

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Anal. Edaf. Tomo IX, Número 1. Pág. 1-116. Madrid, enero-febrero 1950

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL

Publicados por el INSTITUTO DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con la colaboración de:

Centro de Estudios del Tabaco. Sevilla.	Laboratorio de Caminos de la Escuela Especial de Ingenieros de Caminos.
Estación Experimental de Aula Dei. Zaragoza.	Sociedad Española de Ciencia del Suelo.
Instituto de Acimatación. Almería.	Sociedad Española de Mecánica del Suelo y Cimentaciones.
Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas.	

Número suelto.....	20 pesetas
Suscripción anual (seis números)...	100 »

Toda la correspondencia a

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL
Serrano, 113. Madrid (España).

TOMO IX.

NUM. I.

SUMARIO

	Páginas
GUTIERREZ RIOS, E. y GONZALEZ GARCIA, F.: Contribución al estudio de una bentonita de Marruecos Español	1
PEREZ MATEOS, J. y MUÑOZ TABOADELA, M.: Minerales detríticos pesados de la zona de metamorfismo de Montejo de la Sierra.....	15
BERMEJO MARTINEZ, F.: Contribución al estudio de los métodos de obtención, análisis, ensayo y propiedades de las permutitas.....	29
VIEITEZ, E.: Algunas técnicas usadas en las investigaciones palinológicas.....	83
INFORMACION	
Una entrevista con el Ingeniero Mendizábal	95
V Conferencia Internacional de abonos químicos y productos químicos útiles a la agricultura.....	101
Importancia de los oligoelementos minerales en ganadería.....	103
NOTAS.—Visita del Dr. Henin.—Nueva Sección.—Pensionados.—Sociedad Española de Ciencia del Suelo.....	107

BIBLIOGRAFÍA

- T. LITTLETON LYON y H. O. BUCKMAN: *The nature and properties of Soils* (109).—M. TSCHAPÉK: *Química coloidal del suelo* (110).—H. J. LUTZ y R. F. CHANDLER: *Forest Soils* (111).—*Soil Science*, Vol. 68, n.º 2 (112).—*Boletín Informativo de la Sociedad Española de Mecánica del Suelo y Cimentaciones* (114).

NORMAS PARA LOS COLABORADORES.

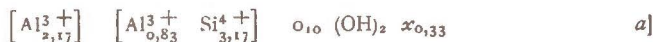
CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE UNA BENTONITA DE MARRUECOS ESPAÑOL

por

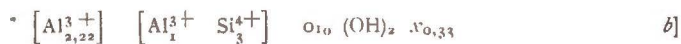
E. GUTIERREZ RIOS y F. GONZALEZ GARCIA

Las características de las bentonitas del Marruecos español, expuestas en un trabajo anterior (4), nos han permitido su identificación como silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita. Aplicando el método de cálculo de Ross y Hendricks (10) a los datos de análisis químico, obtuvimos las fórmulas mineralógicas correspondientes de 17 muestras de bentonita de Marruecos. Once de estas muestras son términos de la serie montmorillonita-beidellita, y sus caracteres fundamentales coinciden con los del grupo de 54 muestras representativo de las bentonitas conocidas de todo el mundo, con las que Ross y Hendricks establecieron dicha serie.

El término final de la serie establecida por dichos autores corresponde a un miembro de fórmula:

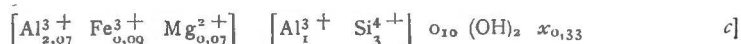


Sin embargo los autores citados admiten la posibilidad de que en las muestras conocidas no se extienda el reemplazamiento de Si^{4+} por Al^{3+} en coordinación tetraédrica hasta el límite posible, y consideran como máximo el reemplazamiento indicado por la fórmula



Ninguna de las muestras investigadas por Ross y Hendricks corresponde a la fórmula b) ni al intervalo entre la a) y la b).

El segundo grupo de muestras (112, 2, 159, 1, 5, 6) de Marruecos, reseñadas en nuestro trabajo, poseen fórmulas que corresponden al extremo límite de este intervalo. En estas muestras, el número de Si^{4+} y Al^{3+} en coordinación tetraédrica es muy próximo a 3 y 1, respectivamente, y el valor de Σ (número de cationes en coordinación octaédrica) difiere en menos de 0,02 del valor 2,22 que corresponde a la fórmula *b*). Con el valor medio de los datos correspondientes a estas seis muestras se obtiene la fórmula



resultado que nos ha permitido afirmar que existe el término de la serie representado por la fórmula *b*), hasta ahora desconocido, al cual debe asignarse el nombre de beidellita, si este nombre se aplica al término de dicha serie más rico en Al^{3+} .

Con este resultado quedó ampliada la serie isomorfa montmorillonita-beidellita en la extensión determinada por el grupo de las seis muestras citadas.

Al primer grupo de once muestras incluido en dicha serie pertenece la muestra número 13 de Maazza (Marruecos español).

Algunas singulares características presentadas por esta muestra nos han inducido a realizar un estudio especial de la misma, del que cabe esperar alguna nueva aportación sobre el conocimiento de la estructura de estos silicatos.

El presente trabajo contiene los resultados obtenidos a este respecto.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

La muestra se desdobló en siete fracciones de distinto tamaño de partícula. El desdoblamiento se efectuó por el método descrito por Davies (1), que en esencia consiste en la aplicación de la fórmula de Stokes una vez obtenida la dispersión de la sustancia en medio acuoso. Los límites de radio de partícula elegidos para cada fracción figuran en la tabla II.

En la muestra original y en cada una de las fracciones se realizaron las siguientes determinaciones:

Análisis químico, por el método de Jacob (8).

Análisis térmico, por el método de curvas de deshidratación de Kelley y colaboradores (9).

Capacidad de cambio de cationes, por el método de Zöberlein (12).

Adsorción de azul de metileno.—Se efectuó poniendo 10,5 grs. de cada muestra en botellas de agitador mecánico con 200 c. c. de solución al 1 por 1.000 de azul de metileno, manteniendo la agitación durante dos horas. Una vez que se ha dejado la suspensión en reposo durante veinticuatro horas, se filtra por un filtro de papel y en el líquido filtrado se determina la concentración de azul de metileno con un colorímetro fotoeléctrico «Etc» mediante la curva de calibración previamente obtenida con soluciones patrón. El valor obtenido se corrige con el de la adsorción del papel de filtro empleado.

Capacidad de imbibición de agua, por el método de Eslin, tal como es descrito por Gutiérrez Ríos y Martín Vivaldi (6).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De acuerdo con las fórmulas mineralógicas de estos silicatos, la cantidad de agua que corresponde a los OH de la red cristalina es la siguiente:

Pirofilita, 5,00 por 100.

Montmorillonita, 4,93 por 100.

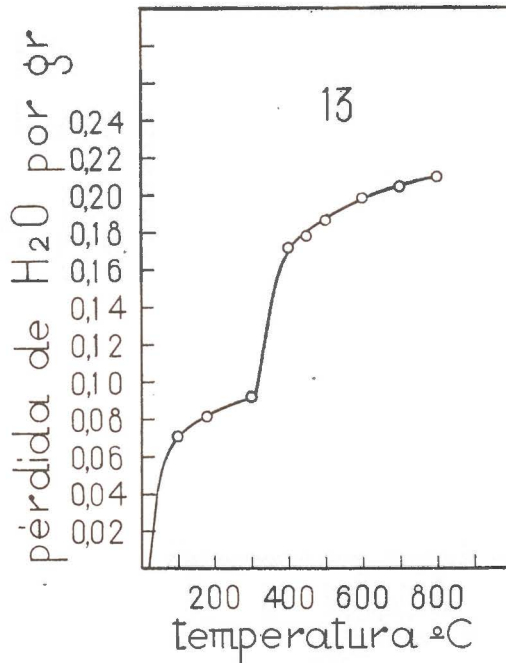


Fig. 1.—Curva de deshidratación de la muestra 13 de Maazza.

Este agua (agua reticular) la pierde la sustancia por encima de 300° de una forma brusca, produciéndose un salto en la curva *pérdida de agua*, en función de la *temperatura*, lo que permite su medida.

La curva correspondiente a la muestra 13 está representada en la figura número 1. De la simple inspección de esta curva se observa que el valor del agua reticular es considerablemente superior al teórico que corresponde a la montmorillonita; algo mayor del doble.

La muestra 50 de la serie de Ross y Hendriks (4) también posee un contenido de agua reticular que, aunque menor que el de la muestra 13, es anormalmente alto (8,5 por 100) (10).

Estos autores suponen que la anomalía indicada se debe a la existencia de láminas de tipo clorita.

Las muestras 13 de Maazza y 50 de Mississipi poseen las propiedades características de los minerales del grupo de la montmorillonita, y la proporción de sus constituyentes atómicos es la que corresponde a los términos de la serie montmorillonita-beidellita. Sin embargo, la anomalía citada hace que las fórmulas mineralógicas asignadas a estas muestras pierdan solidez.

En la tabla I puede observarse que la composición química de ambas muestras es muy semejante.

También presentan analogías por su estado natural en relación con yacimientos calizos (2) (11).

TABLA I

*Composición química de las muestras 13 (Maazza)
y 50 (Miss.).*

	13	50
SiO ₂	46,03	46,95
Al ₂ O ₃	28,90	27,26
Fe ₂ O ₃	2,30	2,26
FeO	—	0,32
MnO	0,01	0,01
MgO	2,52	1,39
CaO	2,95	—
K ₂ O	—	0,36
Na ₂ O	—	0,20
TiO ₂	—	—
P ₂ O ₅	—	0,03
H ₂ O	16,75	{ - 11,10 (+ 10,55)
TOTAL	99,46	100,43

En la muestra 13, como en las demás muestras seleccionadas por nosotros para el cálculo de las fórmulas mineralógicas, no ha sido posible apreciar impurezas cristalinas ni geles amorfos de óxidos metálicos o de sílice.

Las determinaciones analíticas y físicoquímicas realizadas en fracciones de diferente tamaño de partícula, han demostrado que las características fundamentales del material son independientes del diámetro de la partícula.

En la tabla II figuran los límites de las dimensiones granulares de cada una de las fracciones que han sido aisladas, y en las tablas III y IV los de análisis químico, capacidad de cambio de cationes y adsorción de azul de metileno de la muestra original y de dichas fracciones.

La tabla V contiene los datos de análisis térmico de estos materiales, y la figura número 2, la representación gráfica correspondiente.

Las tablas VI-XIII contienen los datos de imbibición de agua de las muestras cálcicas correspondientes cuya representación gráfica se da en la figura número 3. (Por dificultades de dibujo, sólo se representan los resultados obtenidos para algunas muestras. Las restantes siguen una marcha análoga, como puede deducirse de las tablas respectivas).

TABLA II

Tamaño de partícula y contenido de cada fracción en la muestra 13 (Maazza)

Fracción número	RADIO		Grs /100
1		< 0,2 μ	19,79
2	0,2 —	0,5 »	7,25
3	0,5 —	1,0 »	2,48
4	1,0 —	1,5 »	3,23
5	1,5 —	2,0 »	4,09
6	2,0 —	140,0 »	58,00
7	—	> 140,0 »	5,16

TABLA III

Composición química de la muestra 13 y de sus fracciones.

	13	Fración 1	Fración 2	Fración 3	Fración 4	Fración 5	Fración 6	Fración 7
SiO ₂	46,03	40,85	44,91	42,28	48,33	45,50	49,13	46,82
Al ₂ O ₃	28,90	27,72	28,47	26,55	31,79	32,87	32,30	33,94
Fe ₂ O ₃	2,30	1,21	1,66	3,01	2,05	2,04	1,76	2,42
MnO.....	0,01	—	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	0,20	—	—	—	—	—
MgO.....	2,52	2,69	2,51	2,46	2,37	2,85	2,29	3,33
CaO.....	2,95	2,01	0,65	0,86	0,37	2,88	2,28	2,08
H ₂ O.....	16,75	26,40	20,36	20,76	14,32	16,01	12,50	14,20
TOTAL.....	99,46	100,88	98,76	95,92	99,33	101,35	100,26	102,20

TABLA IV

Capacidad de cambio y de adsorción de azul de metileno de la muestra 13 y de sus fracciones.

	Capacidad de cambio m — eq./ gr.	Adsorción azul de metileno grs/gr.
13	0,560	0,192
1	0,573	0,134
2	0,564	0,200
3	0,597	0,206
4	0,587	0,211
5	0,586	0,190
6	0,520	0,190
7	0,453	0,208

TABLA V

Análisis térmico de la muestra 13 y de sus fracciones.

Temperatura °C	Pérdida de H ₂ O en grs./gr.							
	13	1	2	3	4	5	6	7
100	0,0710	0,0614	0,0652	0,0669	0,0718	0,0633	0,0734	0,0715
180	0,0817	0,0757	0,0766	0,0775	0,0920	0,0761	0,0882	0,0838
300	0,0921	0,0858	0,0879	0,0904	0,1034	0,0860	0,0957	0,1098
400	0,1721	0,1642	0,1653	0,1666	0,1738	0,1664	0,1754	0,1804
450	0,1781	0,1729	0,1762	0,1732	0,1799	0,1738	0,1828	0,1886
500	0,1863	0,1814	0,1897	0,1870	0,1848	0,1823	0,1874	0,1972
600	0,1989	0,1924	0,1962	0,2047	0,1959	0,1924	0,1957	0,2059
700	0,2047	0,2003	0,2114	0,2215	0,1994	0,2006	0,2082	0,2102
800	0,2101	0,2087	0,2184	0,2327	0,2141	0,2070	0,2117	0,2154

TABLA VI

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca²⁺
Fracción: Original

TIEMPO	Agua adsorbi- da grs./100grs.
30 s....	3,35
1 m. 30 s....	34,28
3 m.	66,90
5 »	107,04
10 »	113,70
20 »	115,9
40 »	119,1
1 h.	120,4
2 »	120,4
3 »	121,8
4 »	122,6
5 »	124,8
7 »	124,8
9 »	127,1
20 »	133,8
24 »	165,1
28 »	138,2
31 »	139,1
34 »	140,4
44 » 30 m.	144,9
51 » 30 »	148,5
57 » 20 »	151,6
68 »	156,1
80 »	160,1
92 »	165,0
104 »	170,3
115 »	173,9
128 »	178,4
140 »	182,8
152 »	187,3
163 »	191,7
175 »	196,2

TABLA VII

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca²⁺
Fracción: < 0,2 μ

TIEMPO	Agua adsorbi- da grs./100grs.
30 s....	4,46
1 m.	51,9
2 »	116,2
4 »	138,4
6 »	139,9
8 »	141,9
10 »	143,4
15 »	143,4
20 »	143,4
30 »	144,4
40 »	145,4
50 »	145,8
1 h.	146,8
1 » 30 m.	148,3
2 »	148,3
3 »	148,3
4 »	148,3
6 »	149,8
8 » 15 m.	150,3
11 »	152,3
20 »	154,3
25 » 5 m.	156,7
35 » 15 »	158,2
44 » 10 »	162,2
59 » 5 »	167,1
70 » 15 »	169,1
84 »	173,0
96 »	176,5
116 »	181,5
141 » 15 m.	187,9
169 » 15 »	193,8
193 » 30 »	199,3
202 » 45 »	202,7

TABLA VIII

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca²⁺Fracción: 0,2 — 0,5 μ

TIEMPO	Agua adsorbi- da grs./100 grs
30 s....	—
1 m.	12,02
2 »	23,89
4 »	89,50
6 »	100,80
11 »	105,50
15 »	109,5
20 »	109,5
35 »	111,1
45 »	112,0
1 h.	113,4
3 »	116,4
8 »	119,5
12 »	120,9
20 »	124,4
26 »	129,4
33 »	131,4
44 » 30 m.	135,3
57 »	139,3
67 » 30 m.	144,8
93 » 25 »	155,8
116 » 35 »	164,2
141 »	174,2
173 » 40 m.	185,1
197 » 40 »	194,1
224 » 50 »	204,0
251 » 30 »	214,0

TABLA IX

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca⁺⁺Fracción: 0,5 — 1,0 μ

TIEMPO	Agua adsorbi- da grs /100 grs
30 s.	5,05
1 m.	45,4
2 »	85,9
4 »	102,6
6 »	106,1
8 »	107,6
10 »	108,6
20 »	111,1
40 »	113,6
1 h.	113,6
3 »	117,7
8 »	121,1
11 »	122,7
19 » 30 m.	126,3
24 » 50 »	127,8
33 »	132,4
48 »	141,4
72 »	151,6
104 » 35 m.	166,7
138 » 20 »	181,9
169 » 20 »	197,0
193 » 20 »	205,6
224 » 50 »	217,6

TABLA X

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca^{2+} Fracción: 1—1,5 μ

TIEMPO	Agua adsorbi- da grs./100 grs
30 s.	20,0
1 m.	100,0
2 »	127,5
4 »	130,0
6 »	130,0
10 »	130,0
20 »	130,0
40 »	131,5
1 h.	132,5
2 »	134,0
5 »	135,0
15 » 25 m.	140,0
23 » 25 »	144,0
30 »	147,0
43 »	151,5
53 » 35 m.	155,0
76 » 40 »	166,6
101 »	178,5
125 » 10 m.	187,5
148 » 45 »	195,0
172 » 50 »	205,0
221 » 20 »	222,5

TABLA XI

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca^{++} Fracción: 1,5—2,0 μ

TIEMPO	Agua adsorbi- da grs./100 grs
30 s.	0,99
1 m.	34,8
2 »	122,0
4 »	124,5
6 »	124,5
10 »	124,5
20 »	127,4
40 »	129,4
1 h.	129,9
3 »	131,4
7 » 25 m.	134,9
10 »	135,9
19 » 30 m.	140,9
25 »	144,4
32 » 30 m.	147,9
43 »	150,8
58 »	158,3
67 » 15 m.	160,8
81 »	167,3
92 »	171,2
105 »	175,3
119 » 30 m.	180,7
145 »	189,7
169 »	195,7
193 »	201,6
204 » 15 m.	204,6

TABLA XII

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca⁺⁺Fracción: 2,0 — 140 μ

T I E M P O	Agua adsorbi- da grs./100 grs
30 s.	14,17
1 m.	61,4
2 »	103,9
4 »	108,5
6 »	108,5
10 »	111,1
35 »	113,3
1 h.	114,7
7 »	122,8
17 » 45 m.	128,9
31 » 45 »	167,4
47 »	146,4
79 »	165,3
106 » 20 m.	179,5
142 » 20 »	198,4
178 » 20 »	217,2
202 » 20 »	226,7
225 » 50 »	240,9
251 » 20 »	252,7

TABLA XIII

Imbibición

Muestra 13 Cation: Ca⁺⁺Fracción: > 140 μ

T I E M P O	Agua adsorbi- da grs./100 grs
30 s.	26,72
1 m.	69,3
3 »	94,2
5 »	96,1
10 »	99,3
20 »	100,3
40 »	102,2
1 h.	104,1
2 »	104,1
4 »	106,8
6 »	106,8
8 »	109,2
10 »	110,6
21 »	113,9
29 »	118,6
34 »	120,0
43 »	124,7
57 »	131,3
67 »	135,9
82 »	140,6
91 » 15 m.	144,4
104 » 55 »	148,1
115 » 25 »	152,8
128 » 5 »	156,1
139 »	160,8
152 » 25 m.	165,5
163 » 25 »	170,1
179 » 25 »	174,9
191 » 50 »	178,6

Como puede observarse, la composición química no manifiesta diferencias esenciales entre las distintas fracciones ni con la muestra 13, sobre todo en lo que se refiere a la proporción de sus componentes fundamentales.

Los valores de la capacidad de cambio de cationes, adsorción de azul de metileno, cantidad de agua adsorbida y de agua reticular y capacidad de imbibición de agua, son asimismo muy semejantes en todos los casos.

La indicada analogía de composición y de propiedades específi-

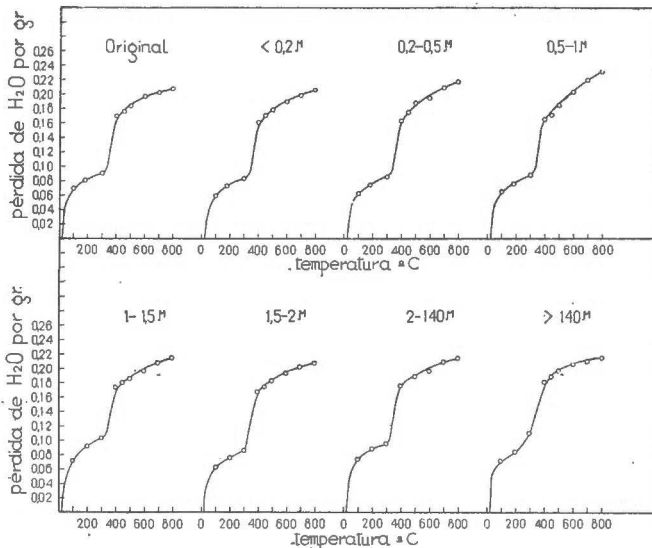


Fig. 2. - Curvas de deshidratación de la muestra 13 (Maazza) y de sus fracciones.

cas de la muestra 13 y de sus fracciones, es una confirmación de su pureza mineralógica, ya que es muy improbable que una impureza mineralógica, o de cualquier índole, esté distribuida uniformemente en los distintos intervalos de tamaño de partícula elegidos, que suponen una variación muy amplia (de 0,2 a 140 μ). Por el contrario, los análisis mineralógicos realizados sobre materiales arcillosos han demostrado que los distintos minerales que son frecuentes en estos materiales se distribuyen de modo no uniforme. Determinadas fracciones resultan enriquecidas según las características del mineral en cuestión (resistencia a la pulverización, al ataque químico, condiciones de formación, etc.).

