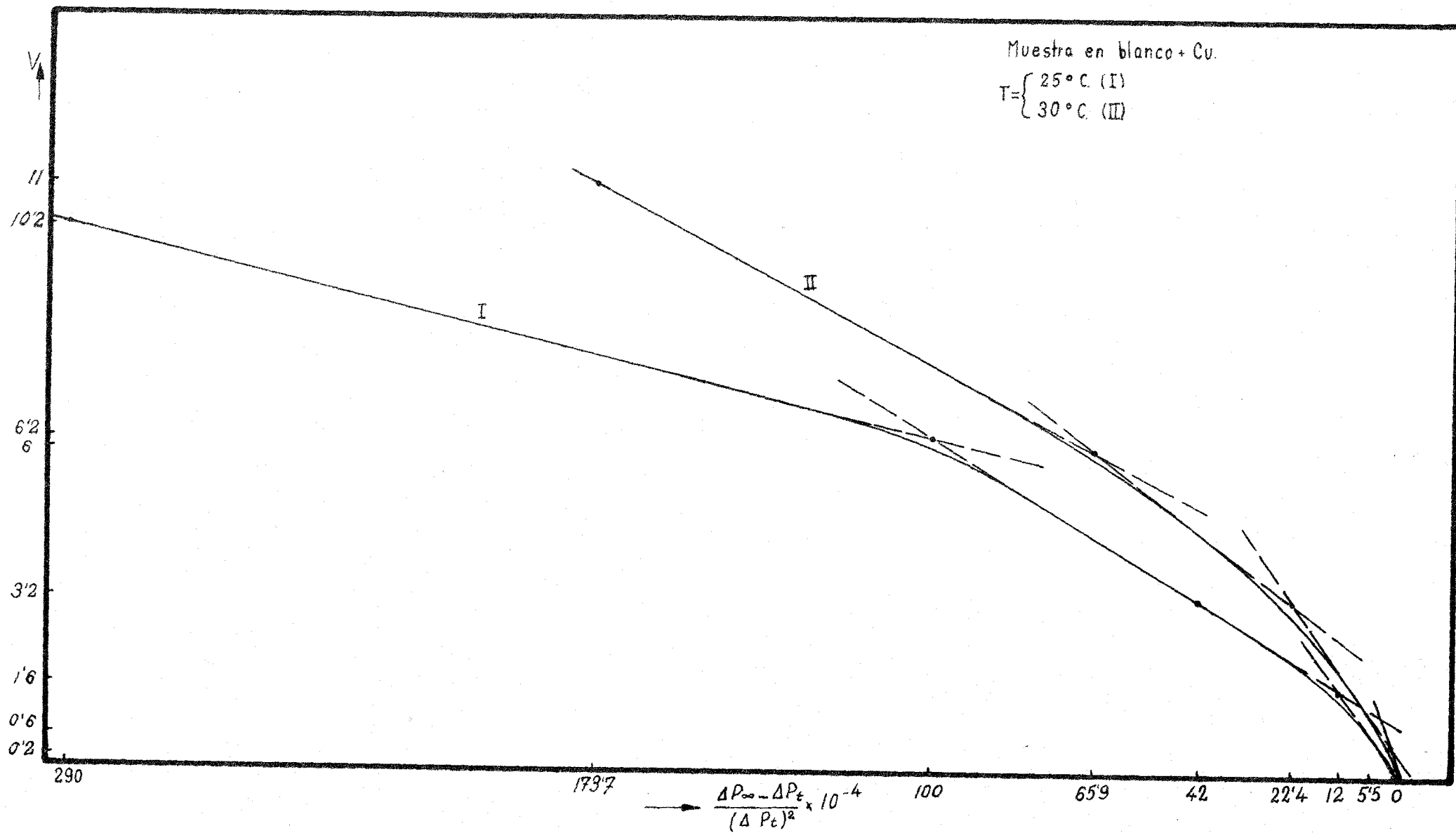
MUESTRA EN BLANCO + Cu

Tiempo en minutos	25°C		30°C	
	v	$\frac{P_o - \Delta P_t}{(\Delta P_t)^2} \cdot 10^{-4}$	v	$\frac{P_o - \Delta P_t}{(\Delta P_t)^2} \cdot 10^{-4}$
3	10.2	290	11.1	173.7
6	6.2	100	6.6	65.9
12	3.2	42	3.27	24.2
18	1.6	12	1.64	10.3
30	0.6	5.5	0.67	2.37
42	0.2	0.48	0.18	0.45
48	0.05	0.048	0.00	0.00
54	0.00	0.00	0.00	0.00