Los constituyentes extraños que eventualmente pueden ser responsables del elevado contenido de agua reticular de esta muestra, deben encontrarse en relación más íntima con el mineral fundamental que la que corresponde a una simple mezcla mecánica. La existencia de láminas mixtas de clorita y un mineral del grupo de la montmorillonita, según suponen Ross y Hendricks en la muestra 50 de

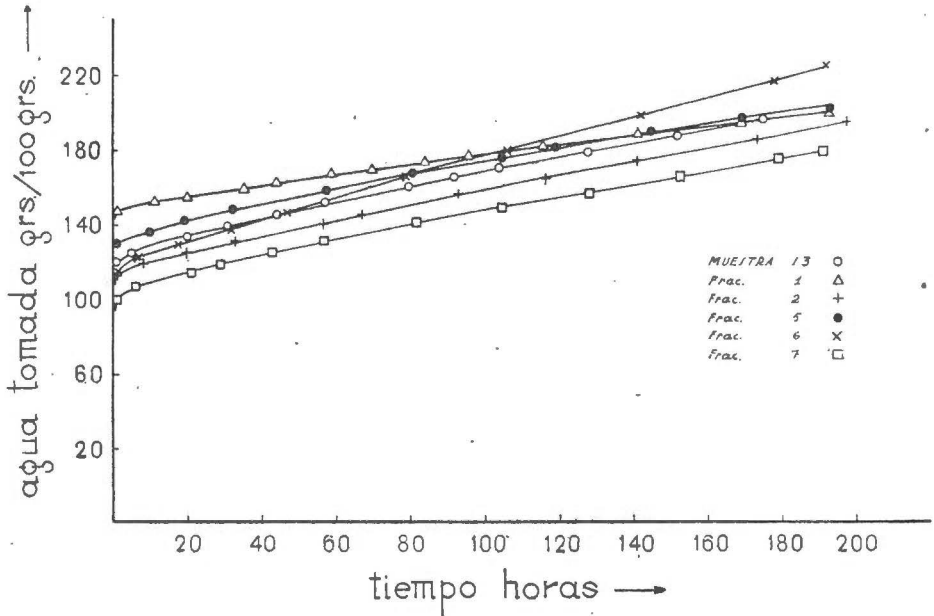


Fig. 3.—Capacidad de imbibición de agua de la muestra 13 (Maazza) y de sus fracciones.

Mississippi, impondría esa íntima relación que exigen los datos experimentales correspondientes a la muestra 13 de Marruecos español.

Esta muestra procede de un yacimiento sedimentario, en el que han sido apreciados indicios de metamorfismo débil (2) (3). Esta circunstancia refuerza la suposición de la existencia de láminas de clorita.

Probablemente las indicadas particularidades de esta muestra están relacionadas con su relativamente baja capacidad de hinchamiento e imbibición de agua y con su poca tendencia a formar sistemas tixotrópicos.

Los estudios realizados por Gutiérrez Ríos y Serratos en este laboratorio (7), sobre características tecnológicas de bentonitas espa-

ñolas, han conducido a la conclusión de que esta muestra debe ser catalogada entre las llamadas sub-bentonitas.

De acuerdo con estos resultados, Gutiérrez Ríos y López González (5) han encontrado que es muy afectada por tratamiento con ácidos fuertes, y como resultado de este tratamiento resulta notablemente exaltado su poder decolorante.

Las anteriores consideraciones conducen a establecer que esta muestra está constituida por láminas mixtas de clorita y un término de la serie montmorillonita-beidellita.

*Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal,
Sección de Química Física de Granada.—
Laboratorio de Química Inorgánica de la
Facultad de Ciencias.*

RESUMEN

Se ha realizado un estudio especial de la muestra 13 de bentonita de Maazza (Marruecos español), incluida en un trabajo anterior sobre la serie isomorfa montmorillonita-beidellita.

La muestra se separó en varias fracciones de distinto tamaño de partícula, las cuales se estudiaron desde un punto de vista químico y fisicoquímico. Las diversas fracciones separadas no manifiestan diferencias esenciales entre sí ni con la muestra 13 respecto a su composición química ni a su comportamiento fisicoquímico.

El alto contenido de agua reticular y las propiedades de esta muestra y de sus fracciones, así como la gran semejanza en la composición química y propiedades de los materiales estudiados, conducen a establecer que dicha muestra está constituida por láminas mixtas de clorita y un silicato de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita.

SUMMARY

A special study was carried out with sample no. 13 of bentonite from Maaza (Spanish Morocco), included in a former paper that dealt about the isomorph series of montmorillonite-beidellite.

The sample was divided into several fractions of different particle size, which were studied from the chemical and physicochemical point of view. These fractions showed no essential differences among one another, and they were neither different to sample no. 13 with regard to its chemical composition nor to its physicochemical behaviour.

On account of the high content of reticular water and the properties of this sample and its fractions, as well as for the great similarity in chemical composition and properties of the material studied, we arrived at the conclusion that this sample is constituted by mixed laminae of clorite and of a silicate of the isomorph series of montmorillonite-beidellite.

BIBLIOGRAFIA

- (1) DAVIES, S., 1937. Some researches on china clays. *Trans. Cer. Soc.*
- (2) GUTIÉRREZ RÍOS, E., y HERNANDO, L., 1947. Yacimientos de bentonita en Marruecos español, I. *An. Inst. Esp. Edaf.* 6: 53.
- (3) ——— y HERNANDO, L., 1948. Yacimientos de bentonita en Marruecos español, II. *An. Inst. Esp. Edaf.* 7: 623.
- (4) ——— y GONZÁLEZ GARCÍA, F., 1948. Sobre la serie isomorfa montmorillonita-beidellita. *An. Inst. Esp. Edaf.* 7: 605.
- (5) ——— y LÓPEZ y GONZÁLEZ, J. D. Comunicación privada.
- (6) ——— y MARTÍN VIVALDI, J. L., 1949. Silicatos de estructura laminar, II: Imbibición. *An. Fis. y Quím.*, XLV (B): 343.
- (7) ——— y SERRATOSA, J. M. Comunicación privada.
- (8) JACOB, J., 1928. *Anleitung zur Chemischen Geistenanalyse*. Berlín.
- (9) KELLEY, W. P.; JENNY, H., y BROWN, S. M., 1936. Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. *Soil Sci.* 41: 259.
- (10) ROSS, C. S., y HENDRICKS, S. B., 1945. Minerals of the motmonrillonite group. U. S. Depart. Int. (Geol. Survey). Wáshington.
- (11) ——— y STEPHENSON, L. W., 1939. Calcareous shells replaced by beidellite. *Am. Mineralog.* 29: 393.
- (12) ZÖBERLEIN, H., 1938. Das Sortions und Pufferungsvermögen organischer Düngemittel. *Bodenk. u. Pflanz.* 9-10: 211.

MINERALES DETRÍTICOS PESADOS DE LA ZONA DE METÁMORFISMO DE MONTEJO DE LA SIERRA

POR

J. PEREZ MATEOS y M. MUÑOZ TABOADELA

Los sedimentos detríticos cuyas fracciones pesadas (especies de peso específico superior a 2,9) se han estudiado corresponden a una zona típica de metamorfismo de contacto situada al N. de Madrid, a unos 90 kilómetros por la carretera general a Francia por Irún, en las estribaciones de Somosierra, que ha sido ampliamente estudiada con otros fines (2). Queda limitada la zona al NE. por el río Jarama con los pueblos de El Cardoso y La Hiruela, y al SO. por los pueblos de Montejo, Horcajo y Horcajuelo de la Sierra, Prádena del Rincón, Madarcos y Piñuecar. Se recogieron muestras de los arrastres del río Jarama y de los arroyos y arroyuelos tributarios del río Lozoya, que completan la hidrografía de la región. Para ello fué preciso recorrer, en parte, las vertientes de los ríos citados, contemplando desde el puerto de La Hiruela el cambio de vertientes en un espléndido paisaje.

Desde el punto de vista geológico, se trata de una zona típica de metamorfismo regional, constituida por el estrato cristalino, presentándose todas las rocas características de éste, desde el neis granítico hasta las micacitas. Existen apuntamientos graníticos de poca extensión, y al E. se encuentra un manchón silúrico.

De los diversos tipos de neis se encuentran ampliamente representados el cordierítico y el micáceo. El primero tiene gran desarrollo; es rico en cuarzo, presentando grandes cristales de feldespatos, y la mica negra se encuentra formando grupos de laminillas, entre cuyos elementos se presentan las cordieritas, generalmente muy alteradas. Este tipo de neis se encuentra en El Cardoso, La Hiruela, etc.

El neis micáceo presenta poco feldespatos, abundante mica de co-

lor blanco plateado y escasa biotita, que se manifiesta por el teñido rojizo que comunica a la roca, por alteración.

Este neis micáceo, ampliamente encontrado entre Montejo de la Sierra y El Cardoso, en el valle del Jarama, al pie de la Costiniesta, y en otros puntos, y las micacitas, son rocas que presentan gran número de silicatos de origen metamórfico, tales como andalucita, silimanita, distena, granates, estaurolita, especies que encontramos después dominando como elementos detríticos de las fracciones pesadas de las arenas de los ríos y arroyos. Especialmente las micacitas, por lo general astillosas, se deshacen mecánicamente, dando lugar a la formación de arenas de tonos claros que brillan a causa de las numerosas hojuelas de mica, la cual se acumula en la fracción ligera separada con bromoformo, mientras que las especies típicas citadas constituyen los concentrados pesados que estudiaremos más adelante. Estas micacitas alcanzan enorme desarrollo en esta zona.

Otros tipos de neis representados son el granítico y el nodular, este último con nódulos de color claro, formados por lo general por ortosa de 2 a 15 cms. de tamaño y que aparecen sueltos en el Cerro de la Cebollera.

Aparecen en varios puntos diques de pegmatitas, principalmente al norte de Montejo de la Sierra, que unas veces siguen la dirección de los estratos y otras los atraviesan; estas pegmatitas del neis cordierítico-micáceo son ricas en turmalinas y en micas, tanto moscovita como biotita y lepidolita, así como en ortosa y microclina.

Los materiales silúricos, representados por pizarras y cuarcitas principalmente, aparecen en concordancia con las micacitas del estrato-cristalino, ya que el tránsito de unos materiales a otros es gradual y no brusco; las pizarras son ricas en estaurolitas y granates, y en su contacto con el estrato-cristalino se hacen muy micáceas. Intercaladas en ellas se encuentran cuarcitas, las cuales coronan la cumbre de Costiniesta, en El Cardoso.

La sucesión de los diversos estratos en La Somosierra parece ser la siguiente, de abajo arriba (3):

1. Neis glandulares, poco desarrollados.
2. Neis cordierítico-micáceos.
3. Serie de las pizarras cristalinas, especialmente micacitas.

Los dos últimos grupos alcanzan en esta zona gran desarrollo, siendo escasos en el resto de la cordillera central.

Estaurolitas se encuentran principalmente en la base y parte alta

de las micacitas; los granates abundan en todo el espesor de los neis cordierítico-micáceo y en las micacitas, especialmente en los primeros. La fibrolita es típica en la parte alta de los neis cordierítico y micáceo y en la base de las micacitas. Distena y andalucita son especies sólo de las micacitas. La turmalina viene repartida por todo el espesor, pero predomina en la base de los neis cordierítico-micáceo y en los diques pegmatíticos anteriormente citados. En la parte alta de estos neis se encuentra el escaso rutilo de la zona.

LOCALIZACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras de materiales sedimentarios fueron tomadas en los puntos indicados más adelante, acompañando un mapa de la zona en el que se indican las muestras por su número de orden.

El río Jarama proceden las muestras números 2 y 10, que se tomaron: la 2, en el cruce del camino de Montejo de la Sierra a Riaza con dicho río (en el puente de la Tejera), a 1.290 metros de altitud, y la 10, más hacia el sur, en la divisoria de El Cardoso y La Hiruela, a 1.180 metros.

En la vertiente correspondiente al río Lozoya, afluente del Guadarrama, y en los arroyos y arroyuelos tributarios a él, recogimos varias muestras, como son la número 3, del río de la Garita, en la carretera de Montejo a Horcajuelo de la Sierra (en el puente del Molino), y la muestra número 6, en el mismo río, pero 20 metros aguas arriba. Este río o arroyo de la Garita desciende del Alto del Recuenco, en las estribaciones de La Cebollera Nueva (1.831 metros de altitud), y a él tributan sus aguas los arroyos de la Mata y del Valle, de los cuales proceden las muestras números 15 y 13, respectivamente; el primero desciende de alturas comprendidas entre los 1.660 y los 1.740 metros y baja bordeando en parte, al oeste, el hayedo conocido con el nombre de El Chaparral, situado entre Montejo de la Sierra y El Cardoso, limitado al este por el río Jarama. Es un bosque formado principalmente por hayas y robles, y está considerado como el hayedo más meridional de Europa.

El arroyo del Valle procede de las estribaciones de Cerro Salinero, de la Sierra de la Costiniesta. Toda esta región de la Costiniesta es exponente típico de un proceso de metamorfismo regional; neis y micacitas son sus constituyentes petrográficos, apareciendo las micacitas en algunos puntos materialmente cuajadas de granates. La muestra número 11 corresponde a derrubios de dicha sierra. En otro tributario del río Lozoya, del arroyo del Pozo, se tomó la muestra número 16, en el cruce con el camino de Buitrago a Montejo, y la 7 se tomó en la confluencia del arroyo de la Cabaña con el del Pozo, el cual desciende del Cerro Portezuela (1.600 metros de altitud). En Horcajuelo de la Sierra y en un arroyuelo llamado «Grande», se recogió la muestra 12, yendo sus aguas a verter al río de la Garita. En otros dos regueros de Horcajuelo se tomaron las muestras números 4 y 5, la primera en el reguero «de las Callejas», y la segunda en el «reguero del Pueblo»; todos estos materiales proceden de la Cebollera Nueva.

La muestra 14 se tomó en el río Guadalix, bajo el puente de la carretera general de Madrid a Francia por Irún, entre San Agustín y El Molar (altitud, 635 metros), y la muestra número 8 fué recogida en el arroyo de las Retuertas, afluente del Guadalix, a unos 700 metros de altitud y a una profundidad de dos metros en su cauce seco; los materiales detríticos de estas dos muestras de arenas llegan procedentes de la formación microgranítica llamada Cerro de San Pedro, cerro testigo individualizado por fallas.

Del arroyo llamado «grande de Horcajo», en el término de Piñuecar, procede la muestra número 9, y del arroyo Madarquillos, en el mismo término, la muestra número 1.

TECNICA DE LABORATORIO

Las muestras recogidas se pasaron por tamiz de 0,5 mm., eliminándose la escasa proporción arcillosa por decantaciones sucesivas. La preparación de las muestras para la identificación y estudio se hizo según la técnica detallada por uno de nosotros en un trabajo anterior (5). La separación del material en dos fracciones—pesada y ligera—se hizo con bromoformo, obteniendo con las fracciones pesadas preparaciones fijas montadas con bálsamo de Canadá, según las técnicas usuales (1, 5 y 7). Todas las preparaciones obtenidas se conservan en este Instituto, formando parte de la colección de preparaciones de sedimentos.

La identificación de las diversas especies minerales se realizó examinándolas por transparencia en el microscopio petrográfico, realizándose el recuento de 300 minerales transparentes de cada preparación. Los minerales opacos se contaron aparte, expresándose su proporción independientemente de las especies transparentes.

IDENTIFICACION MICROSCOPICA Y DESCRIPCION DE LAS ESPECIES MINERALES MAS FRECUENTES

Se describen a continuación, por orden alfabético, las diversas especies estudiadas.

Andalucita. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Rómbico.

La andalucita suele presentarse como material detrítico pesado en forma de cristales prismáticos alargados, y más frecuentemente como fragmentos irregulares. En las muestras estudiadas no se observaron cristales, presentándose, por lo general, como granos angulosos, rotos, irregulares, frecuentemente aplanados, incoloros, sin pleocroísmo manifiesto. Los granos mostraron finas inclusiones carbonosas en general irregulares y no presentaron alteraciones. Relieve menos manifiesto que en distena; granos muy diáfanos. Estos caracteres, y, sobre todo, la obtención de la figura de interferencia observada en muchos fragmentos (birrefringente biáxica negativa), completaron la segura identificación. Las andalucitas encon-

tradas deben presentar a lo más ligera sustitución isomorfa de Al^{3+} por Fe^{3+} y Mn^{3+} . Esta sustitución se traduciría en índices de refracción más elevados que los observados, presencia del típico pleocroísmo observado en fragmentos de otro origen, etc.

En la lámina II, figuras 15-18, se representan andalucitas de estos sedimentos.

Brookita. TiO_2 . Rómbico.

Las brookitas encontradas correspondientes a trozos de cristales con estriación manifiesta paralelamente al eje vertical. Son granos aplanados según (100), de color amarillo de miel, de gran relieve (índice de refracción muy alto). El examen del brillo característico se hizo con luz reflejada. No se observaron inclusiones. Apareció claramente, en los fragmentos estudiados, la ausencia total de extinción y la característica rotación de los colores de interferencia. Se observó la figura de interferencia característica.

Distena. $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. Triclínico.

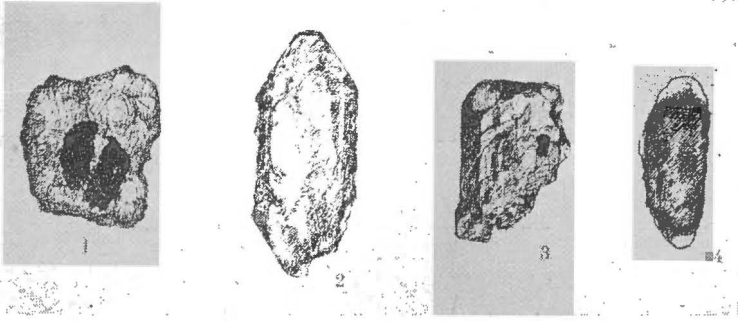
Las distenas observadas en estos materiales se presentan poco redondeadas, como fragmentos determinados ampliamente por exfoliación, generalmente alargados en la dirección del eje vertical. Tabulares por exfoliación perfecta según el primer pinacoide, con trazas de exfoliación según (001) y (010). Granos incoloros, no pleocroicos, de gran relieve. No se observaron tomos de color azulado. Los granos más representativos se dibujan en la lámina II, figuras 12, 13 y 14. La identificación se hizo a partir de estos caracteres, así como por la extinción oblicua presentada, de unos 30° sobre las trazas (010), fácilmente determinable en los granos poco erosionados.

Epidota. $6SiO_2 \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 4CaO \cdot H_2O$. Monoclínico.

Poco frecuente en los sedimentos estudiados, apareció como fragmentos angulosos o prismas truncados, y más corrientemente en granos rodados de color verde amarillento pálido, con ligero pleocroísmo y de gran relieve. Granos rotos interiormente, a veces anubarrados.

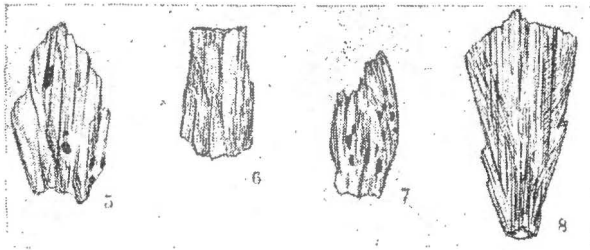
Estaurolita. $4SiO_2 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2FeO \cdot H_2O$. Rómbico.

Los granos observados fueron generalmente irregulares, quebrados. Frecuentes los fragmentos aplanados, determinados principalmente por exfoliación sobre (010). Estos trozos suelen presentar una dirección dominante, tendiendo al hábito prismático aplanado. El pleocroísmo presentado fué manifiesto, con tonos amarillos dorados



ESTAUROLITA

Figs. 1-3.—Arroyo de la Mata, Montejo de la Sierra.—Fig. 4. Río Jarama, Puente de la Tejera.



FIBROLITA

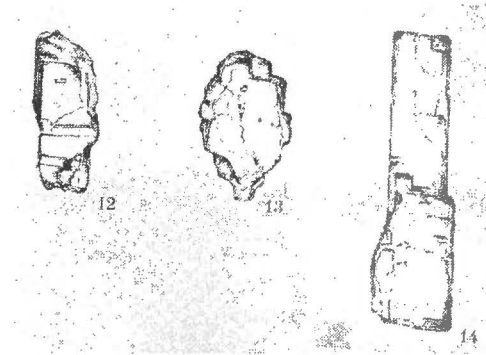
Fig. 5.—Reguero del Pueblo, Horcajuelo de la Sierra.—
Figs. 6-8.—Río de la Garita, Horcajuelo de la Sierra.



GRANATE

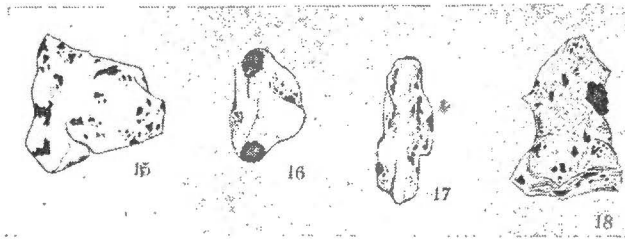
Figs. 9-10.—Cerro de la Costiniesta.—Fig. 11. Arroyo de Madarquillos, término de Piñuecar.

LÁMINA II



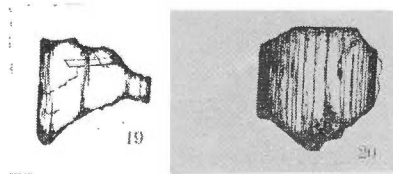
DISTENA

Figs. 12-13.—Reguero del Pueblo, Horcajuelo de la Sierra.—
Fig. 14. Arroyo de la Mata, Montejo de la Sierra.



ANDALUCITA

Fig. 15.—Reguero Grande, Horcajuelo de la Sierra. - Figs.16-17. Río
de la Garita, Horcajuelo de la Sierra.—Fig.18. Arroyo del Pozo,
Pradera del Rincón.



BROOKITA

Fig. 19.—Arroyo de Madarquillos, término
de Piñuecar.—Fig. 20 Río Jarama, Puente de la Tejera.

[× 40.]

en la dirección del eje c y pálidos según los otros dos. Trazas de exfoliación paralelas a c . Fracturas vivas, poco redondeados por erosión mecánica (rodamiento). Los granos prismático-aplanados presentaron extinción recta. En los granos irregulares, el comportamiento de la extinción y del pleocroísmo nos proporcionó una idea de la orientación del grano en la platina (máxima absorción, con tonos amarillo-dorados cuando el eje c es paralelo al plano del polarizador). Se encontraron, entre las frecuentes estaurolitas observadas en estos sedimentos dos variedades, de tonos amarillos una y de tonos pardos la otra. Estas últimas a veces poco transparentes y, por lo general, con frecuentes inclusiones irregulares carbonosas. Encontramos formas bien cristalizadas, consideradas como raras en materiales detríticos, como por ejemplo, la que se ha representado en la figura 2 de la lámina I, que corresponde a un cristal tabular presentando al observador la cara (010), modificado por el prisma (110), domo (101) y base (001). Esta forma la encontramos reseñada en la bibliografía correspondiente (6). Otra forma hallada es la representada en la figura 3 de la misma lámina; cristal roto, pero en el que se aprecian las caras de prisma ($\bar{1}\bar{1}0$) y (110), ésta más desarrollada, lo cual contribuye a dar al cristal un aspecto tabular; completan la combinación las caras domáticas (101) y (011). La figura 4 representa un grano de estaurolita observado, enfundado en cuarzo. Todos los granos se han dibujado con la dirección del eje vertical paralela.

Fibrolita. SiO_2 . Al_2O_3 . Rómbico.

De los dos tipos usuales en que se presenta la silimanita en sedimentos, prismas aplanados o agregados fibrosos, se presentaron sólo los últimos en las muestras estudiadas. Son agregados alargados, inconfundibles, de tonos grises débiles a incoloro sucio, en los que no se apreció pleocroísmo. Algunos agregados fibrosos se presentaron curvados. En estos fragmentos la extinción se consiguió en cada posición de la platina para unos pocos elementos del agregado, determinando esto, en unión de los colores de polarización, colores serpenteantes típicos. Inclusiones carbonosas. En la lámina I se representan algunos fragmentos de los identificados (figs. 5, 6, 7 y 8).

Glaucofana. Anfíbol sódico, monoclinico.

Las glaucofanas observadas son fragmentos con tendencia al alargamiento según un eje, poco rodados, de color azul. Presentaron pleocroísmo ligero, con tonos azul suave a azul ligeramente violado.

Granates. Regular.

Se identificaron en estos materiales detríticos abundantes granates, de la variedad almandino ($3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ FeO}$). Se presentaron generalmente como fragmentos angulosos agrios, de color rosado, isótropos, de superficie irregular. También cristales redondeados con facetas visibles. De ambos tipos se representan en la lámina I, figuras 9, 10 y 11.

Hornblenda. Anfibol monoclinico.

Es el anfibol predominante en las arenas estudiadas, y corresponde, por lo general, a la variedad común o verde. Se presentó en fragmentos tendiendo a láminas de exfoliación alargadas en una dirección, determinados principalmente por la exfoliación perfecta según (110); algo translúcidos, nada alterados, muy fragmentados. Trazas de exfoliación paralelas al alargamiento y roturas agrias en los extremos (extremos deshilachados). Se identificó por los caracteres citados y por el pleocroísmo verde claro a verde oscuro (máxima absorción paralelamente al alargamiento). La extinción fué oblicua. Diferenciada de la augita verde, por su distinto aspecto, color, presencia de pleocroísmo, etc. Con menos frecuencia se presentaron fragmentos de color negruzco, translúcidos.

Rutilo. TiO_2 . Tetragonal.

Los rutilos encontrados se presentaron en granos alargados subangulares de pequeño tamaño y de color pardo amarillento casi translúcidos, con fortísimo relieve y extinción recta. El empleo de luz reflejada fué muy útil en la diferenciación de estos granos, apareciendo de color melado e intenso brillo adamantino.

Turmalina. Borosilicato complejo de aluminio. Trigonal.

De las tres formas en que se presenta la turmalina en sedimentos (prismas más o menos alargados, fragmentos basales isótropos frecuentemente redondeados y granos rotos irregularmente), encontramos en las muestras estudiadas cristales prismáticos aplanados o trozos de éstos. En ningún caso los fragmentos estudiados se presentaron claramente rodados. Turmalinas ferromagnesianas de color pardo, con fuerte pleocroísmo (máxima absorción normalmente al alargamiento), extinción recta, colores suaves de polarización. Aigu-

TABLA I

Núm.	LOCALIDAD	FRECUENCIA POR CIENTO DE MINERALES PESADOS EN ARENAS DE MONTEJO																
		Anatasa	Andalucita	Augita	Brooquita	Distena	Epidota	Esturoilita	Glaucófana	Granate	Hiperstena	Hornblenda	Rutilo	Sauserita	Silimanita	Titanita	Turmalina	Zircón
1	Arroyo de Madarquillos, término de Piñuecar.....	—	9	—	1	2	5	8	—	21	—	8	1	—	18	—	26	1
2	Río Jarama, Puente de la Tejera.....	—	2	—	—	1	—	67	—	18	—	5	—	—	—	—	5	—
3	Rfo de la Garita, Horcajuelo de la Sierra.....	—	5	—	—	2	—	8	—	26	—	9	—	14	—	—	24	3
4	Reguero de las Callejas, Horcajuelo de la S.....	—	—	—	—	2	1	4	—	23	—	5	4	—	25	—	26	10
5	Reguero del Pueblo, Horcajuelo de la Sierra.....	—	4	—	—	7	1	1	—	18	—	8	3	—	35	—	20	3
6	Río de la Garita, a 20 m. de la muestra 3.....	—	1	—	—	—	—	5	—	12	—	18	6	—	22	—	31	5
7	Arroyo de la Cabaña, al S. de Prádena del Rincón.....	—	2	1	—	4	—	62	1	17	—	4	—	—	3	—	6	—
8	Arroyo de las Retuertas, Guadalix.....	—	16	—	—	4	5	9	2	12	—	6	—	—	7	—	34	5
9	Arroyo «grande de Horcajo», término de Piñuecar.....	—	—	—	—	2	8	7	1	22	—	12	2	—	10	—	34	2
10	Río Jarama, divisoria del Cardoso y La Hiruela.....	—	2	—	—	1	—	60	—	15	—	11	1	—	1	—	8	1
11	Arena de arrastre del Cerro de la Sierra Costiniesta.....	—	1	—	—	—	1	32	—	49	—	—	—	—	1	—	9	7
12	Reguero grande, Horcajuelo de la Sierra..	—	1	—	1	—	10	2	—	33	—	3	2	—	6	—	28	14
13	Arroyo del Valle, Montejo de la Sierra. . .	—	1	—	—	—	—	73	2	20	—	—	—	—	—	—	4	—
14	Río Guadalix, cruce con la carretera general Madrid-Irún.....	—	11	—	—	—	1	33	—	15	—	10	—	—	11	—	16	3
15	Arroyo de la Mata, Montejo de la Sierra..	—	1	—	—	2	1	90	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—
16	Arroyo del Pozo, al S. de Prádena del Rincón.....	—	3	—	—	10	—	50	1	13	—	3	—	—	3	—	16	1

nos granos presentaron colores desigualmente repartidos y otros diversas coloraciones en el mismo cristal.

Zircón. $\text{SiO}_2, \text{ZrO}_2$. Tetragonal.

Casi siempre se observó en trozos rodados, con poco alargamiento. Pequeños cristales poco frecuentes. No se observaron más que zircones incoloros. La identificación se hizo por el índice de refracción elevado, extinción recta, tonos de polarización, etc.

Minerales opacos. Como minerales opacos se han comprendido aquellos fragmentos detríticos opacos por naturaleza, como, por ejemplo, los de ilmenita, magnetita, etc.; los enmascarados por alteraciones diversas (especialmente silicatos ferromagnesianos erosionables) y los agregados resultantes de dicha alteración. En todos ellos la identificación y estudio, imposible por transparencia, ha de hacerse por otros medios, como son el empleo de luz reflejada, separación previa magnética, etc.

PROPORCIÓN DE LOS CONCENTRADOS EN LOS SEDIMENTOS Y DISTRIBUCIÓN DE LOS MINERALES

La frecuencia de las diversas especies minerales estudiadas aparecen en la tabla I, y a continuación se presenta la proporción en peso de las fracciones de minerales detríticos pesados presentadas por los diversos sedimentos.

TABLA II
Proporción en peso de los concentrados

MUESTRA	Por 100	MUESTRA	Por 100
1	2,07	9	2,19
2	9,16	10	9,38
3	2,05	11	1,01
4	1,82	12	2,01
5	1,55	13	8,51
6	1,42	14	0,08
7	8,16	15	13,83
8	0,55	16	0,67

A partir del estudio de los sedimentos arenosos recientes estudiados, se pone de manifiesto la proporción elevada de la fracción pe-

sada de los mismos en materiales procedentes del río Jarama, muestras 2 y 10; lo mismo ocurre con los materiales recogidos en las proximidades de Montejo de la Sierra, muestras 13 y 15. Estos valores, así como el correspondiente al sedimento 7, son extraordinariamente elevados con relación a los restantes estudiados. En cuanto a la proporción de los minerales característicos del proceso metamórfico, en las fracciones pesadas estudiadas se encuentra para estos sedimentos detríticos como especie más ampliamente representada la *estaurolita*, aunque repartida con mucha desigualdad; como especie caracterizadora de los sedimentos recientes de la zona, su abundancia fué muy diferente. Sedimentos como los recogidos en lechos de arroyos próximos a Montejo, muestras 13 y 15, la contuvieron en tal cantidad que sus fracciones pesadas pueden considerarse como concentrados de estaurolita. Lo mismo podría decirse de los sedimentos detríticos procedentes del lecho del Jarama, muestras 2 y 10, y del procedente del arroyo de Cabaña, al sur de Prádena del Rincón. En general, este predominio de la estaurolita como mineral detrítico tuvo lugar precisamente en aquellos sedimentos que presentaron una proporción elevada de residuo pesado. En los sedimentos de la zona con 10 por 100 aproximadamente del residuo citado, se presentó la estaurolita con las frecuencias siguientes:

TABLA III
Fracciones pesadas y frecuencia de estaurolita

MUESTRA	Gr. de fracción pesada por 100	Frecuencia de estaurolita
2	9,16	67
7	8,16	62
10	9,38	60
13	8,51	73
15	13,83	90

Como material detrítico ampliamente representado en los sedimentos estudiados figuran los *granates*, que resultaron estar repartidos con cierta uniformidad en las muestras de los diversos puntos. Procedentes, en general, de los neís y micacitas, el residuo pesado con mayor proporción correspondió a una arena de arrastre pro-

TABLA IV

Núm.	LOCALIDAD	Opacos (*)	FRECUENCIA DE LOS MINERALES PESADOS TRANSPARENTES																
			Turmalina	Zircón	Granate	Rutilo	Andalasa	Broquita	Titanita	Esclaurilita	Distena	Andalucita	Sillimanita	Epidota	Sauserita	Hornblenda	Glaucofana	Augita	Hiperstena
1	Arroyo Madarquillos.....	10	26	1	21	1	—	1	—	8	2	9	18	5	—	8	—	—	—
2	Río Jarama.....	13	5	—	18	—	—	—	—	67	1	2	2	—	—	5	—	—	—
3	Río de la Garita.....	19	24	3	26	9	—	—	—	8	2	5	14	—	—	9	—	—	—
4	Reguero de las Callejas...	22	26	10	23	4	—	—	—	4	2	—	25	1	—	5	—	—	—
5	Reguero del Pueblo.....	18	20	3	18	3	—	—	—	1	7	4	35	1	—	8	—	—	—
6	Río de la Garita.....	12	31	5	12	6	—	—	—	5	—	1	22	—	—	18	—	—	—
7	Arroyo de la Cabaña....	8	6	—	17	—	—	—	—	62	4	2	3	—	—	4	1	—	—
8	Arroyo de las Retuertas...	16	34	5	12	—	—	—	—	9	4	16	7	5	—	6	2	—	—
	Arroyo «grande del Horcajo».....	25	34	2	22	2	—	1	—	7	2	—	10	8	—	12	1	—	—
9	Río Jarama.....	23	8	1	15	1	—	—	—	60	1	2	1	—	—	11	—	—	—
10	Cerro de la Costiniesta....	33	9	7	49	—	—	—	—	32	—	1	1	—	—	—	—	—	—
11	Arroyuelo llamado «el Grande».....	8	28	14	33	2	—	—	—	2	—	1	6	10	—	3	—	—	—
12	Arroyo del Valle.....	31	4	—	20	—	—	—	—	73	—	1	—	—	—	—	2	—	—
13	Río Guadalix.....	10	16	3	15	—	—	—	—	33	—	11	11	1	—	10	—	—	—
14	Arroyo de la Mata.....	7	—	—	6	—	—	—	—	90	2	1	—	1	—	—	—	—	—
15	Arroyo del Pozo.....	23	16	1	13	—	—	—	—	50	10	3	3	—	—	3	1	—	—

(*) Los números correspondientes a los minerales opacos corresponden a sus frecuencias por cada cien especies transparentes.

cédente del Cerro de la Sierra de la Costiniesta, con abundancia de micacitas granatíferas.

De los silicatos aluminicos de metamorfismo andalucita, silimanita (fibrolita) y distena, se encontró en las fracciones pesadas de los sedimentos de esta zona la *silimanita*, como más frecuente y a la vez abundante. Los fragmentos detriticos identificados correspondieron a la variedad fibrosa (fibrolita). La abundancia de esta especie fué mayor para los sedimentos procedentes de Horcajuelo de la Sierra. Menos frecuentemente se presentó la *distena*, ocupando un lugar intermedio en cuanto a frecuencia y abundancia, la *andalucita*. Los minerales detriticos de titanio fueron poco frecuentes, predominando entre ellos el *rutilo*, que se encontró prácticamente solo en los materiales de puntos próximos a Horcajuelo de la Sierra (muestras números 3, 4, 5 y 6). En los sedimentos de este mismo punto, así como en los próximos a Montejo de la Sierra y Piñuecar, fué abundante la *turmalina*, encontrándose esta especie de origen neumatolítico en menor proporción en casi todos los sedimentos estudiados restantes. El *zircón*, tan representativo en otros sedimentos, no se presentó abundante en esta zona como material detritico, correspondiendo los identificados a variedades incoloras. Dentro de su reducida proporción se encontró algo más abundante en las muestras próximas a Horcajuelo de la Sierra. La *epidota* se encontró como especie detritica en pocos de los sedimentos de esta zona estudiados, y en ellos en proporción poco abundante. Entre los anfíboles, la *hornblenda* se presentó con frecuencia y algo abundante, y la hornblenda sódica, *glaucofaná*, típica de las pizarras cristalinas, fué escasa.

En resumen, los sedimentos estudiados correspondieron a arenas de color claro, con gran proporción de mica blanca, que se acumuló en la fracción ligera, procedentes de la destrucción mecánica de micacitas principalmente. Los concentrados detriticos de la zona estudiada presentaron gran proporción de silicatos de metamorfismo, derivados principalmente de neis micáceo y de las micacitas.

* * *

Agradecemos al Profesor D. Gabriel Martín Cardoso, el habernos facilitado la recogida de las muestras estudiadas en el presente trabajo, así como las orientaciones recibidas.

RESUMEN

Se ha realizado el análisis mineralógico de la fracción pesada (peso específico superior a 2,9) de una serie de muestras de sedimentos arenosos de arroyos y ríos de la zona metamórfica de Montejo de la Sierra. Se identificaron trece especies minerales, encontrándose bastantes de ellas en cantidades elevadas.

Los resultados obtenidos destacan asociaciones típicas de especies características del proceso metamórfico, apareciendo algunos concentrados formados por una especie mineral dominante.

SUMMARY

The mineralogical analysis of heavy fraction (specific gravity superior to 2.9) of a series of samples of sandy sediments taken from rivulets and rivers of the metamorphic zone about Montejo de la Sierra has been carried out. Thirteen mineral species were identified, many of them being present in great quantities.

The results obtained show typical associations which are characteristic for the metamorphic process. Some of the concentrates were formed by a dominant mineral species.

BIBLIOGRAFIA

- (1) EDELMAN, C. H. 1947. La Petrologie des terrains tertiaires et quaternaires aux Pays-Bas, en *La Geologie des Terrains Récents dans L'Ouest de L'Europe*. Bruxelles.
- (2) FERNÁNDEZ AGUILAR, R. 1924. Sobre una zona argentífera de la Somosierra. *Bol. Inst. Geol. Esp.*, 45: 99-132.
- (3) ——— Ibid., 109.
- (4) MILNER, H. B. 1940. *Sedimentary Petrography*. London.
- (5) PÉREZ MATEOS, J. 1948. El estudio mineralógico de las arenas. *An. Inst. Esp. Edaf. Ecol. y Fisiol. Veg.*, VII: 643-652.
- (6) THOMAS, H. H. 1902. The mineralogical constitution of the finer materials of the Bunter Pebble Bed in the West of England. *Quart. Journ. Geol. Soc.*, 58: 625.
- (7) WEATHERHEAD, A. V. 1947. *Petrographic Microtechnique*: 75. London (*).

(*) De este libro ha sido publicada una reseña en el tomo VIII (1949): 670-71, de estos ANALES.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS METODOS DE OBTENCION, ANALISIS, ENSAYO Y PROPIEDADES DE LAS «PERMUTITAS»

por

FRANCISCO BERMEJO MARTINEZ

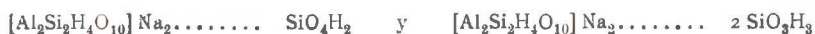
INTRODUCCION

En sentido estricto, el nombre de «permutita» se usó primeramente para designar ciertos silicatos vítreos artificiales obtenidos por fusión conjunta de arena, feldespato, caolín y carbonato sódico y posterior extracción con agua a alta temperatura. Sin embargo, este nombre, que en el año 1907 fué patentado como marca comercial de estos productos, se utilizó después para designar en general a cualquier cambiador de bases, cristalizado o no, inorgánico u orgánico (69).

Según Gans (62), se designan como permutitas aquellas combinaciones que contienen ácido silícico y cantidades variables de alúmina y bases en proporciones constantes, por lo general son completamente solubles en ácido clorhídrico y la solución se solidifica con el tiempo, dando un gel de ácido silícico.

Químicamente consideradas, son cuerpos del tipo R_2O , Al_2O_3 , $xSiO_2$ y H_2O , siendo generalmente la relación de bases a alúmina igual a 1:1, habiéndose supuesto (70) que existe una permutita o núcleo fundamental que es la que contiene $2SiO_2$, o sea Na_2O , Al_2O_3 , $2SiO_2$, $2H_2O$, que se formula también como ácido sílico-alumínico $[Al_2Si_2H_4O_{10}]Na_2$. Sobre este núcleo fundamental se constituyen todas las demás permutitas, las cuales contienen a aquella permutita básica en solución sólida o en combinación lábil con hidratos definidos.

de sílice. Por ello, las permutitas Na_2O , Al_2O_3 , 3SiO_2 , $4\text{H}_2\text{O}$ y Na_2O , Al_2O_3 , 4SiO_2 , $4\text{H}_2\text{O}$ hay que formularlas como:



Para reconocer la constitución de la permutita como silicato aluminico alcalino cree F. Singer (140) que es una reacción específica la coloración azul intensa que se origina en el tratamiento de las permutitas con soluciones de sulfuros o de polisulfuros alcalinos. La misma reacción ha sido recomendada en época más reciente para la investigación de zeolitas en arcillas (136). Las experiencias que nosotros realizamos mezclando en frío y en caliente diferentes permutitas con soluciones de sulfuro sódico nos demostraron que sólo al operar en caliente se coloreaban en azul verdoso. Un comportamiento enteramente análogo mostraron varias muestras de caolín. De todo lo cual parece inferirse que, en contra de lo supuesto por Singer, esta reacción no es específica de las permutitas, lo que, en cambio, está de acuerdo con las observaciones de Gruner (71), que atribuye la coloración azul a la oxidación del sulfuro por acción del oxígeno del aire.

La densidad de las permutitas varía con los cationes que contienen y ha sido determinada por distintos autores, lo mismo que sus volúmenes moleculares (76, 72). También existen en la bibliografía datos sobre la «porosidad» de las permutitas, siendo los más recientes los suministrados por L. Macabet (102).

Se ha determinado también la conductividad eléctrica de las permutitas, lo que ha permitido clasificarlas en tres grupos, según sus respectivas conductividades específicas (77).

Indicaciones sobre la solubilidad de diferentes permutitas en el agua pura y en agua con anhídrido carbónico se deben a C. Doelter (39). Las permutitas obtenidas artificialmente son todavía más fácilmente descompuestas por los ácidos que las zeolitas cristalizadas (72), y observaciones de Günter-Schulze (78) indican que la permutita sódica artificial es disuelta completamente por los ácidos fuertes, mientras que por acción del ácido acético únicamente tiene lugar un cambio del sodio por el hidrógeno. Nuestras observaciones experimentales se encuentran en contraposición a estas afirmaciones, por cuanto que una permutita sódica obtenida por precipitación, y que poseía en alto grado todas las propiedades de las de su clase, se di-

solvía casi totalmente en soluciones de ácido acético N/2 y aun N/4. Por otra parte, tampoco es posible afirmar tan rotundamente la descomposición de las permutitas por acción de los ácidos fuertes, ya que los resultados de algunas experiencias nos han informado de que esta descomposición depende en alto grado del transcurso de la desecación del producto.

Son muy notables las reacciones de una permutita de hidracina con agua oxigenada, por las cuales se forma una permutita de peróxido de hidrógeno sin capacidad de cambio de bases, pero que por tratamiento con SO_2 líquido se transforma en permutita de SO_2 de iguales propiedades (70).