TABLA LIX



(Graf. 35)



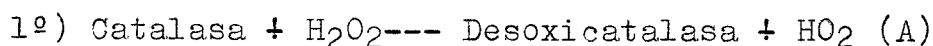
(Graf. 36)

MECANISMO DE LA REACCION

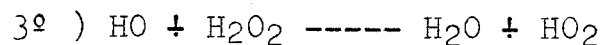
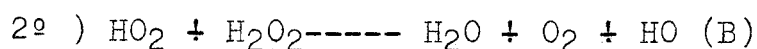
La reacción considerable de descomposición del H_2O_2 por los fermentos existentes en las tierras, es una reacción compleja - formada por reacciones simultáneas y sucesivas de superficie y cadena, que vamos a estudiar aisladamente:

Eslabones de la reacción en cadena.- Si admitimos con Willstätter (36) el esquema estequiométrico siguiente:

Iniciación

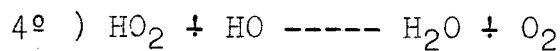


Continuación



.....

Ruptura



y aplicamos a dicho esquema el principio del equilibrio estacionario, debieran cumplirse las ecuaciones siguientes:

$$k_1 CS + k_3 BS - k_2 AS - k_4 AB = 0 \quad (1)$$

$$k_2 AS - k_3 BS - k_4 AB = 0 \quad (2)$$

$$k_1 CS - 2 k_4 AB = 0 \quad (3)$$

cuando A y B sean respectivamente las concentraciones de los radicales HO_2 y HO .

De ser cierto el esquema anterior, la velocidad de producción de O_2 debiera regirse por las ecuaciones:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = k_2 AS + k_4 AB \quad (4)$$

$$\frac{d(O_2)}{dt} = k_3 BS + 2k_4 AB \quad (5)$$

que quedan justificadas por las gráficas (orden uno) que se indican.

E igualmente debiera ser cierto, confirmando todo lo anteriormente propuesto, que $k_2 A \gg k_3 B$ y por lo tanto, $k_2 \gg k_3$

De otra forma, la reacción sería autocatalizada, que no está de acuerdo con nuestros valores experimentales.

Por otro lado, nuestros valores experimentales, indican que la reacción se comporta casi de acuerdo con una reacción de primer orden, aunque haya ligeras desviaciones. Estas últimas son las que hacen pensar en la participación de otros procesos simultáneos.

Reacción en sistema heterogéneo.- Admitiendo previamente que la descomposición del H₂O₂ por los suelos sea un caso de catálisis heterogénea, porque su velocidad de reacción es directamente proporcional a la superficie, según hechos experimentales realizados por nosotros, hemos de atribuir a dicha superficie - una influencia positiva sobre la velocidad de descomposición, - completamente al contrario que en los casos de reacciones en cadena. Por ello vamos a analizar los resultados experimentales a la luz de la teoría de Langmuir de la adsorción química.

Para analizar nuestros resultados desde el aspecto catálico heterogéneo debemos tener en cuenta que nuestros valores es tan regidos al principio de la reacción por la ecuación

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{RTk}{V} t$$

y por lo tanto podemos afirmar que la sustancia reaccionante es débilmente adsorbida por la superficie.

También debemos considerar que durante el transcurso final de la reacción, nuestros valores de la velocidad de descomposición en función del tiempo (veánse gráficas), obedecen a la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a - x}{x^2}$$

y de ello se deduce que la velocidad de la reacción no es solo directamente proporcional a la cantidad de sustancias no descom^upuesta, sino inversamente proporcional al cuadrado de la ya trans^uformada, lo que significa que hay un retraso dependiente de la concentración de algún producto de la reacción, ya sea interme^udio o final. Por lo tanto, podemos admitir que la sustancia reac^ucionante, H_2O_2 , es debilmente adsorbida y los productos resultan^utes, ya sean finales o intermedios, son fuertemente retenidos.

Según la teoría de la inactivación y el criterio de análogo, esos productos intermedios o finales que ocupan puntos activos del fermento e imponen su retraso, deberán tener constitución química muy análoga al sustrato.