J. Lemberg (99), S. J. Thugutt (146) y Schneiderhöhn (137) estudiaron la acción de lejías alcalinas concentradas sobre las permutitas y observaron que además de tener lugar el cambio de bases que es usual en estos productos, también tienen lugar variaciones en el contenido en sílice y en agua de los materiales de partida. De igual modo puede separarse algo de SiO_2 mediante la acción de los carbonatos, mientras que los cloruros dejan inalterado el contenido en sílice de los productos de partida. Si la disolución actuante es de silicatos alcalinos, entonces es altamente elevado el contenido en SiO_2 de la permutita.

La propiedad más característica de las permutitas es la gran capacidad que presentan de poder intercambiar sus iones alcalinos contra iones alcalinotérreos de manera completamente reversible. Esta propiedad de cambiar fácilmente sus bases o del «cambio de bases» de las permutitas es una de las manifestaciones del «cambio iónico», descrito por primera vez en el año 1819 (138), desde cuya fecha se han publicado numerosos trabajos sobre sus causas e interpretación teórica (*).

Las permutitas muestran reacción alcalina al suspenderlas en agua, pudiendo valorarse esta alcalinidad con ácido sulfúrico 0.1 N, operando a 100° C (33,72).

Originariamente, las permutitas sólo se usaban para la filtración de las melazas en las fábricas de azúcar (40). Más a partir de los experimentos de Gans (64) fueron empleadas cada vez con más intensidad para disminuir la dureza permanente de las aguas destinadas a la industria y abastecimiento de poblaciones (91, 13, 28, 14, 65, 41, 29),

(*) (138, 161, 99, 147, 140, 6, 98, 163, 168, 130, 22, 121, 122, 132, 63, 111, 123, 104, 85, 86, 17, 128, 3, 19, 94, 88, 104, 45, 37, 165, 90.)

y recientemente se han aplicado a la potabilización de agua del mar (4, 5, 110, 84, 34).

El catión amonio y las aminas son susceptibles de reaccionar con las permutitas del mismo modo que los otros cationes, habiéndose propuesto las permutitas para diversas determinaciones analíticas (92, 113, 162, 134). También se utilizan las permutitas para la obtención de leche incoagulable y recuperación de alcaloides (101, 5).

Austerweil ha publicado una serie de trabajos (17) en los que demuestra que es posible preparar sales con rendimiento casi teórico por doble descomposición de sus soluciones, siendo igualmente posible el purificar hasta un límite deseado las sales industriales impuras.

En la industria del ácido nítrico se utilizan las permutitas como catalizadores en la oxidación del amoníaco (42). Existe también un proyecto de J. D. Riedel (114) para la fabricación de sosa con sal común y permutita.

Finalmente, ofrece muchas posibilidades interesantes la recuperación y concentración de constituyentes iónicos (35, 149).

Como la inmensa mayoría de los autores que se han ocupado de las permutitas han realizado sus estudios sobre productos comerciales, de los que, en el mejor de los casos, se conoce su procedencia comercial, mas nunca la técnica de su obtención, el fin primario de este trabajo es el poner al descubierto las técnicas de preparación, así como las propiedades de las permutitas resultantes, para tratar de establecer las relaciones existentes entre ambas y en especial de su propiedad fundamental del cambio de bases.

Antes de preparar los productos necesarios para la realización de nuestro trabajo realizamos la correspondiente revisión bibliográfica de los procedimientos de obtención de las permutitas y pudimos sacar en consecuencia que todos ellos pueden clasificarse dentro de dos grupos generales. El primer grupo comprende todos aquellos métodos que preparan las permutitas mediante precipitación de soluciones (*vía húmeda*). Incluyéndose en el segundo los métodos que permiten obtener permutitas mediante extracción o disgregación de sustancias minerales (*vía seca*).

Dentro del primer grupo se pueden señalar dos subgrupos, según se emplee: A), la precipitación de hidrosoles (89, 1), y B), la precipitación de soluciones de silicatos alcalinos con soluciones de sales de aluminio o de aluminatos alcalinos.

A principios de siglo comienzan a aparecer los primeros intentos para la obtención de las permutitas por estos últimos métodos (142, 119, 68). Gans (66, 43), a quien de ordinario se considera como descubridor del método para la obtención artificial de permutitas, estudió sus propiedades técnicas y observó la distinta capacidad de cambio de bases aun de permutitas de la misma composición, buscando su explicación en el distinto modo de unión de sus componentes, y llegó a la conclusión de que las permutitas que muestran un rápido cambio de bases contienen la alúmina ligada al ácido silícico (silicatos de alúmina), mientras que en las permutitas con difícil cambio los álcalis están ligados directamente al ácido silícico (159).

Posteriormente a Gans se publicaron algunos trabajos que proponían sustituir los componentes usuales de las permutitas por otros de naturaleza química afín pero de más bajo coste (43).

A partir del año 1915 adquiere tal desarrollo el uso técnico de las permutitas, que son muy numerosas las patentes que aparecen amparando diversos métodos de obtención que, por lo general, no son sino modificaciones de la precipitación del silicato sódico con el aluminato de igual catión o con alguna sal aluminica. Seleccionando de entre su gran número aquellas que presentan alguna modificación original, revisamos las indicadas en las citas (*).

Los procedimientos de vía seca para la obtención de permutitas se pueden agrupar también en dos secciones; en una de ellas incluiremos a todos aquellos métodos en los cuales se hace uso principalmente de productos minerales, mientras que formaremos la segunda con los procedimientos en que, además de algún producto natural, predominen con exceso las sustancias químicas artificiales.

El primer trabajo para obtener permutitas a partir del caolín, fué publicado en 1883 (100), publicándose después una serie de métodos (**), para la elaboración de permutitas a partir de productos naturales, siendo el último de ellos el publicado en 1936 por Sh. Nagai (112).

Gans es otra vez el primero (l. c.) que obtiene las permutitas por fusión de una mezcla de tres partes de caolín, seis de cuarzo y 12 de carbonato sódico y posterior hidratación del fundido obtenido. Siguiendo de cerca los trabajos de Gans, se ve ya en 1906 la primera

(*) (46, 58, 47, 48, 49, 50, 51, 59, 106, 155, 20, 97, 156, 103, 154, 12, 26, 157.)

(**) (148, 67, 158, 52, 93, 83, 143, 116.)

patente de un procedimiento similar (53), que fué seguida por otras muchas, con ligeras modificaciones de las sustancias empleadas (54, 139, 55, 56, 117, 57).

OBTENCIONES

Al tratar de emprender la preparación de algunas permutitas que habrían de constituir el material base de nuestro trabajo, y teniendo en cuenta la revisión de los métodos de obtención que hicimos anteriormente, nos inclinamos en primer lugar hacia los métodos llamados de la vía seca, ya que ellos presentan un notable ahorro de tiempo sobre los procedimientos de precipitación de la vía húmeda. Mas al intentar repetir la receta de Gans (l. c.) y fundir una mezcla de tres partes de caolín, seis de cuarzo y 12 de carbonato sódico no conseguimos la fusión franca aun empleando temperaturas muy cercanas a los 1.000° C., máxima que nos era imposible sobrepasar con los medios de calefacción a nuestro alcance.

Buscando la manera de rebajar el punto de fusión de la mezcla ensayamos el procedimiento de Remy (127), quien primero funde una mezcla de carbonato sódico y caolín y luego agrega poco a poco al producto en fusión una mezcla de una parte de sílice y dos partes de carbonato sódico. Mas también hubimos de desechar esta técnica, porque aunque obtuvimos en algunos casos buenas fusiones, cuando operábamos con muy pequeñas cantidades de sustancia no conseguimos resultado positivo alguno cuando intentamos obtener el producto en cantidades suficientes para nuestro trabajo ulterior. A conclusiones exactamente análogas llegamos al emplear las mezclas boratadas (53); debiendo por ello de desistir de la preparación de las permutitas por vía seca vista la carencia de temperatura adecuada (superior a los 1.200° C.), lo mismo que del material de tamaño necesario, ya que para las pequeñas fusiones utilizamos crisoles de platino de los que no es posible disponer en los tamaños convenientes para la obtención de algunos centenares de gramos de permutita.

Considerando, por otra parte, que la mayoría de las permutitas comerciales son del tipo de hidrogeles, emprendimos de modo sistemático la preparación de nuestros productos por los métodos que utilizan la precipitación de soluciones. Dentro de este grupo de procedimientos desechamos ya en principio todas aquellas técnicas que utilizan la precipitación de hidrosoles (89 y 1), ya que por necesitarse una previa diálisis para la obtención de los soles hacen muy lentos estos procedimientos, limitándonos, por lo tanto, a la precipitación de soluciones de silicatos alcalinos con soluciones de sales de aluminio o de aluminatos alcalinos.

Al elegir una receta que representase a cada tipo de métodos, utilizamos en primer lugar una patente ya citada (46), que reivindica un procedimiento para la obtención de silicoaluminatos de buen poder de cambio de bases, mezclando una solución de sal de aluminio, por ejemplo, cloruro, con una solución de lejía de sosa hasta que se disuelva el precipitado de hidróxido aluminico que se forma en primer lugar (*); con esta solución de aluminato sódico así obtenida se mezcla

(*) Es fácil demostrar las ventajas de no emplear directamente las soluciones de cloruro de aluminio como agente precipitante, por cuanto que debido a la fuer-

una solución de silicato sódico y se calienta a ebullición, con lo que se separa un voluminoso precipitado que es recogido, lavado y desecado o calcinado.

En la generalidad de las patentes no se dan detalles de cómo ha de efectuarse la mezcla de las soluciones de materias primas, a pesar de que, como pudimos comprobar en nuestras experiencias, es de importancia fundamental el orden en que se mezclen las soluciones, y así, p. e., se obtienen productos con aspecto muy diferente según se vierta el aluminato sobre el silicato o viceversa. Procediendo de esta última manera, es decir, vertiendo el silicato sobre el aluminato los productos finales carecen de la transparencia cristalina que poseen si están obtenidos por el primer procedimiento. Este diferente aspecto de las permutitas tiene gran importancia, por cuanto pudimos comprobar que estas permutitas opacas y sin brillo son convertidas en polvo al menor roce y, por lo tanto, no son susceptibles de aplicación industrial.

Igualmente, en la patente que nos ocupa se dan instrucciones muy poco concretas para la desecación de las permutitas. Aun cuando la desecación de los geles es uno de los detalles más interesantes en la elaboración de las zeolitas artificiales, difícilmente se encuentra en la literatura información precisa sobre esta fase del proceso (95). En nuestros ensayos pudimos comprobar que si la desecación se efectúa por encima de los 100° C. la permutita toma un aspecto parecido al yeso, mientras que aparece transparente o porcelánica si la temperatura de secado ha sido poco más o menos de 55° y no se prolonga excesivamente su duración, pues también por deshidratación continuada a esta temperatura el gel puede volverse opaco y de aspecto terroso, y las permutitas así obtenidas muestran una menor capacidad de cambio de bases.

Fudiera pensarse que lo mejor sería secar los geles a la temperatura ambiente, más esto posee el no pequeño inconveniente de necesitar un mínimo de doce días y ser, por lo tanto, poco recomendable desde el punto de vista técnico. En conclusión, opinamos que los geles de permutita deben desecarse a temperatura cercana a los 50° C., teniendo cuidado de interrumpir la operación en el momento oportuno que, por lo general, no suele ser mucho después de las veinticuatro horas.

Como quiera que en la patente a que nos venimos refiriendo no se indican en manera alguna ni la concentración que han de tener, ni la proporción en que han de mezclarse las soluciones de aluminato y de silicato, hubimos de recurrir a la analogía con otras similares, para orientarnos acerca de estos datos.

Primeramente tratábamos de obtener la permutita de fórmula $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, considerada como la más favorable a los usos técnicos (157), y para ello, y en el supuesto de que los productos empleados reaccionen totalmente, mezclamos una solución de aluminato sódico obtenida de la manera descrita (con-

te reacción ácida que posee actúa sobre el silicato no sólo formando silicoaluminato (?), sino también precipitando abundante sílice; lo que motiva la obtención de productos con elevado contenido en SiO_2 . Coadyuvan a esta opinión el que Pukkall (119) obtuviese un «silicato de aluminio» mezclando solución de silicato sódico con solución de alumbre amónico; que Abelló (2) obtenga silicato de aluminio de manera similar, y que Ray (125), mezclando soluciones de cloruro férrico y silicato sódico no obtiene silicato férrico y cree que el precipitado originado es una mezcla de hidróxido férrico y ácido silícico.

niendo 2,70 gramos de aluminio por 100) con una solución de silicato sódico que contenía 5 por 100 de SiO_2 (preparada a partir de una solución de silicato sódico comercial que contenía 95,2 por 1.000 de Na_2O y 278 por 1.000 de SiO_2) en proporciones tales que existiesen 5 moles de SiO_2 por cada mol. de Al_2O_3 . Al momento se forma un precipitado tan abundante y denso que imposibilita toda calefacción. Después de veinticuatro horas de reposo le privamos de la mayor parte de sus aguas madres, dejándolo escurrir en una manga de Hipócrates, y con la pasta obtenida se hacen bloques que se someten a la desecación de la manera antedicha; lavamos luego hasta la desaparición de la reacción de ión cloro. Se escurre y se deja secar al aire. De esta manera obtuvimos 1.216 grs. de permutita, que señalamos con el número 1.

A fin de establecer el rendimiento de esta técnica de obtención, para tener una idea de las ventajas o inconvenientes económicos de cada procedimiento establecemos una magnitud empírica «R» que nos relaciona el peso del producto obtenido con el del aluminio (por ser el producto más caro) empleado en la preparación. Dado que en este caso hemos partido de una cantidad de aluminato equivalente a

$$54 \text{ grs. de aluminio será } R = \frac{1216}{54} = 22,5.$$

Dentro de cada método de obtención, además de partir de las materias primas en proporciones tales que la sílice y alúmina se encontrasen en la relación 5:1, empleamos también otras proporciones distintas para tratar de establecer hasta qué extremos pueden variar estas relaciones, lo que al propio tiempo nos permitiría comprobar si todos los productos puestos reaccionan para formar permutitas o si hay pérdida de algunos de ellos.

Al pretender realizar la preparación partiendo de soluciones idénticas a las anteriores, pero mezclándolas de tal manera que la relación de sílice a alúmina fuese de 50:1, apenas si se inició la precipitación, que sólo se alcanzó con aspecto y consistencia medianamente apreciables, cuando la relación fué de 6,25:5. El gel formado en estas condiciones se sometió a las mismas operaciones que el número 1, obteniéndose de él 780 grs. de permutita número 2, lo que hace en este caso $R = \frac{780}{43} = 18,1$.

De una manera similar cuando pretendimos realizar la preparación con una relación $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 5$, obtuvimos una papilla muy ligera. Con este dato y otros análogos pudimos colegir que sólo comienzan a aparecer resultados medianamente aceptables cuando la relación sílice:alúmina es igual a 1. Mezclando aquellas mismas soluciones en estas proporciones y sometiendo el gel obtenido a idénticas operaciones obtuvimos 470 grs. de permutita número 3, siendo, por lo tanto, $R = \frac{470}{54} = 8,7$.

De la comparación de los resultados obtenidos en estos tres casos es fácil deducir que la relación de concentraciones molares de sílice a alúmina precisa para obtener permutitas con arreglo a esta receta ha de variar precisamente dentro de los límites 1 a 6,25. Apareciendo en principio como la más favorable la relación 5:1, ya que para ella alcanza «R» su máximo valor.

Para la obtención de una segunda serie de preparados empleamos también so-

luciones de silicato y aluminato sódicos, procediendo en su manipulación de manera análoga a la indicada en una patente francesa (58). Se diferencia esta técnica de la anterior en que utiliza disolución de aluminato sódico, preparada disolviendo este producto en agua, o por ataque de granalla de aluminio con lejía de hidróxido sódico, por lo cual esta solución exenta de la gran cantidad de sales solubles que lleva el aluminato preparado por redisolución del precipitado de hidróxido aluminico en el seno de una disolución de una sal de aluminio.

La solución de silicato que empleamos contenía 3,45 por 100 de SiO_2 , y la de aluminato 5,04 por 100 Al_2O_3 . Primeramente se mezclaron en la relación molar sílice:alúmina = 5:1, se forma rápidamente un gel, que se escurre, seca, lava y vuelve a secar en las mismas condiciones que los productos de la serie anterior y se obtienen 740 grs. de permutita número 4 por lo que resulta $R = \frac{740}{36,5} = 20,2$.

Al pretender obtener la permutita según esta técnica y emplear un exceso de sílice en las soluciones madres, encontramos que sólo es posible lograrlo cuando la relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 8,95 a 1. En estas condiciones resultaron 170 grs. de permutita número 5. Habiendo partido de una solución equivalente a 11,3 grs. de aluminio será $R = \frac{170}{11,3} = 15,1$.

Si el exceso añadido fué de aluminato, la formación del gel utilizable apareció cuando $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ era de 1,66 a 1, en cuyo caso se obtuvieron 105 grs. de permutita número 6, para la cual resulta $R = \frac{105}{16,5} = 6,3$.

Se deduce de ello que con este procedimiento es factible el operar con relaciones de sílice a alúmina de 1,66 hasta 5. Destacándose a primera vista como más propicia la relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5:1$.

Con objeto de preparar la tercera serie de nuestros productos seguimos las indicaciones de la Permutit C.^o (157), cuyo procedimiento de obtención consiste en mezclar una solución de un compuesto no alcalino de aluminio con una solución de silicato alcalino y se agita perfectamente, sin que se forme el gel de manera inmediata, lo que permite añadir una nueva cantidad de aluminio bajo la forma de aluminato, lo que determina la formación del gel cuando ya se ha logrado la mezcla perfecta de las sustancias reaccionantes. De acuerdo con lo cual nosotros procedimos mezclando solución de sulfato de aluminio conteniendo 1,02 por 100 Al_2O_3 , con solución de silicato sódico que contenía 2,94 grs. de SiO_2 por 100, y añadiendo a la mezcla de estas dos soluciones una de aluminato sódico con un 2,04 por 100 de riqueza en óxido aluminico. En primer lugar, las disoluciones se mezclan en tales proporciones que la mezcla resultante contenga cinco moles de sílice por cada mol. de sexquíóxido de aluminio. Resultaron 300 grs. de permutita número 7, que indica que $R = \frac{300}{14,6} = 20,5$.

La segunda muestra de esta serie la preparamos introduciendo un exceso de sílice de tal manera que la relación de óxidos puestos fué de 8,38 SiO_2 a 1 de Al_2O_3 . Como quiera que a partir de 8,79 grs. de aluminio resultaron 260 grs. de permutita número 8, deducimos que $R = \frac{260}{8,79} = 27,2$.

La muestra que en esta serie fué preparada con mayor proporción de alu-

minio contenía en sus soluciones madres una relación de sílice a alúmina igual a 1:1, y habiendo resultado 250 grs. de permutita número 9 encontramos que $R = \frac{256}{12} = 21,3$.

En otra muestra en que se forzó un poco más el exceso de aluminio descendió bruscamente la cantidad de producto obtenido, siendo entonces $R = \frac{175}{19} = 9,2$. Si cotejamos los resultados obtenidos en la preparación de esta serie, hemos de inferir que la relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ que debe existir entre las materias primas para obtener mayor cantidad de producto ha de ser 8,38 a 1.

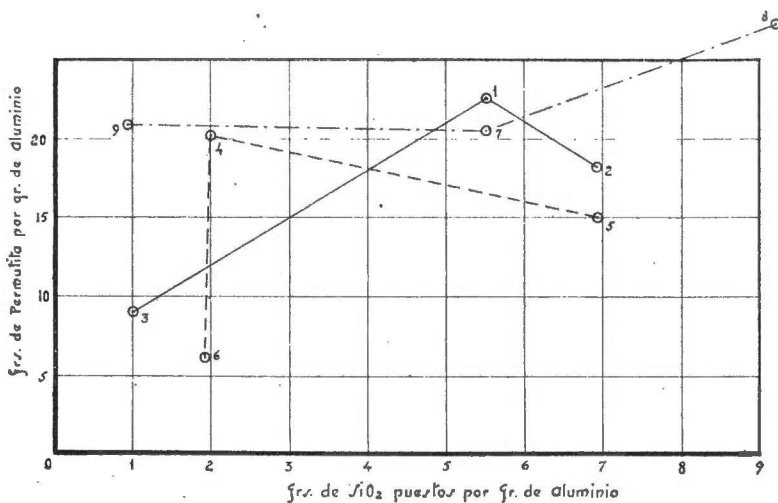


Fig. 1.

Al representar gráficamente los rendimientos de las obtenciones en función de las cantidades de aluminio y sílice utilizadas (fig. núm. 1), vemos que en cuanto a la cantidad de la permutita suministrada podemos clasificarlas en el orden siguiente:

1.º Dentro de cada serie:

Serie 1.ª: 1, 2, 3.

Serie 2.ª: 4, 5, 6.

Serie 3.ª: 8, 9, 7.

En conjunto:

8, 1, 9, 7, 4, 2, 5, 3, 6.

apareciendo aquí ordenadas las permutitas por orden de rendimientos decrecientes.

ANÁLISIS QUÍMICO Y DISCUSIÓN DE LA FÓRMULA

Una vez obtenidas las muestras de las diferentes permutitas procedimos, en primer lugar, a verificar su análisis químico para tener idea de la composición de nuestros productos y relacionar esta composición con las sustancias iniciales y las proporciones en que éstas son empleadas.

Todos los análisis fueron practicados según las técnicas generales descritas por Treadwell (150) para el análisis de los silicatos solubles en los ácidos, y las indicaciones particulares de Biltz (23) para el análisis de las zeolitas.

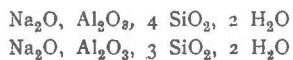
Los análisis dieron por resultado las siguientes proporciones centesimales:

Permutita — Núm.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂ %/0.....	30,28	26,25	14,28	22,10	28,15	29,90	25,80	21,51	15,69
Al ₂ O ₃ »	13,51	10,78	21,63	9,36	11,83	17,10	8,57	8,45	11,71
Fe ₂ O ₃ »	0,80	1,10	1,46	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O »	10,91	6,53	17,45	5,09	6,55	10,16	5,41	5,06	5,21
H ₂ O »	44,43	55,24	45,30	63,60	53,34	42,97	60,30	65,10	67,51

las cuales conducen a las proporciones moleculares que insertamos a continuación:

Permutita — Núm.	FÓRMULA
1	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 4 SiO ₂ , 19 H ₂ O
2	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 4 SiO ₂ , 29 H ₂ O
3	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , 12 H ₂ O
4	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 5 SiO ₂ , 44 H ₂ O
5	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 5 SiO ₂ , 28 H ₂ O
6	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 4 SiO ₂ , 15 H ₂ O
7	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 5 SiO ₂ , 40 H ₂ O
8	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 4 SiO ₂ , 45 H ₂ O
9	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 3 SiO ₂ , 47 H ₂ O

En la bibliografía mineralógica se encuentran descritos bajo la denominación de zeolitas naturales, un amplio grupo de silicatos aluminicos básicos hidratados de potasio, sodio, calcio, bario o estroncio, y si de entre ellos nos fijamos en los sódicos, nos encontramos con que dos de los representantes más característicos de este grupo, la analcima y la natrolita (*), poseen una composición:



sensiblemente análoga a la que hemos encontrado para los productos preparados por nosotros.

A la vista de estos resultados nos parece interesante compararlos con los obtenidos por L. Macabet (102) al analizar varias zeolitas naturales y sintéticas de génesis desconocida:

ZEOLITA	1 N (*)	2 S	3 S	4 S	5 S	6 S	7 N	8 S	9 N	10 S	11 S
SiO ₂ %/0.....	40,0	39,5	29,6	35,0	43,0	35,1	38,7	37,4	48,7	50,0	53,8
Al ₂ O ₃ ».....	8,8	20,4	10,7	19,4	21,8	9,1	7,9	17,5	11,2	6,3	14,95
Fe ₂ O ₃ ».....	24,6	2,2	—	—	—	—	22,5	—	20,9	—	trazas
CaO ».....	—	—	—	2,0	—	—	trazas	1,4	—	—	0,18
Na ₂ O ».....	11,5	10,2	15,6	11,4	10,9	23,2	13,6	12,6	10,9	11,0	8,75
H ₂ O ».....	15,9	28,2	42,4	31,5	23,9	33,1	16,2	30,9	9,2	33,6	21,7

(*) N = natural; S = sintética.

Estos porcentajes conducen a las siguientes proporciones moleculares referidas a una mol. de Al₂O₃:

(*) Debemos el disponer de una muestra de este mineral, con el que más tarde realizamos algunos ensayos, a la amabilidad del Prof. Dr. Martín Cardoso, del Museo Nacional de Ciencias Naturales, Instituto José de Acosta, del C. S. I. C., a quien queremos hacer aquí patente nuestra gratitud

ZEOLITA	FORMULA
1 N	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2, 4 \text{H}_2\text{O} (*)$
2 S	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2, 12 \text{H}_2\text{O}$
3 S	$2 \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 5 \text{SiO}_2, 15 \text{H}_2\text{O}$
4 S	$2 \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2, 9 \text{H}_2\text{O}$
5 S	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2, 16 \text{H}_2\text{O}$
6 S	$4 \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 7 \text{SiO}_2, 23 \text{H}_2\text{O}$
7 N	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2, 5 \text{H}_2\text{O}$
8 S	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 4 \text{SiO}_2, 10 \text{H}_2\text{O}$
9 N	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2, 5 \text{H}_2\text{O}$
10 S	$3 \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 14 \text{SiO}_2, 31 \text{H}_2\text{O}$
11 S	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{SiO}_2, 9 \text{H}_2\text{O}$

(*) El hierro puede sustituir al aluminio por isomorfismo y el calcio al sodio por permutación; por lo cual en las fórmulas, bajo Na_2O se comprende $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ y bajo Al_2O_3 , éste mas Fe_2O_3 .

Como indicábamos en las primeras páginas de este trabajo, se sabe que la fórmula tipo de las zeolitas es $\text{R}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, x\text{SiO}_2$ y H_2O . Las zeolitas 1, 2, 5, 7, 8, 9 y 11 del autor francés parecen responder a esta fórmula general. La razón $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ es igual a la unidad, y la suma de los átomos de oxígeno (excepto los del agua) es sensiblemente el doble de la suma de los átomos de silicio y aluminio.

En las zeolitas 3, 4, 6 y 10 aparece un exceso de Na_2O , cuya presencia justifica el autor citado diciendo que aparece compensada por un exceso de anhídrido silícico, ya que estos productos industriales retienen por adsorción una cantidad notable de silicato sódico. Así, por ejemplo, en la fórmula de la zeolita núm. 3, descontando 1,44 moléculas de SiO_3Na_2 quedan los elementos constitutivos de una permutita $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3$ que coincide con las fórmulas propuestas para estos productos. De igual forma se comporta la zeolita núm. 6 si se le restan 3,2 moles. de SiO_3Na_2 . Esta manera de proceder de L. Macabet pudiera tener algún parecido con la formulación propuesta por E. Gruner (l. c.), más difiere de ella en que aquí lo que se separa de la fórmula es silicato sódico, mientras que en la formulación de Gruner lo separado es ácido silícico. Quedando, por lo tanto, también patente de esta manera que estas zeolitas contienen un exceso de óxidos alcalinos que influirán, seguramente con desventaja, en su utilización industrial.

La zeolita núm. 10 es aún más anormal, puesto que a pesar de que se admita como bueno el argumento de L. Macabet y le restamos dos moles de silicato sódico, le queda todavía un «resto» muy rico en sílice: 12 moles de SiO_2 para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$.

A continuación insertamos las fórmulas de nuestras permutitas, escritas según el sentir de Gruner:

Permutita	FORMULA
1	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 2 \text{SiO}_3\text{H}_3 - 15 \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 2 \text{SiO}_3\text{H}_3 - 25 \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 20 \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 3 \text{SiO}_3\text{H}_3 - 32 \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 2 \text{SiO}_3\text{H}_3 - 11 \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 3 \text{SiO}_3\text{H}_3 - 16 \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 3 \text{SiO}_3\text{H}_3 - 28 \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots 2 \text{SiO}_3\text{H}_3 - 48 \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Na}_2 \dots \dots \dots \text{SiO}_4\text{H}_3 - 43 \text{H}_2\text{O}$

Resulta, pues, que en franco contraste con la otra serie de zeolitas que no poseen la debida concordancia con la fórmula tipo, todos los productos preparados por nosotros se encuentran contenidos perfectamente dentro de la fórmula general de las permutitas en sus diversos aspectos, sin que tengamos que establecer hipótesis más o menos fundadas para asegurar la validez de su fórmula.

Asímismo tampoco aparecen entre nuestros preparados productos con extraordinario contenido en sílice y no tuvimos posterior interés en obtenerlos, por cuanto que, a pesar de la aseveración de N. Cernescu (31) de que la capacidad máxima de cambio crece con el enriquecimiento en sílice, ya demostró Macabet (l. c.), en el caso concreto de su zeolita núm. 10 con 14 de SiO_2 y en otras análogas, que estos productos con grandes contenidos de anhídrido silícico no poseen mejores propiedades que los que contienen relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores que 6.

Es bien cierto que si estas ideas de Macabet están en contraposición con las de Cernescu, coinciden exactamente con las J. Lavoilay (l. c.), de que los silicoaluminatos naturales que presentan gran

capacidad de cambio de bases son compuestos del tipo zeolita que se encuentran en las diferentes arcillas cuya fórmula bruta es:



Las mismas ideas están apoyadas por el hecho de que tampoco poseen interés técnico aquellas zeolitas artificiales que contienen más de 6 moles de SiO_2 para cada una de Al_2O_3 (U. S. A. P. 1.906.163).

En la formación del gel de sílice a partir de los silicatos alcalinos juega un papel fundamental la concentración de H^+ , existiendo para para cada concentración de silicato un espacio límite de los valores del pH en el cual tiene lugar la formación del gel (125). Dado que la obtención de permutita por vía húmeda es un proceso algo similar al anterior, pudiera ser posible que en nuestro caso influyese el pH del líquido madre en la formación y composición del gel de permutita, más como aquí no tendría significación la medida del pH por operarse con líquidos fuertemente alcalinos, optamos por valorar el contenido en NaOH de los líquidos residuales y encontramos los valores siguientes:

Líquido de la permutita Número	Gramos de NaOH por 1.000 c. c.
1	14,40
2	43,18
3	9,13
4	—
5	42,0
6	9,01
7	0,42
8	6,79
9	17,43

que llevados a la gráfica núm. 2 nos demuestran que la alcalinidad de los líquidos tiene poca influencia en la composición de la permutita.

Si establecemos la relación existente entre las proporciones en que se mezclan sílice y alúmina en las soluciones de las materias primas y las proporciones en que se encuentran en las permutitas (figu-

ra núm. 3), vemos que en las permutitas 3, 4 y 7 se halla la misma relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que la que existía en las soluciones que se mezclaron para su obtención.

Ordenando nuestras permutitas por orden decreciente de su cociente

$$r = \frac{\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ puesto}}{\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ hallado}}$$

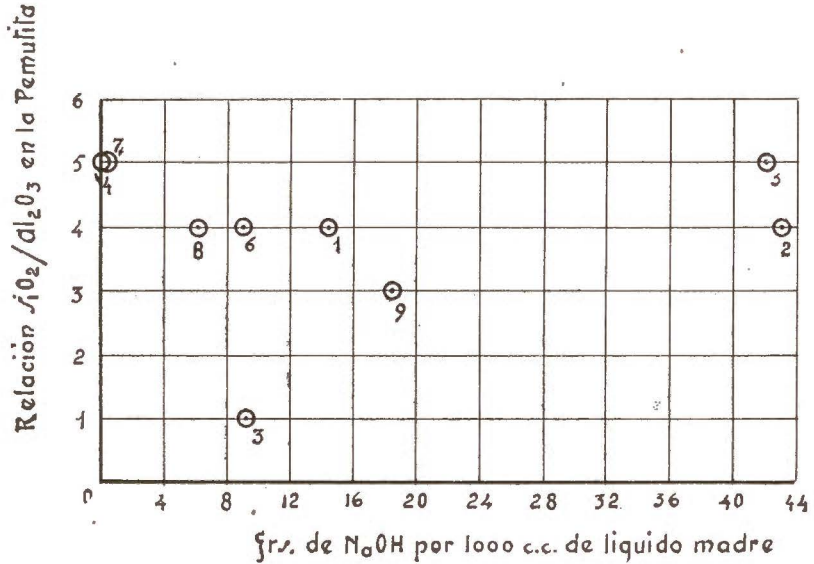


Fig. 2.

se obtiene la serie siguiente:

				3			
Permutita.....	9	6	4	1	2	5	8
				7			
r.....	0,33	0,42	1	1,25	1,56	1,79	2,09

pero cuando la ordenación se hace de acuerdo con las pérdidas de materias primas que quedan sin precipitarse en los líquidos madres resulta la serie:

Permutita.....	1	3	4	7	9	8	2	6	5
% de sustancia perdida....	0	0	0	0	5 Al	30 SiO ₂	31 SiO ₂	41 SiO ₂	5 Al 39 SiO ₂

Esta serie está de acuerdo con lo expresado en la gráfica núm. 3, según la cual en las permutitas (69) 3, 4 y 7 existe existe la misma

relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ que en su correspondiente mezcla reaccionante, por lo que ha de considerarse como más favorable para la obtención de permutitas el mezclar las soluciones de las materias primas

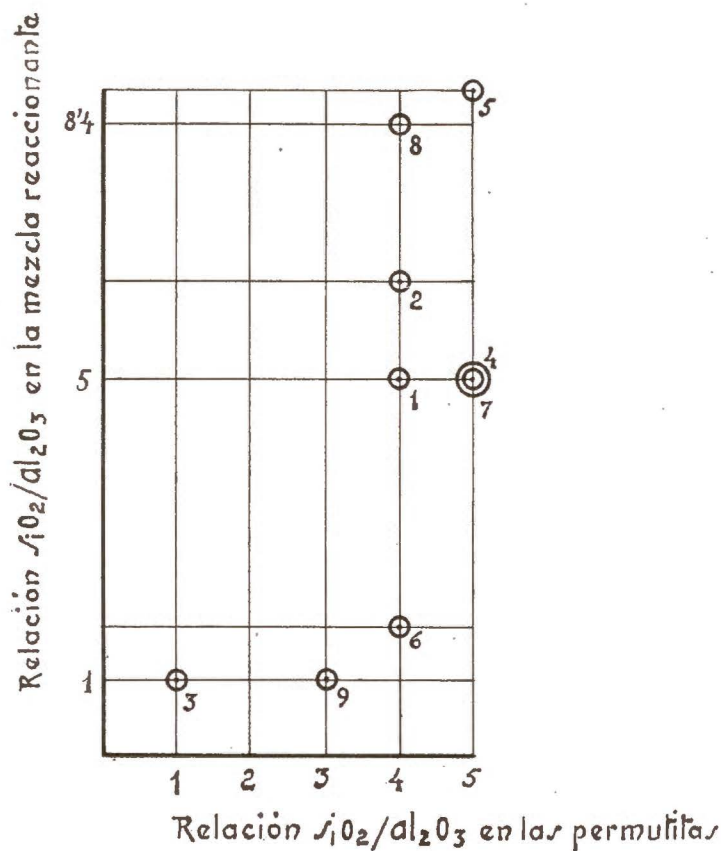


Fig. 3.

de tal manera que en la mezcla reaccionante la relación sílice:alúmina sea igual a 5 o a 1.

VALORACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAMBIO DE BASES

Obtenidas y analizadas las permutitas base de nuestro trabajo, intentamos valorar su capacidad de cambio, para de este dato inferir su mayor o menor importancia técnica y finalmente, relacionar su valor industrial con las condiciones de su formación.

Al revisar la bibliografía concerniente a esta materia apenas si se encuentran métodos de valoración que no sean la reproducción en escala de laboratorio del proceso de cambio para el que se emplean las permutitas en la práctica. Conforme a esto se basan la mayoría de ellos en dejar pasar un agua de dureza conocida (generalmente una disolución de cloruro cálcico) a través de una columna de permutita contenida en un tubo de vidrio y determinar la dureza residual.

No deja de llamar la atención que si bien en la bibliografía técnica de las permutitas se encuentran pocos métodos de valoración, existen en Edafología bastantes técnicas para la determinación de las bases adsorbidas por el suelo (7). El fundamento de la mayoría de ellas es el producir el cambio de bases con una disolución de una sal (cuyo catión no sea de los que tiene retenidos el complejo adsorbente) y determinar en la solución resultante los cationes extraídos.

Otros se basan en la saturación con calcio del material en cuestión mediante lavado con solución de cloruro cálcico, después de lo cual el calcio adsorbido es desplazado por lavado con solución de acetato amónico y entonces determinado con permanganato potásico después de su precipitación como oxalato.

Existen también métodos que, basados en el mismo principio utilizan la saturación con bario, amonio u otras bases.

Y como quiera que ya anteriormente hemos expuesto la identidad del comportamiento de las permutitas con el fenómeno del cambio de bases que se manifiesta en los terrenos, pensamos que tal vez pudiéramos utilizar alguno de estos métodos para valorar nuestras permutitas.

Es más, como posteriormente pudimos comprobar que los métodos que emplea la Edafología están mejor estudiados y poseen una exactitud mayor que los propios de las permutitas, optamos por elegir uno de ellos como método de control para ir comparando con él los resultados que obtuviésemos por otros caminos. No decidiéndonos a adoptar como exclusivo para nuestros ensayos uno de este tipo, porque, como veremos a continuación, el único inconveniente que presentan estos métodos es el necesitar un mínimo de siete días para su completa realización, y no hemos de olvidar que en un análisis industrial interesa en muchos casos, más que una escrupulosa exactitud, la rapidez con que nosotros podamos comprobar y regular la marcha de una fabricación, lo mismo que dictaminar sobre la bondad de un producto que se ofrece en el mercado, para cuyo análisis casi nunca se da al químico tanto tiempo como él deseara para su labor.

Para nuestras experiencias de control utilizamos la técnica de valoración de la capacidad de cambio de bases empleadas por el INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA (*). Esta técnica, esquemáticamente, consiste en:

Dejar 5 grs. de suelo durante tres días en contacto con 50 c. c. de solución neutra de acetato bórico normal, agitando de cuando en cuando. Se decanta y lava con 150 a 250 c. c. del mismo acetato en porciones de 30 ó 50 c. c. A continuación se lava con alcohol de 90° hasta la desaparición del ión bario, dejando estar tres días con 50 c. c. de solución normal de cloruro amónico; al cabo de este tiempo es decantado el líquido y se lava el residuo con porciones de 30 c. c. de solución de

(*) Hacemos constar aquí nuestro reconocimiento a los Dres. Alexandre y García Vicente, de dicho Instituto, por habernos impuesto en las técnicas a que hacemos alusión.

cloruro amónico hasta desplazar todo el ión bario adsorbido. Reuniendo la porción decantada de cloruro amónico con las sucesivas porciones de lavado se practica en el conjunto la determinación cuantitativa del bario de la manera usual (151). De la cantidad de bario encontrado se deduce el fijado por el suelo.

De acuerdo con estas ideas comenzamos por valorar una muestra de la permutita «A», utilizando la técnica de Larian y Mann (95), quienes prescriben lavar las permutitas con agua destilada hasta privarlas del álcali libre y, después de dejar equilibrar su peso con las condiciones atmosféricas, toman 15 grs. de permutita de los tamaños de grano comprendidos entre los tamices 14 y 20 y los colocan en tubos de 20 mm. de diámetro que tienen uno de sus extremos obturado por un tapón de lana de vidrio de una longitud superior a 20 mm., con el fin de que pueda servir de base a las permutitas y al propio tiempo asegurar una afluencia más uniforme del agua, que pasa a una velocidad aproximada de medio litro por hora. El curso de cada experiencia es seguido empleando una solución jabonosa; continuando los ensayos hasta la aparición del ión calcio en el agua efluente.

Los resultados de la valoración se indican en el cuadro siguiente, donde se insertan también los valores obtenidos al emplear el método edafológico.

Antes de dar cuenta de los resultados obtenidos en las valoraciones de la capacidad de cambio de bases creemos conveniente aclarar que la actividad de una permutita puede definirse por su *índice de cambio* (160), que es la cantidad de permutita expresada en kilogramos necesaria para fijar 10 gramos de óxido cálcico. Por el *poder permutante* (126, 118) o cantidad de óxido de calcio fijado por 100 kilogramos de permutita: Por los *gramos de carbonato cálcico* o grados de dureza equivalentes separados del agua por litro de permutita (25), o también por el número de *miliequivalentes* de un catión que adsorben 100 gramos del producto a analizar.

Esta cantidad de sustancia debe entenderse siempre que es del producto dejado equilibrar con las condiciones ambientes, ya que el operar con productos desecados a determinada temperatura, como hacen otros autores, p. e., L. Macabet (l. c.), suministra datos que no van de acuerdo con la realidad, ya que a 100° C. las permutitas; como veremos más adelante, no pierden toda su agua, ni tan siquiera una parte fija de ella.

En lo que sigue expresaremos los resultados de las valoraciones por el número de miliequivalentes adsorbidos por 100 grs. de permutita, ya que esta manera de expresarlos nos parece la más racional, por cuanto que su valor es independiente del catión que se considere, lo cual permite establecer las comparaciones con más facilidad, aparte de que resulta muy fácil pasar de esta nomenclatura a cualquiera de las otras si ello interesa en algún caso particular.

Método de valoración	Gramos de permutita	Solución actuante de Cl_2Ca conteniendo 0,0949 grs. de Ca por 100	Duración de la valoración	Miliequivalentes de Ca por 100
Larian y Mann.....	A — 15	5.400 c. c.	6 días	150,5
» »	A — 15	7.200 c. c.	7 »	199,2
Edafológico.....	A — 0,4924		12 »	333,5
Larian y Mann.....	B — 15	5.600 c. c.	6 »	116
» »	B — 15	4.200 c. c.	6 $\frac{1}{2}$ »	101
Edafológico.....	B — 0,3920		11 »	257

Se observa que aparte de la lentitud del método (excesiva para fines industriales, aunque sea la mitad de la del método de control), motivada por el mucho tiempo (no menos de cuatro días) en que se tarda en privar del álcali a las permutitas, éste suministra además números sistemáticamente bajos.

Inconvenientes similares encontramos al utilizar un semimicro, método que se ha propuesto recientemente (16).

De realización más engorrosa y todavía de mayor consumo de producto a analizar es otro método de análogo fundamento a los anteriores (160), y que utiliza 300 gramos de permutita introducida en un tubo de cobre de 1.500 mm. de largo por 25 mm. de diámetro, que contienen en su extremo inferior una capa de grava de cuarzo de 10 centímetros de espesor. Se lava primero el producto con solución salina, después con agua destilada y, por último, con agua de dureza conocida hasta que salga con medio grado de dureza. Conociendo la dureza inicial del agua y la cantidad de ella que ha pasado se calcula el índice de cambio de la zeólita.

L. Macabet, en su trabajo sobre las zeolitas (l. c.), utiliza dos métodos para el estudio del cambio de iones; en uno de ellos, que llama a «volumen constante», pone en contacto la zeólita a estudiar con un volumen conocido de solución valorada de cloruro cálcico y determina a intervalos regulares la cantidad de calcio que queda en la solución, prosiguiendo la operación hasta que se alcanza el equilibrio, agitando de tiempo en tiempo para facilitar el contacto de la zeólita con la solución.

En el otro método, llamado a «volumen variable», hace pasar a través de un peso dado de zeólita un cierto volumen de solución valorada de cloruro cálcico y continúa el paso del líquido hasta que la solución salga con el mismo contenido en calcio que el primitivo.