Y por otra parte, la ecuación a que obedecen nuestras medidas experimentales, no puede ser satisfecha sino cuando el sustrato es debilmente absorbido por el fermento y fuertemente absorbido algún producto intermedio formado durante la reacción, por lo que debemos deducir que entre estos últimos el radical interme^udio $-OH$ es el que tiene constitución electrónica más análoga al H_2O_2 , según los datos termoquímicos de este último compuesto.

Análoga conclusión se obtiene si consideramos las estructu^uras resonantes trielectrónicas del radical intermedio O_2H y del compuesto final O_2 , que nos lleva a la exclusión de estas sustancias como posibles inactivantes, o fuertemente absorbidos.

Si la reacción se verifica en medio acuoso, hay que excluir también el H_2O y por lo tanto, parece evidente que el radical $-OH$ es el producto untermedio fuertemente absorbido.

Estas consideraciones son compatibles y completadas con las de roturas y relajación de los enlaces en las moléculas absor^ubidas, y la necesidad de una energía de activación para que las moléculas absorbidas puedan reaccionar, aunque su valor sea tanto más bajo cuanto mayor sea el grado de relajación o rotura de los enlaces correspondientes.

Confirmación de ambos mecanismos simultáneamente.- Tanto el mecanismo en cadena como el mecanismo heterogéneo conducen a resultados equivalentes, como vamos a ver.

Si la descomposición del H_2O_2 por los suelos, como nuestras medidas confirman, pertenece a la catálisis heterogénea, también - dicha descomposición es una reacción en cadena, según confirman las gráficas.

Ambos tipos de reacciones conducen a conclusiones equivalentes, pues mientras la teoría de reacciones en cadena deduce, entre otras consecuencias, que el eslabón 2 es mayor que el 3, la teoría de sistemas heterogéneos concreta que la razón estriba en la absorción -- fuerte del radical $-OH$, que completa la conclusión anterior.

INFLUENCIA DE LOS OLIGOELEMENTOS

Para ver más exactamente las influencias de los oligoelementos vamos a construir unas tablas en las que se expresan los valores medios de los cc.cc. de O_2 desprendidos al final de la reacción, a la temperatura a que se haya realizado la experiencia, agrupadas por - tripletas en las que solo varía la presencia del Cu y del Fe.

Muestra en blanco (M. en B.)

Temp. °C		Cu	Fe
15	2,13	2,63	2,73
20	2,16	2,72	-
25	2,38	2,74	-
30	2,68	2,81	-

M. en B. + K + (exceso)

Temp. °C		Cu	Fe
15	2,50	2,58	2,54
20	2,50	2,62	2,62
25	2,60	2,64	2,67
30	2,68	2,65	2,77

M. en B. + P + K(exceso)

Temp. °C		Cu	Fe
15	2,55	2,77	2,69
20	2,59	2,79	2,71
25	2,70	2,81	2,83
30	2,78	2,88	2,84

M. en B. + P + K + N(exceso)

Temp. °C		Cu	Fe
15	2,74	2,72	2,68
20	2,81	2,84	2,71
25	2,81	2,85	2,72
30	2,83	2,64	2,74

IV

C O N C L U S I O N E S

- 1ª) Se ha estudiado cinéticamente la descomposición del agua oxigenada, en sistema heterogéneo y en presencia de diversos elementos para intentar aclarar como influyen estos últimos, sobre el mecanismo de esa descomposición.
- 2ª) Se ha determinado experimentalmente el orden de la reacción en las distintas circunstancias consideradas, distinguiendo el orden en función del tiempo correspondiente a cada experiencia considerada aisladamente y el orden en función de los datos iniciales, u "orden verdadero" o a "tiempo cero" y "no perturbado", referido al conjunto de experiencias efectuadas, a la misma temperatura y a concentraciones "iniciales" diferentes, resultando que el orden de la reacción aumenta al aumentar la temperatura, y disminuye a medida que la reacción transcurre y este descenso es tanto menor cuanto más baja es la temperatura de la reacción.
- 3ª) Hemos estudiado la influencia de la superficie inerte para distinguir las partes homogénea y heterogénea, de la descomposición considerada variando la relación superficie a volumen y aplicando los criterios pertinentes a los resultados obtenidos.
- 4ª) Se confirma la existencia simultánea de un mecanismo homogéneo en cadena y de un mecanismo heterogéneo, que conducen a resultados o conclusiones equivalentes.
- 5ª) Al realizar experiencias a temperaturas constante, variando la relación superficie-volumen de las vasijas de la reacción, se aprecia perfectamente que al aumentar dicha relación su--

perficie-volumen, disminuye la velocidad, (al principio de la reacción).