El segundo método no se diferencia en nada del que nosotros ensayamos primeramente, por lo que sólo probamos a utilizar el primero de los que usa L. Macabet. Aun cuando ya de los datos que él obtiene se deduce que existe una gran variación de los resultados, según se empleen soluciones de calcio más o menos diluídas y según el grado de pulverización en que se encuentre el producto problema.

Así, por ejemplo, operando con datos tomados de su trabajo se obtienen los siguientes resultados:

ZEOLITA — Núm.	Solución empleada	Miligramos de Ca fijados por gramo de zeolita	Miliequivalentes por 100
6 en grano....	Cl ₂ Ca N/10	30	150
6 » »	» N/100	6	30
6 en polvo.....	» N/10	60,9	304,5

Parece, pues, deducirse que el valor máximo de la capacidad de cambio se obtendrá siguiendo este método, utilizando el producto en polvo y tratándolo con solución de Cl₂Ca N/10. También se intuye de las experiencias de su autor que el tiempo óptimo de contacto de la solución saturante con la zeolita ha de ser de hora y media.

Para comprobar si de esta manera se obtienen resultados utilizables nosotros procedimos del siguiente modo:

Cerca de un gramo de permutita, pulverizada de manera que pase totalmente por el tamiz de 45 mallas por centímetro equivalente al número 22 de la Nueva Nomenclatura de la Comisión Internacional de Normalización, y pasa menos de un 15 por 100 a través del tamiz número 20, es mezclado con 50 c. c. de solución décimo normal de cloruro cálcico exactamente valorada, y se agita continua y mecánicamente durante noventa minutos. Al cabo de los cuales se filtra la suspensión y se valora el calcio residual. Del calcio fijado se deduce la capacidad de cambio de la permutita. Con esta técnica obtuvimos los siguientes resultados:

Permutita — Núm.	Gramos	Mgrs. de Ca pueso	Mgrs. de Ca fijado	m. e. por 100	m. e. por 100 según el método edafológico
5	0,9903	93	30,75	157,2	198,1
5	1,0389	93	31,25	150,9	—
4	1,6606	93	22,7	68,6	183,8
4	1,2069	93	17,44	72,25	—

A la vista de estos resultados sistemáticamente bajos recordamos que en los trabajos de Austerweil (l. c.) sobre las permutitas se dice que el modo de acción de ellas se rige por las leyes de la extracción de Berthelot. Si ello es cierto, quiere decirse que se deberán obtener valores superiores para la capacidad de cambio de bases ensayada por el procedimiento de Macabet, si en lugar de agitar con una sola porción de la solución saturante lo hacemos sucesivamente con varias porciones de la misma. En efecto, cuando agitamos cada muestra a ensayar con cinco porciones de 30 c. c. de solución de cloruro cálcico N/10 encontramos lo siguiente:

Permutita — Núm.	Gramos	Mgrs. de Ca puesto	Mgrs. de Ca fijado	m. e. por 100	m. e. por 100 según el método edafo- lógico
5	0,2254	279	8,4	186,5	198,1
5	0,2442	279	8,6	176,5	—
9	0,2132	279	7,20	169,0	183,8
9	0,4350	279	14,04	161,5	—

Estos resultados están de acuerdo con nuestras previsiones, aun cuando no llegan todavía a alcanzar los valores medios que se obtienen empleando el método de control, por lo que hubimos de desistir de su uso posterior.

Dado este estado de cosas, llamó poderosamente nuestra atención un método acelerado para la determinación de la capacidad de cambio de bases de las permutitas que aparece a continuación del ya citado (160), y en el que se afirma que aunque da resultados ligeramente menos buenos que otros son, sin embargo, perfectamente comparables. Este método consiste, en esencia, en agitar un gramo de permutita con 50 c. c. de agua destilada, añadir una punta de navaja de sal marina, agitar, dejar sedimentar y decantar. Lavar el depósito varias veces por decantación hasta total eliminación del ión cloro. Verter en seguida sobre el recipiente 100 c. c. de agua de dureza conocida, agitar, filtrar y determinar la dureza residual del filtrado.

Realizados unos ensayos con permutitas procedentes de la industria y otras preparadas por nosotros, encontramos los valores que a continuación se insertan:

Permutita	Gramos	Mgrs. de Ca puesto	Mgrs. de Ca fijado	m. e. por 100	m. e. por 100 según el método edafo- lógico
A	0,8516	300,4	55,95	324,6	333,5
A	0,7504	300,4	55,55	370,1	—
A	0,8888	216,3	23,3	131,2	—
B	0,8727	300,4	55,95	320,5	257,0
B	0,8002	300,4	70,38	429,0	—
B	1,292	216,3	22,5	61,5	—
T (*)	0,8362	256	39,6	236,7	225,0
T	0,7800	256	33,4	214	—
T	1,0786	128	33,45	155	—
T	1,0810	128	33,45	154,7	—
T	1,2142	64	21,1	86,85	—
T	1,2829	64	11,9	46,37	—
T	1,1193	64	10,9	48,69	—
T	1,3430	32	12,78	47,50	—
T	1,2165	32	13,9	57,55	—
T	1,1280	32	16,81	74,79	—
T	1,3009	15,36	4,96	19,06	—
T	1,3830	15,36	6,70	24,22	—
T	1,3904	15,36	7,96	28,60	—

(*) Preparado por nosotros.

En todos los ensayos anteriores agitábamos la permutita durante quince minutos con el agua de dureza conocida, que era, como siempre, solución de cloruro cálcico, y como quiera que, según dice Albareda (l. c., pág. 187), la velocidad con que se realiza el cambio de bases en las permutitas es tal que en cinco segundos se cambian sólo en 71 por 100 de las bses disponibles; en tres minutos más, el 75 por 100, y tras algunos días, el 98 por 100, podrían explicarse con esto los bajos resultados que se obtienen en alguna de las experiencias anteriores, aun que sería difícil coordinar este supuesto con los valores excesivamente altos que aparecen en otros casos en que se ha operado en las mismas condiciones.

Además, puesto que Beling (21) opina que el establecimiento del equilibrio en el cambio catiónico depende, entre otros factores, de la temperatura, efectuamos una serie de determinaciones con igual técnica que las precedentes, pero operando a 60° C., en cuyas circunstancias encontramos:

Permutita	Gramos	Mgrs. de Ca puesto	Mgrs. de Ca fijado	m. e. por 100	m. e. por 100 según el método edafológico
A	1,2338	57	36,3	147	333,5
A	0,8142	57	40,6	249	—
B	1,2053	57	37,7	156	257
B	0,7078	57	31,84	225	—

Números que en unión de los del cuadro anterior nos demuestran bien claramente la poca exactitud del método que estudiábamos, ya que es casi imposible el obtener con él dos valores coincidentes al parecer por la dependencia de sus resultados de la relación calcio/permutita. Hipótesis que pudimos confirmar cuando al poner, en una serie de experiencias, exactamente la misma cantidad de calcio e ir variando las cantidades de permutita que se agitaban con ella, obtuvimos la serie decreciente de los valores de la capacidad de cambio de bases que insertamos a continuación:

Permutita	Gramos	Mgrs. de Ca puesto	Mgrs. de Ca fijado	m. e. por 100	m. e. por 100 según el método edafológico
A	0,4793	57	21,68	225,1	333,5
A	0,8074	57	29,9	178,9	—
A	1,0066	57	31,1	154,8	—
A	1,4830	57	35,0	118	—

En vista de ello hubimos de renunciar a seguir utilizando este método, que se mostraba inadecuado para nuestro objeto.

A esta altura cayó en nuestras manos una tesis doctoral de la señorita Dos Santos Pereira (135), por la que vinimos en conocimiento del método de Marshall (105) para la determinación de la capacidad de cambio de bases de sedimentos y arcillas aplicando la electrodiálisis, que ya con anterioridad se había utilizado con análogos fines (107, 32). En síntesis, el método consiste en electrodiálizar el material a estudiar para separarle todos los cationes cambiables y continuar el proceso durante algunas horas después de que el líquido catódico deja de dar un color rosa con la fenofitaleína. Conseguido esto, la sustancia se valora con álcali hasta obtener color rosa permanente en presencia de fenofitaleína. La valoración es lenta y sólo es completada después de media hora de reposo.

El aparato que utilizamos para nuestras experiencias es el que da idea el esquema (fig. 4), y fué construido bajo nuestra dirección siguiendo las indicaciones de P. Urbain (*).

Las experiencias que realizamos aparecen resumidas en el cuadro siguiente:

Permutita — Núm.	Gramos	Duración de la electro- diálisis — Horas	Tensión de la corriente — Voltios	c. c. de NaOH N/10 en la va- loración	m. e. por 100	m. e. por 100 edafológico
S	0,5395	4	65	0,3	4,5	305,1
S	1,6287	120 (1)	90	—	—	—
S	2,3217	110 (2)	90	3,0	12,9	—
S	0,8988	27 (3)	75	1,91	21,5	—
S	0,3040	407 (4)	60	—	—	—
S	0,1576	332	65	0,81	~ 50,0	—
S	0,1375	81	75	0,81	74,2	198,7
S	0,0016	25	75	0,40	64,9	—
S	0,1655	116	75	0,55	33,23	—

(1) En este tiempo no se consigue privar de reacción alcalina el catolito.

(2) Para acortar al tiempo de diálisis se lava la permutita en polvo puesta sobre un filtro hasta que las aguas no sean alcalinas y entonces es cuando se comienza a electrodiálizar, sin que a pesar de esto se consiga extraer todo el álcali después de las 110 horas.

(3) Tomando la idea de Willians (166) tratamos de lavar la permutita con ácido acético medio normal en lugar de agua destilada para privarle del sodio más rápidamente y luego mediante lavado y breve electrodiálisis se eliminaría el exceso de ácido y se podría entonces valorar con hidróxido sódico décimo normal. Mas al intentar esto, comprobamos en repetidas ocasiones que la permutita se disolvía en ácido acético medio normal y en algunos casos hasta en el cuarto normal.

De los resultados de las últimas experiencias que más arriba extractamos se deduce que es posible privar de todo su álcali a cantidades de permutita de unos 0,1 grs. mediante electrodiálisis durante unas cien horas. Con ello, a pesar de la laboriosidad de su montaje, tendríamos logrado un notable ahorro de tiempo res-

(*) No hemos de seguir adelante sin expresar nuestro agradecimiento a la asistente de la Facultad de Ciencias de Oporto, señorita Dos Santos Pereira, por la amable remesa de toda la bibliografía concerniente a este método.

pecto a los otros métodos de valoración; pero también, como se infiere de las mismas experiencias, los resultados no son muy acordes entre sí y difieren mucho de los obtenidos por el método de control.

Estas oscilaciones de los resultados creemos se deben al comportamiento de la suspensión de permutita frente a la valoración con hidróxido sódico: procediendo según se indica en el método se alcanza muy pronto el punto de viraje de la fenolftaleína, pero el color rosa desaparece después de la media hora (fuera del contacto del aire) y la permutita sigue consumiendo álcali a los diez días de la primera adición que motivó el primer viraje. Por lo que, en resumen, hemos de concluir que el método de la electrodiálisis no es utilizable para la valoración de las permutitas por la dificultad de fijar el punto de viraje en la neutralización final.

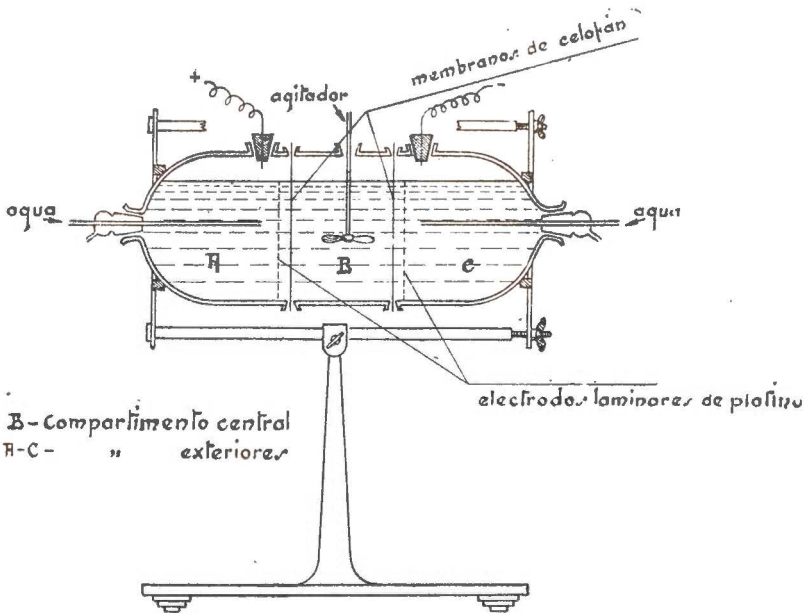


Fig. 4.

En un artículo reciente, J. de la Rubia y F. Blasco (133) recomiendan el método de Puri (145) para determinar los cationes de cambio de los suelos lavando con cinco porciones de solución N/2 de carbonato amónico, evaporando a sequedad, disolviendo en ClH N/10 y valorando el exceso de ácido con lejía de NaOH de la misma concentración. Cada 10 c. c. de NaOH empleados corresponden a m. e. de Na y K en 100 grs. de tierra fina.

Como quiera que este método, además de poseer una casuística que lo modifica según las sustancias presentes, lo que presupone una previa investigación de su existencia, y aun la valoración de su cuantía, hace preciso el lavado previo de la permutita hasta arrastrar todo el álcali en exceso, y ya hemos visto lo dilatada

que puede ser esta operación, resulta su técnica, aparte de la exactitud que con ella pueda lograrse, lo suficientemente lenta para no aconsejarnos su realización.

Aunque en la mayoría de los métodos edafológicos no se utiliza un material especial para sus determinaciones, R. W. Pearson y E. Truog (152, 115) propusieron sustituir la técnica de la filtración por la de la centrifugación con el empleo de unos tubos de centrifuga especiales y de una máquina de agitación para facilitar grandemente la operación y disminuir el tiempo necesario para su realización.

Posteriormente, Bower y Truog (27) establecen un método para la determinación de la capacidad de cambio de bases usando una colorimetría de manganeso que permite la ejecución completa de un proceso en menos de cuarenta y ocho horas. Guiados por la técnica que allí se expone, y para soslayar el empleo del manganeso con la consiguiente preparación de soluciones tipo y patrones de comparación, lo mismo que para evitar el empleo de reactivos costosos, como el peryodato, ensayamos una técnica parecida pero utilizando el catión bario en lugar del manganeso, puesto que este cambio no debe influir en los resultados, de acuerdo con la ley de la equivalencia en la sustitución de Way, y, porque, además, en nuestro caso estamos aún en mejores condiciones que en los casos más favorables de los suelos cuando contienen sólo un material grueso formado por silicatos inaccesibles a la acción disolvente del agua y al cambio de cationes, y un complejo adsorbente arcilloso-húmico insoluble en agua pero que ofrece cambio de bases en contacto con las disoluciones de sales, en cuyas condiciones todos los métodos edafológicos más o menos cómodos y rápidos son aceptables y dan resultados aproximadamente iguales (8).

Bower y Truog colocan 1 gr. de la sustancia en un tubo de centrifuga, lo saturan con cinco porciones sucesivas de solución de cloruro de manganeso (*). Separan el exceso de manganeso por sucesivos lavados con alcohol y después desplazan el manganeso cambiante con solución de acetato amónico, diluyen a un volumen conocido y destruyen la materia orgánica, oxidando el manganeso a ácido permangánico por acción del paraperyodato sódico y valoran el permanganato, formado mediante una colorimetría.

Al tratar de adaptar esta técnica a nuestro caso, saturamos la permutita con solución normal de acetato bórico, y cuando intentamos eliminar el exceso de ión bario mediante lavados con alcohol, observamos que al añadir la primera porción de alcohol se produce un precipitado, debido, sin duda, a la insolubilización del exceso de acetato bórico que impregna el sedimento, y dado que este precipitado ya no es arrastrado por los posteriores lavados con alcohol, el bario así depositado contribuye a dar números muy altos como resultado de la valoración.

(*) El que se consiga la saturación con sólo actuar unos sesenta minutos la solución de la sal se opone a los resultados encontrados por Hissink al estudiar la velocidad con que se realiza el cambio de bases, donde encontró que una permutita, aun después de varios días, sólo cedia el 98 por 100 de su contenido en bases, particularidad a la que ya anteriormente hemos hecho alusión, mas confirma lo hallado por G. Austerweil (18) al demostrar que el mecanismo del cambio de bases está regido por las leyes de la extracción de Berthelot, en cuya interpretación el material cambiador de bases muestra frente a las soluciones acuosas de los cationes el papel de solvente no miscible y, por tanto, es fácil alcanzar rápidamente el equilibrio con varias extracciones.

Como comprobación de lo anterior insertamos una tabla con los resultados obtenidos en unas valoraciones de permutitas, eliminando en unos casos el exceso de bario sólo por lavados con alcohol, y en otros intercalando tres lavados con agua entre la saturación con ión bario y los lavados con alcohol:

Permutita	m. e. por 100 lavando siempre con alcohol	m. e. por 100 lavando tres veces con agua	m. e. por 100 según el método edafológico
N	246,6	232,1	231,2
N	249,6	231,4	—
4	200,3	179,3	184
4	192,3	178,9	—

Para tratar de evitar la determinación gravimétrica del bario practicamos unas valoraciones siguiendo la técnica de Aleschin (11), quien propone valorar el bario fijado por un terreno, precipitándolo por medio de una solución valorada de ácido sulfúrico y posterior evaluación del exceso de ácido.

En nuestro caso procedimos así: Cosa de 0,1 de permutita se coloca en un tubo de centrifuga y se satura con solución de acetato de bario, se lava tres veces con 25 c. c. de agua destilada y después con porciones de alcohol de 95 por 100 hasta que no acuse bario. El sedimento se pasa con ayuda de un poco de agua a un vaso de precipitados, se calienta y añade cantidad suficiente de ácido sulfúrico N/10, dejando reposar quince minutos y valorando el exceso de ácido con lejía de hidróxido sódico.

Los valores obtenidos con esta técnica de Aleschin aconsejan prescindir de su empleo, ya que suministra resultados tan oscilantes como los que se resumen en el cuadro adjunto:

Permutita	Gramos	c. c. de SO_4H_2 N/10 gastados	m. e. por 100	m. e. por 100 por el método edafológico
N	0,2062	3	145,4 (1)	231,2
N	0,1392	2,08	149,8 (2)	—
4	0,1878	1,06	56,5 (1)	184
4	0,1294	3,63	279,7 (2)	—

En conclusión, la técnica que nosotros proponemos para evaluar la capacidad de cambio de bases de las permutitas es la siguiente:

«Se pesa exactamente cosa de 0,1 gr. de permutita pulverizada de tal modo que pase totalmente a través del tamiz número 22 y quede retenido el 85 por 100 por el tamiz número 20 y se coloca en un tubo de centrifuga de 30 c. c. de capacidad terminado en punta aguda. Se le añaden 25 c. c. de solución normal de acetato

bárico, tapándolo y agitando vigorosamente durante cinco minutos, se destapa y lava el tapón y los bordes del tubo con alcohol de 95 por 100 y se centrifuga durante otros cinco minutos a 1.500 revoluciones, se decanta el líquido claro y se repite la operación cinco veces. Después de la saturación con bario se practican primero tres lavados con sendas porciones de 25 c. c. de agua destilada y luego se continúa con análogos lavados con alcohol hasta completo arreste del poco ión bario que pudiera quedar excedente, para lo cual suelen ser suficientes dos o tres lociones. Finalmente, desplazamos el bario cambiabile mediante lavados sucesivos con solución normal de cloruro amónico, comprobando mediante ensayos parciales que ya no se extrae más bario y reservando los líquidos en que se efectúan estas pruebas, para una vez terminado el desplazamiento reunirlos todos y efectuar la precipitación del bario por medio del ácido sulfúrico según el procedimiento clásico (151). A partir de la cantidad de sulfato bárico encontrado se calcula la capacidad de cambio de bases del material ensayado, expresándola en miliequivalentes por 100 grs. de producto.»

En la tabla que incluimos se expresan los resultados obtenidos para la capacidad de cambio de bases de permutitas por el método que nosotros proponemos en comparación con los resultados que se obtienen empleando el método edafológico que usamos como control:

Permutita	Gramos	Método empleado	Duración — Días	m. e. por 100	Error absoluto sobre la media
V	1,0000	Edafológico	24	292,5	—
V	0,5000	»	18	291,2	—
V	0,1324	Propuesto	2	280,8	— 2,0
N	1,0000	Edafológico	22	230,7	—
N	0,5000	»	17	231,8	—
N	0,1688	Propuesto	2	229	— 2,2
4	1,0000	Edafológico	24	182,8	—
4	0,5000	»	16	185,2	—
4	0,1327	Propuesto	2	179,3	— 4,7
Natrolita	0,3645	Edafológico	21	42,54	—
»	0,1618	Propuesto	2	39,06	— 3,48

Creemos suficientes estos resultados para demostrar las grandes ventajas que se consiguen al utilizar el método de valoración que proponemos, ya que con una exactitud muy suficiente para la industria o transacciones comerciales podemos evaluar a actividad de una permutita en menos de dos jornadas de trabajo, y en todo caso los números obtenidos son menos empíricos que los hallados usualmente y directamente comparables con los que los edafólogos obtienen para los suelos.