- 6ª) Para estudiar la influencia de los productos resultantes de la reacción sobre la velocidad de la misma, se han realizado los cálculos correspondientes a las reacciones heterogéneas y se ha encontrado aplicable, dentro de un margen de error aceptable, la ecuación:

$$v = k \frac{P_0 - \Delta P_t}{\Delta P_t^2}$$

- 7ª) Para destacar las variaciones que producen en la reacción considerada, las influencias de varios elementos se han construido unas tablas agrupadas por tripletas. En las muestras, solo con Fe, (muestras en blanco más Fe), ha resultado difícil encontrar resultados análogos, tanto que salvo a 15°C los resultados experimentales no arrojaron valores medios acordes. Sin embargo a medida que se incorporaban otros elementos como P, K, y N, se obtenían fácilmente valores medios razonables, tanto más cuanto más elementos estuviesen presentes.
- 8ª) Se han determinado las energías de activación aparentes y las entropías de activación de los complejos intermedios, para deducir las complejidades moleculares y los mecanismos de formación de dichos compuestos complejos.
- 9ª) A medida que aumenta la temperatura de las experiencias, dentro de cada una de las muestras de tierra, el desprendimiento total de O₂ es mayor, siendo en general las muestras con Cu, para una misma tripleta, las que más O₂ han desprendido.

- 10^a) Se ha observado que las muestras que contienen N en exceso acusen menos variaciones con la temperatura, sobre todo en el intervalo 20 - 30°C.
- 11^a) Se observa un máximo de complejidad molecular del estado intermedio, en las muestras correspondientes a las muestras o macetas números 4 y 5, precisamente a las temperaturas intermedias de las que se han considerado.
- 12^a) La riqueza en hierro en la muestra nº 6 influye en un sentido - tal, que la complejidad del estado intermedio disminuye regularmente al aumentar la temperatura.
- 13^a) Se confirma, de acuerdo con la teoría de la catálisis heterogénea que la entropía de activación es siempre negativa, porque en to dos los casos hay reagrupación en la formación del estado intermedio, y disminución de los grados de libertad.
- 14^a) Las entropías de activación correspondientes a muestras de tierra de las macetas 4 y 5, ofrecen un valor máximo, a temperaturas intermedias mientras que en las muestras de la maceta 6, los valores de las entropías son tanto más negativos cuanto mayores son las temperaturas.
- - - - -

V

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) L. Smolik. Proc. Intern. Soc. Soil Science (N.S.) 1 6-25(1.925)
- (2) L. Borasio Giorn. risicoltura 17, 177-80 (1.927)
- (3) F. Snasell. Ann. lab. sic. ferment. Spallanzini 2, 353 (1.931)
- (4) J. R. Velasco y L. Roffé . Ann. real soc. esp. de fis-quim. 45B, 821 (1.949)
- (5) V. F. Kuprevich. Doklady Akad. Nauk SSSR, 79, 863-6 (1.951)
- (6) V. F. Kuprevich and T.A. Shcherbakova, Vestsi Akad Navuk Belarus S.S.R. Ser. Biyal Navuk, 1.956 №2, 115-6
- (7) E. V. Runov and O. S. Terekhov. Pochvovedenie 1.960 №9 75-80
- (8) Jaromir Seiter Charles. Univ. Pragne, Ceskoslov mikrobiid 174-86 (1.956)
- (9) A. Sh. Galstyan. Doklady Akad Nauk, Armyan S.S.R. 25, 261-64(1.957)
- (10) A. Sh. Galstyan. Doklady Akad Nauk , Armyan S.S.R. 23, 61-4(1956)
- (11) A. Sh. Galstyan. Soobshcheniya Lab. Agrokhim. Akad Nauk Armyan S.S.R. №2, 19-24 (1.959)
- (12) T. F. Golub. Trudy Inst. Mikrobiol. Akad Nauk Latv. S.S.R. № 7, 153-8 (1.959)
- (13) E.V. Runov and O.S. Terekhov. Pochvovedenie № 9 75-80 (1.960)
- (14) L. Tombesi y M.T. Cali. Ann. star. chim-agrar. sper. Roma ser III № 125, 12 pp (1.956-57)
- (15) Merz P.-Thése. Zurich (1.938)
- (16) Nungester W.S., J. of infections diseases 45, 214-224 (1.929)
- (17) Huddleson I. F. Brucellosis in man and animals (New York 1.943)
- (18) Niznansky F. and Krcméry V. Archiv. für experimentelle armedizin 10, 246-256 (1.946)
- (19) Weinstein L.H. and Robbins W. R. Plant physiology 30, 27 (1.955)
- (20) Schultze M.O. S. of biological chemistry 129, 729 (1.939)
- (21) Schultze M.O. and kuiken K.A. Ibidem 137, 727-733 (1.941)
- (22) Heilmeller L. Keiderling W. and Strüwe W., Kupfer und Eisen als Körper-eigene Wirkstoffe und ihre Bedeutung (Iena 1.941)