Al realizar la valoración sistemática de las permutitas objeto de este trabajo obtuvimos los resultados siguientes:

Permutita	Gramos	SO ₃ Ba encontrado	m. e. por 100	Valor medio
1	0,1233	0,0278	193	—
2	0,1226	0,0257	177	—
3	0,1139	0,0237	194	—
4	0,1327	0,0273	179,3	—
5	0,1311	0,0307	199,1	190,2
6	0,1169	0,0409	303,3	—
7	0,1007	0,0169	145,7	—
8	0,1577	0,0248	136,5	—
9	0,1548	0,0327	184,2	—

A continuación insertamos los valores de la capacidad de cambio de bases que fueron obtenidos por aplicación de nuestro método a algunas permutitas procedentes de la industria:

Permutita	Gramos	SO ₃ Ba encontrado	m. e. por 100	Valor medio
A	0,1122	0,0432	330,7	—
B	0,1231	0,0367	256,1	288,9
V	0,1522	0,0514	289,9	—

Comparando estos valores con los obtenidos para nuestros productos se acusa una ligera superioridad de los productos comerciales sobre los obtenidos en el Laboratorio, mas es fácil observar que esta superioridad es sólo aparente por cuanto al contenido medio de agua de las permutitas comerciales es de un 26 por 100 y el de las preparadas por nosotros es de un 55 por 100, lo que hace que referidos los valores a las sustancias anhidras se obtenga una:

Capacidad de cambio de permutitas comerciales.....	390 m. e. $\frac{0}{10}$
» » » » nuestras permutitas.....	420 m. e. $\frac{0}{10}$

Si ordenamos nuestros productos con arreglo a su capacidad de cambio de bases obtenemos la sucesión siguiente:

6 5 3 1 9 4 2 7 8

Al representar gráficamente la capacidad de cambio de bases de nuestras permutitas en función de su relación SiO₂/Al₂O₃ nos resultó

la gráfica adjunta (fig. 5), de la que es fácil deducir que no existe dependencia alguna entre estas dos magnitudes, por cuanto permutitas con análoga capacidad de cambio de bases poseen relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muy divergentes y, recíprocamente, permutitas con análoga relación sílice : alúmina poseen valores muy dispares de la capacidad de cambio.

Cotejando los valores obtenidos para la capacidad de cambio de

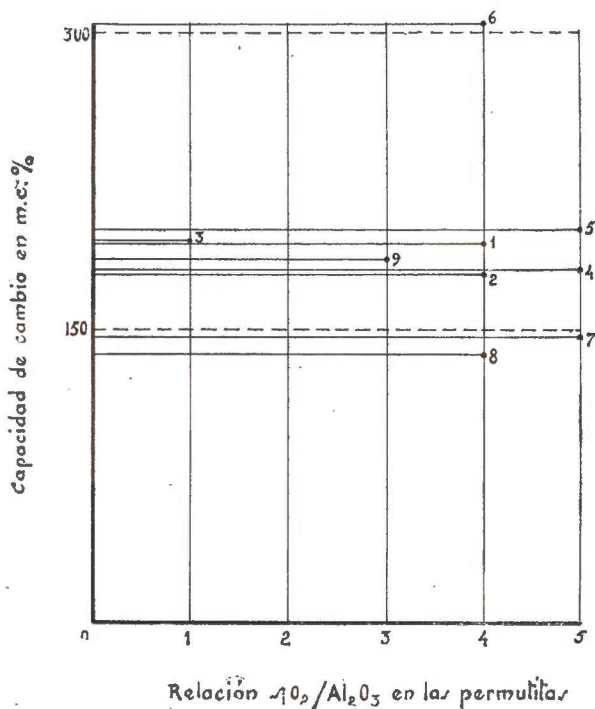
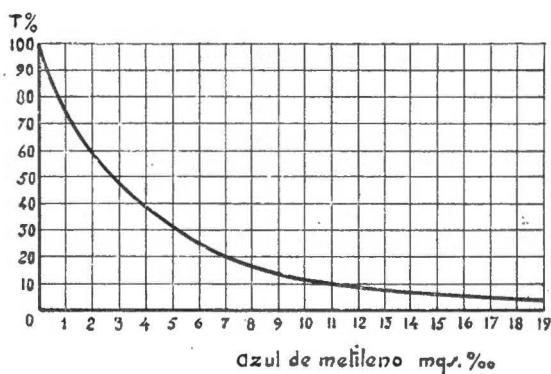


Fig. 5.

bases de nuestras permutitas con los rendimientos que se alcanzan al prepararlas, hemos de colegir que no es dable valorizar una permutita fijándose tan sólo en la mayor o menor cantidad de producto que se obtenga con determinada cantidad de materias primas, ya que puede verse que justamente las permutitas que dan peores rendimientos en su obtención son las que poseen mejores propiedades técnicas. Será, pues, la consideración de los dos factores, rendimiento y capacidad de cambio, desde el punto de vista económico, la que ha de permitir el dilucidar en cada caso cuál será el camino que deba seguirse.

ADSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO POR LAS PERMUTITAS

Hasta hace poco tiempo la adsorción de los colorantes ha sido el procedimiento más empleado para determinar la capacidad de adsorción de ciertas sustancias de propiedades similares (carbones activos, tierras adsorbentes, arcillas plásticas, zeolitas, permutitas, etc.); siendo costumbre en la práctica hacer este ensayo valiéndose del azul de metileno. La adsorción se produce con regularidad y la coloración del líquido separado del adsorbato se mide por colorimetría si las proporciones entre la cantidad de sustancia adsorbente, concentración de la disolución y cantidad de ésta son empleadas en cantidades adecuadas (124).



Curva de calibrado del fotómetro para
soluciones de azul de metileno

Fig. 6.

Se han propuesto diversas técnicas para efectuar la medida de la adsorción del azul de metileno. Por encontrarla más racional adoptamos la utilizada por Raurich (l. c.), siguiendo al cual hemos empleado cantidades de sustancia no superiores a medio gramo que agitábamos con 25 c. c. de una disolución de azul de metileno al 5 por 1.000. Teniendo en cuenta que el tiempo de contacto no es indiferente, agitamos la mezcla exactamente durante un minuto y después de centrifugar durante quince a 3.000 revoluciones por minuto, dejamos reposar otros cuarenta y cinco minutos, al cabo de los cuales decantamos el líquido que sobrenada, y mediante una dilución conveniente los valoramos colorimétricamente. Para ello utilizamos un colorímetro fotoeléctrico «Lumetron Mod. 400-A», empleando su filtro naranja $\lambda = 580$. El aparato se calibró primeramente con soluciones tipo de azul de metileno purísimo Merck, comparadas contra agua destilada, resultando la curva de calibrado que se representa en la figura 6.

Después de calibrado el fotómetro procedimos a determinar la capacidad de adsorción de las permutitas, encontrando los datos que a continuación se resumen:

PERMUTITA Núm.	Gramos	Mgros. de azul de metileno adsorbi- dos por gramo de permutita
1	0,2778	139,4
1	0,1151	86,8
2	0,3599	45,15
2	0,1716	80,1
3	0,3000	52,3
3	0,1802	83,2
4	0,3546	78,25
4	0,3588	95,1
5	0,3303	100,3
5	0,2510	59,7
6	0,7070	84,1
6	0,4054	101,74
7	0,6729	63,1
7	0,3941	85,6
8	0,3647	80,8
8	0,2150	95,9
9	0,4341	66,2
9	0,3369	89,4

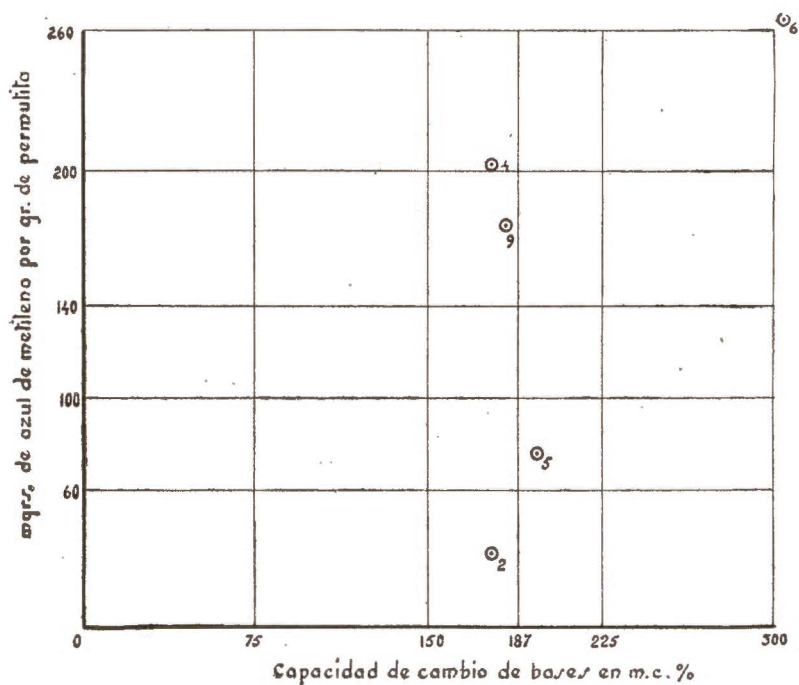
De la comparación de los resultados anteriores se deduce fácilmente que la cantidad de azul de metileno adsorbida depende, lo mismo que vimos anteriormente para el calcio, de la relación azul de metileno:permutita; por lo cual no pueden tomarse como constantes características de las permutitas los valores de la adsorción de metileno determinados según la técnica descrita.

Vista la identidad de comportamiento de las permutitas frente a las disoluciones de calcio y de azul de metileno, y para tratar de obtener valores concordantes en la fijación del azul de metileno, aun cuando Laroze y Alves (96) opinan que esta fijación en el caso de las arcillas tiene lugar por mecanismo distinto al del cambio de bases, nosotros utilizamos el mismo procedimiento de saturación que habíamos empleado para la determinación de la capacidad de cambio iónico de las permutitas. Es decir: una cantidad de permutita de aproximadamente 0,25 grs. exactamente pesada se agita en un tubo de centrifuga con 25 c. c. de solución de azul de metileno al 5 por 1.000 durante cinco minutos, se centrifuga otros cinco, se decanta el líquido y se repite cinco veces la operación, reuniendo los líquidos decantados, en cuyo conjunto se valora la concentración en azul de metileno.

He aquí los números que obtuvimos de esta manera:

PERMUTITA — Núm.	Gramos	Mgrs. de azul de metileno adsorbi- dos por gramo de permutita
2	0,4148	29,8
2	0,3548	35,2
4	0,2054	212,9
4	0,2300	190,0
5	0,3118	80,2
5	0,1701	73,5
6	0,2529	267,9
6	0,2825	268
9	0,2063	181,7
9	0,6033	173,5

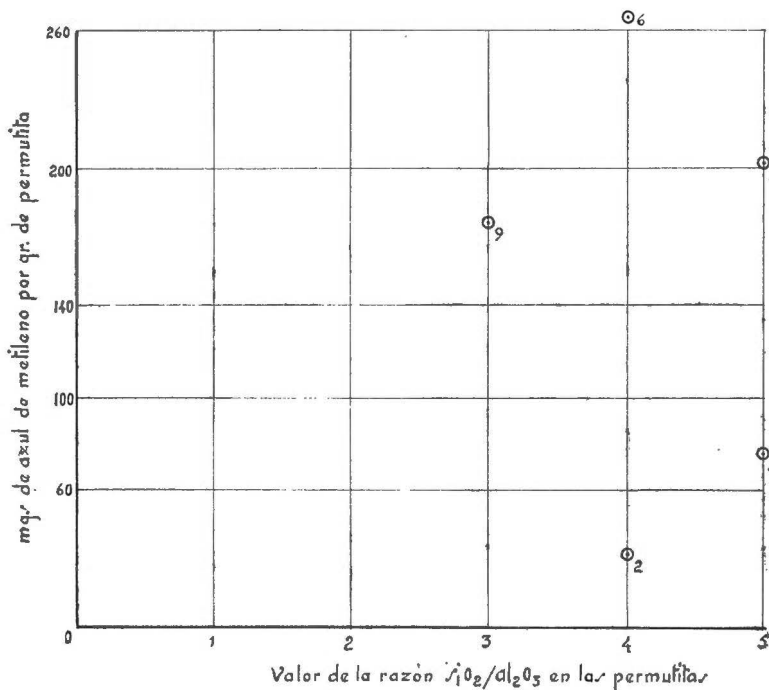
que nos probaron lo viable de nuestra idea, por cuanto los valores



Relación entre la capacidad de cambio de bases y
la adsorción de azul de metileno

Fig. 7.

hallados poseen una concordancia aceptable que no se obtiene con la técnica que empleamos primeramente, y al propio tiempo llevados a la gráfica adjunta (fig. 7) nos demuestran la inexistencia de una rela-



Variación de la adsorción con el
valor de la razón $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$

Fig. 8.

ción entre la capacidad de cambio de bases y la adsorción de azul de metileno por las permutitas.

Mattson (108) y Gutiérrez Ríos (81) han encontrado que la adsorción de azul de metileno por las arcillas naturales depende del valor de la razón SiO_2/R_2O_3 y del pH de la arcilla.

Al tratar de comprobar el comportamiento de nuestras permutitas en estas condiciones observamos que en ellas no existen relaciones entre la capacidad de adsorción frente al azul de metileno y su con-

tenido en sílice y alúmina (fig. 8), no teniendo aquí significación la dependencia entre la adsorción del azul de metileno y el pH de la sustancia, porque todas las permutitas poseen reacción alcalina.

DETERMINACIÓN DE LAS DENSIDADES APARENTE Y REAL Y POROSIDAD

Las permutitas, como todo material poroso, tiene una densidad aparente y una densidad real, porque tienen un peso pero dos volúmenes: el aparente que es la suma del volumen de las partículas y del volumen de los poros, y el real, que es sólo el volumen de las partículas. Dividiendo el peso por cada uno de estos dos volúmenes se obtienen las densidades aparente y real (9).

Para determinar la densidad aparente, primero se pulveriza finamente la permutita, y después sobre una probeta exactamente graduada se coloca un tamiz número 22 sostenido por un embudo, cuyo pico coincide con el eje de la probeta. Una cantidad exactamente pesada de la permutita se hace pasar a la probeta mediante suave fricción sobre el tamiz y se lee el volumen ocupado por la sustancia sin comprimir y sin que se formen huecos en su masa, con cuyo dato se calcula la densidad aparente.

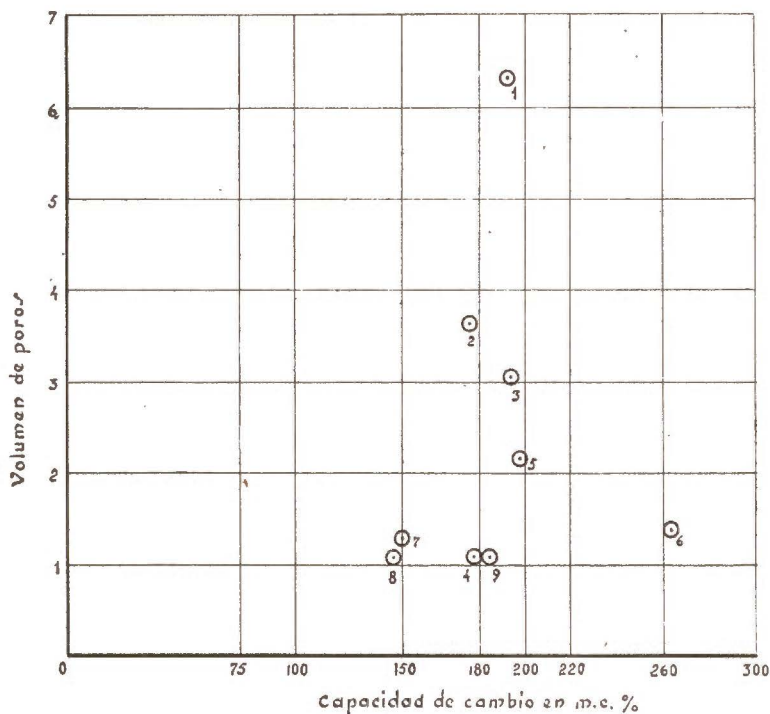
La densidad real, se determina por el método del frasco, realizando la imbibición en el vacío para desalojar el aire de los canaliculos capilares, de donde de ordinario no lo desaloja el agua.

Una vez conocida la densidad real, se conoce el volumen real, y si se resta éste del volumen aparente, se tiene el volumen de poros.

Los resultados obtenidos se resumen en el siguiente cuadro:

Permutita — Núm.	Gramos	Volumen en c. c.	Densidad aparente	Volumen aparente	Densidad real	Volumen real	*Volumen de poros*
1	1,2990	8,9	0,1459	6,8549	—	—	—
1	0,5994	—	—	—	1,8006	0,5556	6,2983
2	1,4414	7,1	0,2301	4,3459	—	—	—
2	0,5755	—	—	—	1,5915	0,6283	3,7176
3	1,5807	5,8	0,2725	3,6696	—	—	—
3	0,7795	—	—	—	1,5613	0,6404	3,0292
4	3,1019	6,0	0,5169	1,0210	—	—	—
4	0,9976	—	—	—	1,3796	0,7247	1,1963
5	3,0753	8,7	0,3535	2,8288	—	—	—
5	0,5328	—	—	—	1,5328	0,6524	2,1764
6	3,0329	4,5	0,6739	1,4859	—	—	—
6	1,0793	—	—	—	1,7139	0,5834	0,9005
7	2,7118	5,5	0,4930	2,0283	—	—	—
7	0,8467	—	—	—	1,4082	0,7102	1,3181
8	2,8571	5,3	0,5391	1,8549	—	—	—
8	0,7062	—	—	—	1,3866	0,7211	1,1338
9	2,6126	5,0	0,5225	1,9138	—	—	—
9	0,8250	—	—	—	1,3665	0,7317	1,1821

Al relacionar los «volúmenes de poros» que figuran en el cuadro anterior con las capacidades de cambio de las respectivas permutitas nos resultó la gráfica que insertamos (fig. 9), de la cual hemos de



Relación entre la capacidad de cambio de bases y el "Volumen de poros"

Fig. 9.

deducir que no existe relación alguna entre dicho volumen de poros y la capacidad de cambio de bases de nuestros productos.

LOS FENÓMENOS DE HIGROSCOPICIDAD EN LAS PERMUTITAS

El agua contenida en las permutitas, lo mismo que la de las zeolitas artificiales, se pierde de una manera continua en la deshidratación, siendo enteramente reversible el proceso de la hidratación (*).

(*) 79, 73, 80, 74, 36, 60, 129, 87, 61, 75, 167, 120).

Esto tiene gran influencia sobre el contenido de agua de la permutita, de tal manera que en su análisis se obtienen resultados variables con el grado higrométrico del ambiente en que se conserve; y como el contenido de agua de las permutitas puede variar desde un 20 a un 60 por 100 o más, es evidente la importancia que tiene el estudio del comportamiento del agua en estos productos

Por otra parte, Gutiérrez Ríos (82) ha encontrado relación entre la deshidratación y el cambio de bases en las arcillas, y, teniendo en

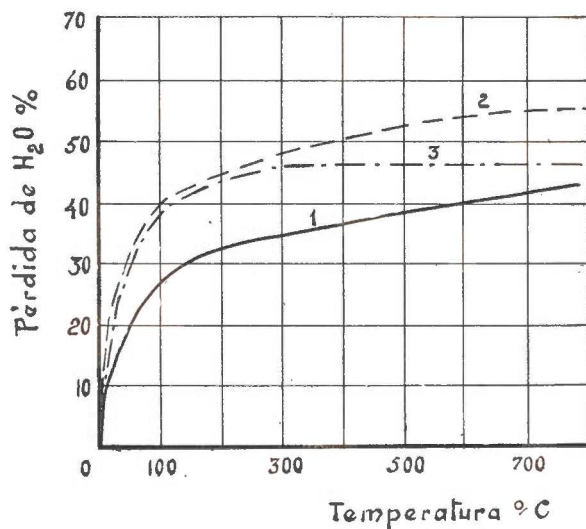


Fig. 10.

cuenta la analogía que existe en algunos casos entre el comportamiento de las permutitas y el de las arcillas, creímos conveniente estudiar los fenómenos de higroscopicidad en las permutitas y sus relaciones con el cambio de bases.

Los fenómenos de higroscopicidad han sido clasificados por Demougín (38) de la manera siguiente:

- 1.º Absorción de vapor de agua por reacción química irreversible, dando origen a cuerpos químicamente diferentes del producto inicial.
- 2.º Formación de hidratos más o menos disociables en cuerpos cristalizados o amorfos.
- 3.º Adsorción física del vapor de agua en la superficie de la sustancia.

4.º Delicuescencia de productos solubles puros o mezclas de ellos.

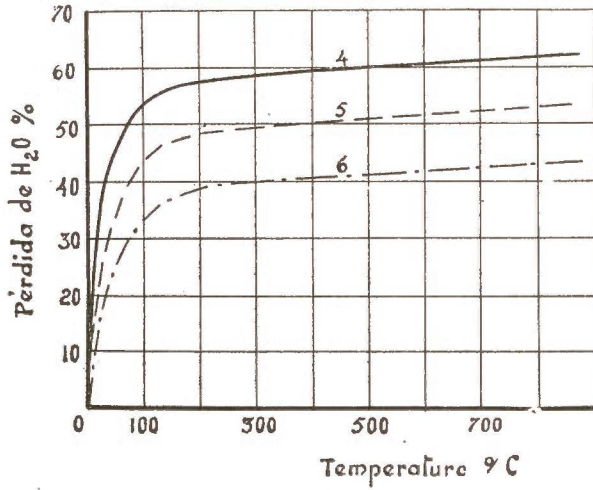


Fig. 11.

Descartada la posibilidad de que la toma del vapor de agua por las permutitas ocurra según los mecanismos que se indican en los grupos 1.º y 4.º, queda por dilucidar si la entrada del agua se debe-

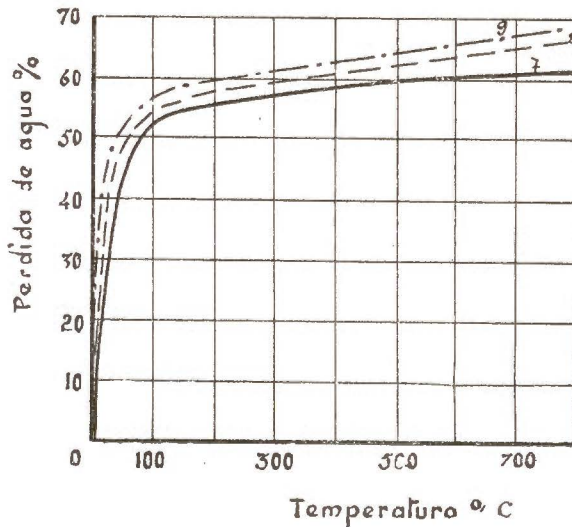


Fig. 12.

rá a la formación de hidratos o a la adsorción física. Para esclarecer este último punto recurrimos a la obtención de las curvas de deshidratación ampliamente empleadas en el estudio de las arcillas (82), y recientemente en el de algunos silicoaluminatos artificiales (10).