- (23) Holmberg C.G. and Laurell C.B., Actq. chemica scandinavica I 944-50 (1.947); Ibid 2, 550-56 (1.948).
- (24) Ibid. 5, 476-80 (1.951)
- (25) Holmberg C.G. and Laurell C.B., Scandinavian J.of Clinical and -
Laboratori investigations 3, 103-7 (1.951)
- (26) Wintobe M.W. Cartwright G. E. and Gubler C. J., J. of nutrition -
50, 395-418 (1.953)
- (27) Pearson O.H. Eliel L. P. Rawson R. W. Dobriner K. and Rhoads C.
P., Cancer 2, 943-45 (1.949)
- (28) Cartwright G. E., Copper metabolism 273-314 (1.950)
- (29) Fukuoka F. Nakahara W., Gann 42, 55-67 (1.951) ; Ibid. 43, 55-62
(1.952)
- (30) Yamfuji K. Yoskihara F., Biochemische Z. 317, 87 (1.944)
- (31) Johnson S. R., J. of animal science 2, 14 (1.943)
- (32) Bains G. S., Cereal Chemistry 26, 317 (1.949) y 30, 139 (1.953)
- (33) Bingold K. Stick W. and Cramer H., Z. für Krebsforschung 57, 653
(1.951)
- (34) Euler H. von and Skarzinsky B., Biochemie der Tumoren (Stuttgat
1.942)
- (35) A. Stock and M. Bodeustein, Ber, 40, 570 (1.907)
- (36) Haber und Willztaetter; B-64, p. 2844 (1.931)
- (37) G. M. Barrow, Química-Física, Ed. Reverté S. A. 1ª ed. 707-8
(1.964)
- (38) Peter Sykes pag. 255
- (39) W. J. Moore, Química-Física, 487 (1.953)
- (40) Fisher R.A., Statistical Methods for Research Workers, Ed. 12.
Oliver and Boyd (Edimburgo y Londres, 1.954)
- (41) Davies O.L., The Design and Analysis of Industrial Experiment,
Oliver and Boyd (Edimburgo y Londres, 1.954) para Imperial Chemi-
cal Industries Ltd.
- (42) Davies O.L. y Pearson E. S., Methods of Estimating from samples
the populati6n standard deviatión. J. of the Royal Statitical
Socñety Supplment, 1, 76-93 (1.934)

- (43) Buist J. M. y Davies O.L., Methods of Averaging Physical test Results Use of Median. Rubbler J. C.XII, 447-54 (1.947)
- (44) A. C. Maehly y Britton Chance, The Assay of Catalases and Peroxidases. Publicado en Methods of Biochemical Analysis 1.954, vol. I, pag. 357.
- (45) Dixon M., Manometric Methods. Ed. 3^a, Cambridge Prese (1.951)
- (46) Umbreit W.W. Burris R.H. y Stauffer J.F., Manometric Techniques and Tissue Metabolism. Ed. 7^a, Burgos Pub. Co. 1.951
- (47) Gutierrez González-Quijano R., Una modificación para el calibrado de los manómetros Warburg y un procedimiento original para el de sus frascos . Las Ciencias, Madrid, Año XXV, N^o3
- (48) M. Letort, Cinétique Chimique. Editeurs Hermam Cie. 16-7
1.937

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
Don Manuel Prieto Torres titulada según figura
en la portada. acordó aprobarla y otorgarle la
calificación de Sobresaliente cum laude

Sevilla, a 7 de abril de 1967

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

Aramis J. Y. Ferrer

[Signature]

El Vocal Presidente,

El Vocal Secretario,

[Signature]

[Signature]

El Doctorando,

[Signature]



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



600048293