Para la confección de estas curvas utilizamos la técnica usada por los autores últimamente citados, y que consiste en calentar una muestra de cada permutita a temperaturas crecientes, después de haberla tenido en un desecador con ácido sulfúrico de determinada concentración hasta alcanzar el equilibrio. La muestra se mantiene a cada temperatura el tiempo suficiente para obtener peso constante.

Los resultados obtenidos se presentan en las gráficas que incluimos, las cuales nos demuestran la identidad del comportamiento de nuestros preparados con la generalidad de las zeolitas, ya que todas sus curvas de deshidratación son de tipo continuo y presentan forma análoga a la isoterma de adsorción.

En cambio, nuestras permutitas difieren de las arcillas, en que para éstas encontró Gutiérrez Ríos (l. c.) que su capacidad de cambio de bases es tanto más alta cuanto mayor es el salto que presentan en su curva de deshidratación, y en las curvas de las permutitas no aparece salto alguno a pesar de tener una capacidad de cambio en algunos casos cien veces superior a la de las arcillas.

Esta carencia de saltos en las curvas de deshidratación de las permutitas nos indica que toda su agua es adsorbida, careciendo de agua reticular.

Pérdida de agua por cien gramos de Permutita

Permutita Núm.	TEMPERATURAS							
	100° C	200° C	300° C	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C
1	27,82	32,17	33,98	36,70	38,50	40,50	42,32	44,43
2	40,92	44,47	47,21	49,03	50,47	52,00	53,47	55,04
3	40,44	44,02	45,26	—	—	—	—	45,30
4	53,59	56,65	58,02	59,53	60,39	61,50	62,44	63,60
5	44,73	48,11	48,92	49,97	50,55	51,34	52,12	53,34
6	33,68	38,35	39,71	40,51	41,49	42,12	42,38	42,97
7	52,46	54,35	55,08	56,49	57,39	58,42	59,43	60,30
8	55,34	57,93	58,64	60,52	62,12	63,04	64,28	65,10
9	56,50	59,56	60,40	61,00	62,90	64,53	66,54	67,51

Todas las arcillas presentan una pérdida importante de su capacidad de cambio de bases después de ser desecadas a 700° C.; análogo

gamente las permutitas, después de calcinadas al soplete, pierden en absoluto no sólo su capacidad de cambio, sino también la facultad de rehidratación. Debemos, pues, admitir (82) que con la calcinación la superficie de estas sustancias experimenta una reagrupación en virtud de la cual se reducen los centros de campos eléctricos sobre los cuales se unen los iones y las moléculas de agua.

Aludíamos antes a la reversibilidad de la hidratación de las zeolitas. Por otra parte, acabamos de deducir que el agua que contienen las permutitas es singularmente agua de adsorción; y la fijación de

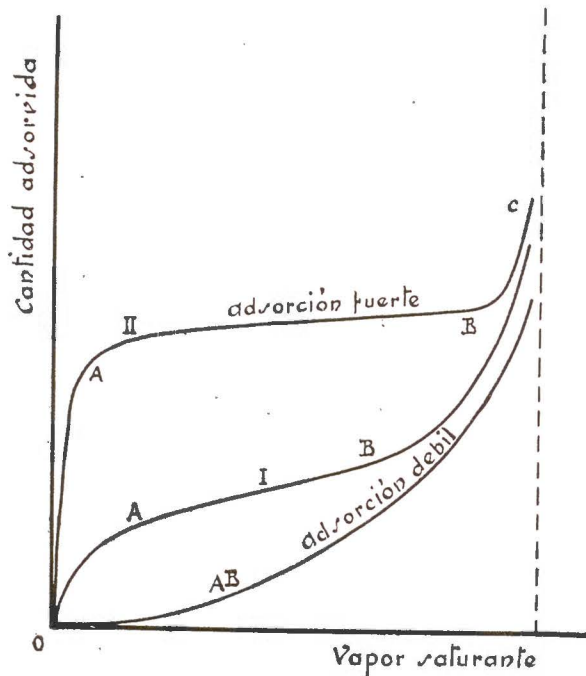


Fig. 13.

un vapor por adsorción sobre una sustancia se rige cuantitativamente por una ley que, de una manera general, se traduce en una curva del tipo de la I, que en su mayor parte OAB puede ser representada por una ecuación del tipo de la fórmula de Freundlich o de Langmuir. Más a diferencia de los gases para los que tales fórmulas representan la adsorción hasta elevadas presiones de vapor, en el caso de los vapores la isoterma de adsorción presenta una inflexión en un punto B y vuelve su concavidad hacia la parte superior (porción BC), sien-

do asintota a la vertical correspondiente a la presión del vapor saturante. Esta forma general de las curvas de adsorción puede presentar variaciones en el sentido de las curvas II y III, según se trate de un caso de adsorción energética o, por el contrario, se trate de una ad-

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

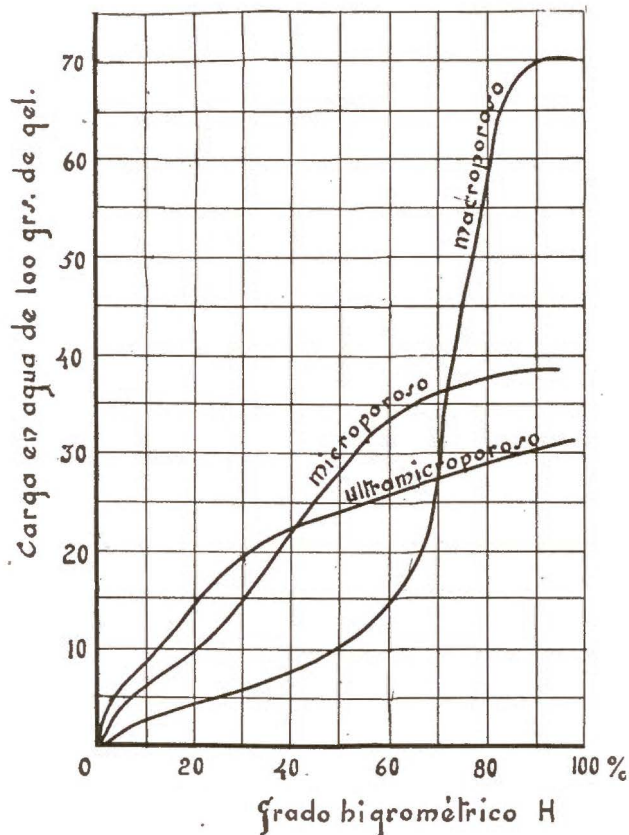


Fig. 14.

sorción menos fuerte (débil calor de hidratación, débil retentividad).

Además, la higroscopicidad por adsorción hace intervenir, de una parte, el desarrollo total de la superficie del adsorbente, y, por otra parte, de la fuerza de adsorción. A estos dos factores físicos corresponden los dos parámetros de la ecuación de Freundlich o de la de Langmuir. Una sustancia podrá ser más higroscópica que otra por-

que sea mayor el desarrollo de su superficie o porque sea más grande su fuerza de adsorción. En el primer caso, la ordenada del punto B es más elevada y la sustancia adsorbe mayores cantidades de agua para tensiones de vapor poco alejadas de la saturación. En el segundo caso, es el punto A el que tiene una ordenada más elevada y está más próximo al eje de ordenadas.

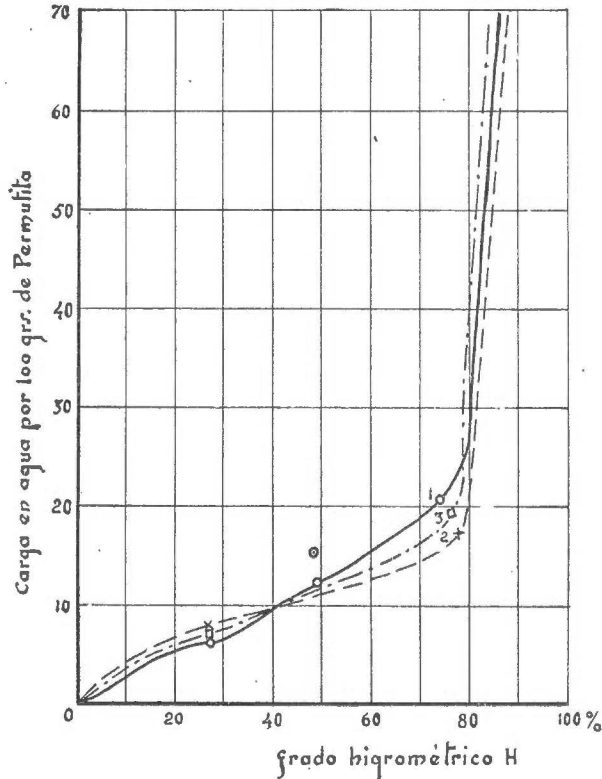


Fig. 15.

Visto lo que antecede, nos dispusimos a obtener las curvas de adsorción para las permutitas, ya que de ellas podríamos deducir, además del comportamiento de nuestros productos frente al vapor de agua, el desarrollo de su superficie.

Para la obtención de una atmósfera debidamente condicionada aprovechamos el hecho de que encima de una solución acuosa de ácido sulfúrico reina una atmósfera cuyo grado higrométrico es prácticamente independiente de la temperatura

(entre 0 y 35°) y es función solamente de la concentración de la solución, siguiendo una ley que se representa mediante una curva de tipo sigmoide (30).

A fin de determinar las isoterms de adsorción partimos de permutitas que desecamos previamente a 200° y que a continuación colocamos en desecadores de

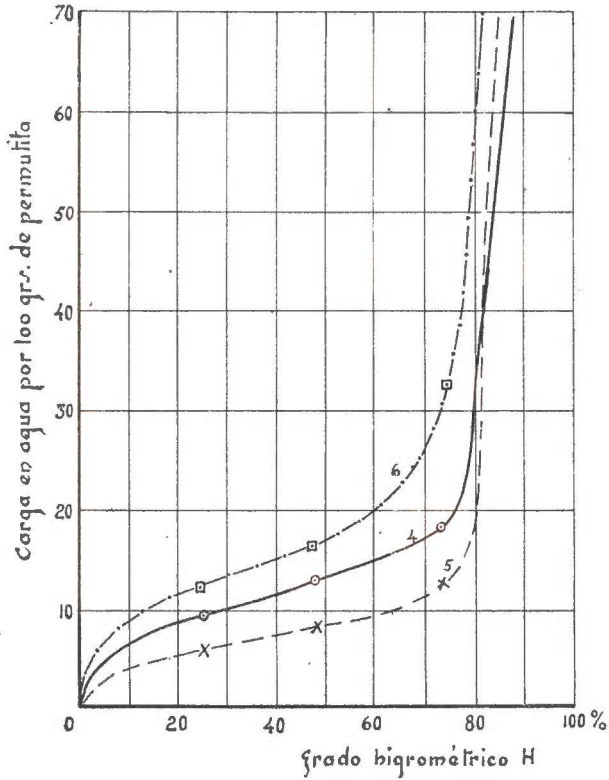


Fig. 16.

Scheibler que contenían disoluciones de ácido sulfúrico de concentraciones correspondientes a distintos estados higrométricos y las mantuvimos en ellos hasta obtener la constancia de peso.

Los resultados experimentales se resumen en el siguiente cuadro:

PERMUTITA — Núm.	Carga en agua por 100 gramos de permutita seca a 200° C				
	H = 20 % (*)	H = 47,5 % (*)	H = 72,5 % (*)	H = 100 %	
				A los 30 días	A los 5 meses (**)
1	6,50	17,59	20,5	63,53	133,6
2	7,67	12,46	15,0	80,00	142,3
3	6,98	10,35	17,14	74,74	132,3
4	8,90	13,89	18,39	78,40	140,0
5	6,05	7,85	12,38	82,18	147,3
6	11,90	16,66	32,70	119,7	290,1
7	8,45	15,71	23,54	70,34	129,6
8	6,79	14,23	16,72	95,42	135,2
9	6,94	13,98	14,71	88,06	118,8

H = Grado higrométrico.

(*) El equilibrio se alcanza a los diez días.

(**) Aún sigue aumentando de peso después de este tiempo.

Representando gráficamente estos resultados se obtienen las curvas que incluimos; de las cuales se deduce que la fuerza de adsorción del vapor de agua por las permutitas es débil, es decir, que este vapor que toman lo pueden ceder fácilmente, deducción que está de acuerdo con la que obtuvimos anteriormente, al estudiar las curvas de deshidratación.

Si comparamos las curvas de adsorción del vapor de agua en las permutitas con las obtenidas por otros autores (30) para los geles de sílice, vemos que las curvas de nuestros productos son análogas a las del mejor tipo de geles; es decir, de aquellos que adsorben poca agua en atmósfera de bajo grado higrométrico pero que son capaces de adquirir una carga de equilibrio elevada cuando se encuentran en atmósfera muy húmeda.

Puede deducirse también de la posición del punto de inflexión en las curvas de adsorción de las permutitas que el desarrollo de su superficie decrece con la serie:

6 7 3 4 1 2 8 9 5

que coincide exactamente en su primer término con la obtenida ordenando las permutitas con arreglo a su capacidad de cambio de bases, siendo también bastante notable la concordancia de posiciones de los

restantes términos. Lo cual nos prueba en principio la dependencia del cambio de bases del desarrollo de la superficie de la sustancia.

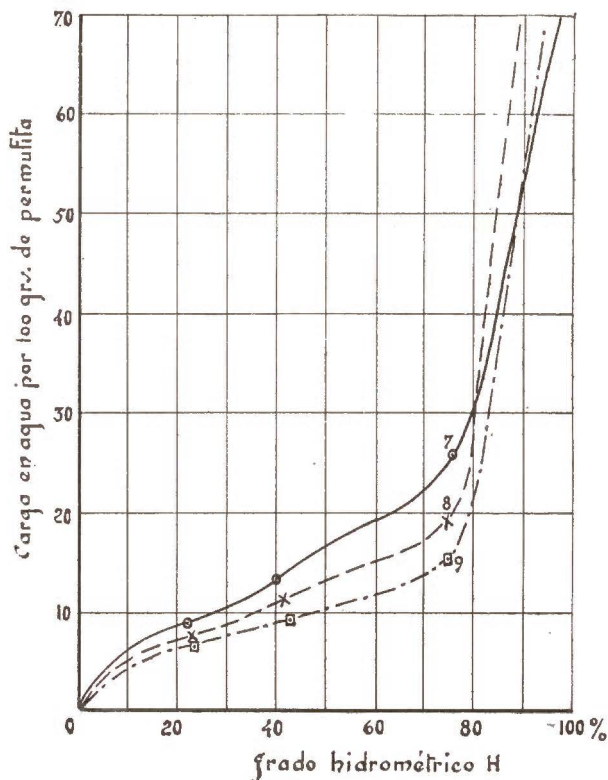


Fig. 17.

CONCLUSIONES

1.^a Se han preparado varias series de permutitas por los procedimientos de vía húmeda, estableciendo las condiciones más favorables para su obtención a modo de receta concreta, circunstancia esta que no tiene precedente en la bibliografía anterior.

2.^a Se ha comprobado que al mezclar las soluciones de silicato y aluminato sódicos para la preparación de permutitas, es de importancia fundamental el orden en que se mezclen las soluciones. Debiendo verse siempre el aluminato sobre el silicato, hecho que está de

acuerdo con las primeras observaciones de Gans, pero que no aparece citado en la literatura de patentes posterior, y en todo caso se amplía el estudio a la influencia de diversos agentes químicos en el proceso de obtención.

3.^a Se han establecido en unos 50° C. la temperatura óptima de desecación de los geles de permutita con vistas a su empleo como agentes permutantes.

4.^a Los análisis de nuestros productos confirman por sus relaciones moleculares que se trata de verdaderas permutitas, sin que ninguna de ellas se desvie de la fórmula general $Al_2O_3, Na_2O, xSiO_2, yH_2O$. Al mismo tiempo se demuestra que cuerpos que otros autores han estudiado como permutitas no son tales, a pesar de que puedan poseer cierta capacidad de cambio de bases.

5.^a Se ha establecido que la relación óptima sílice/alúmina en que deben mezclarse las soluciones para el total aprovechamiento de las materias primas es igual a 5 ó a 1.

6.^a Se han estudiado, comparativamente con uno edafológico de reconocida precisión, diversos métodos de valoración de la capacidad de cambio de bases de las permutitas. El método usual de valoración por goteo a través de la permutita de una solución de dureza conocida debe ser desechado por su lentitud y por suministrar resultados sistemáticamente bajos y poco seguros. Igualmente suministran resultados erróneos todos aquellos métodos basados en agitar una porción de permutita con una solución de dureza conocida y valoración posterior de la dureza residual.

7.^a Se ha aplicado por primera vez el método de la electrodiálisis a la valoración de permutitas, encontrándose que no es utilizable para tal fin, ya que aparte de requerir aparatos especiales y exigir mucho tiempo se tropieza al final con la dificultad del punto de viraje en la neutralización.

8.^a Contrastando con los métodos edafológicos usuales, cuya duración mínima es de diez días, se propone un nuevo método de valoración de permutitas que hace posible el evaluar la capacidad de cambio de estos productos en menos de dos jornadas laborales, con un grado de precisión muy satisfactorio y, desde luego, más que suficiente para los fines técnicos.

9.^a La condición física y la capacidad de cambio de nuestros productos es perfectamente comparable a la de las permutitas comercia-

les, a las que, incluso desde el punto de vista técnico, superan en algunos casos.

10. Se ha comprobado que no existe relación alguna entre el cociente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la capacidad de cambio de las permutitas.

11. Se ha encontrado no existe relación entre la capacidad de cambio de bases y la adsorción de azul de metileno por las permutitas, ni entre ésta y el cociente sílice:alúmina. Tampoco se ha encontrado relación entre el «volumen de poros» y la capacidad de cambio de bases de las permutitas.

12. Se han estudiado los fenómenos de higroscopicidad en las permutitas, obteniéndose sus curvas de deshidratación, que son todas del tipo continuo de la isoterma de Langmuir.

13. El estudio de las curvas de hidratación prueba igualmente que la toma del vapor de agua por las permutitas es un proceso de adsorción física. A partir de estas curvas de hidratación se evalúa el desarrollo de la superficie de las permutitas.

14. La comparación de las curvas de hidratación de las permutitas con las de los geles de sílice permite recomendar a las permutitas como excelentes agentes desecantes.

15. Dado que en la mayoría de los casos no aparece una dependencia estricta entre la capacidad de cambio de bases de las demás propiedades de las permutitas, creemos que para establecer el valor comercial de tales productos, una vez comprobada su naturaleza por el análisis cuantitativo, se debe determinar directamente su capacidad de cambio de bases, ya que la pretendida relación con otras constantes es muy problemática y aleatoria.

* * *

Antes de poner punto final he de expresar mi agradecimiento sincero al jefe de la Sección profesor González Carrero, por haberme indicado el tema objeto de este trabajo, por su continua asistencia para la feliz conclusión del mismo y por haber puesto a mi disposición el Laboratorio de su Cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia para la realización de la parte experimental de mi trabajo.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por la concesión de
De igual manera he de expresar mi público reconocimiento al

una beca, que me ha permitido el consagrarme más intensamente a las tareas científicas.

*Instituto Alonso Barba, de Química.
Sección de Química Analítica, de Santiago de Compostela*

RESUMEN

Se han preparado varias series de «permutitas» por diversos procedimientos de vía húmeda, estableciendo las condiciones óptimas para lograr los mejores rendimientos en la obtención. Todos los productos obtenidos concuerdan con la fórmula general $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, x\text{SiO}_2, y\text{H}_2\text{O}$.

Se ha establecido un nuevo método para la valoración de la actividad de estos productos, basándose en la cantidad de Ba^{++} que son capaces de fijar, primero, y de intercambiar, después.

No se ha encontrado una dependencia estricta entre la capacidad de cambio de bases y las demás propiedades de las permutitas (composición química, adsorción de azul de metileno, porosidad, higroscopicidad).

SUMMARY

Several series of permutites were prepared by means of different humid procedures and the best conditions for good results were established. All the products obtained agree with the general formula $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, x\text{SiO}_2, y\text{H}_2\text{O}$.

There was fixed a new method for the determination of the activity of these products, based on the quantity of Ba^{++} , which are able firstly to fix and then to exchange it.

No strict relation between the exchange capacity of bases and the other properties of permutites was found (chemical composition, adsorption of methylene blue, porosity, hygroscopicity)

BIBLIOGRAFIA

- (1) AARNIO, B., y STREMME, H. 1914. *Z. B. Min.*
- (2) ABELLÓ, J. 1948. *Produits Pharm.*, 3-8:356.
- (3) ADAMSON, A. W., y MIERS, L. S. 1947. *J. Amer. Chem. Soc.*, 69:2236.
- (4) A. DE A. 1947. *El Monitor de la Farmacia*, LIII:284.
- (5) AKEROID, E. J.; HOLMES, E. L. y KELIN, J. 1946. *J. Soc. Chem. Ind.*, 65-28.
- (6) ALBAREDA, J. M.^a. 1940. *El Suelo*, 82. S. A. E. T. A. Madrid.
- (7) ——— L. c., 185 y sgts.
- (8) ——— L. c., 189.
- (9) ——— L. c., 448. y CAILLAUX, J. 1936. *Chim. Ind.*, 35-6:1280.
- (10) ALEIXANDRE, V., y GARCÍA VICENTE, J. 1948. *Anal. Inst. Edafología*, VII-2:135.

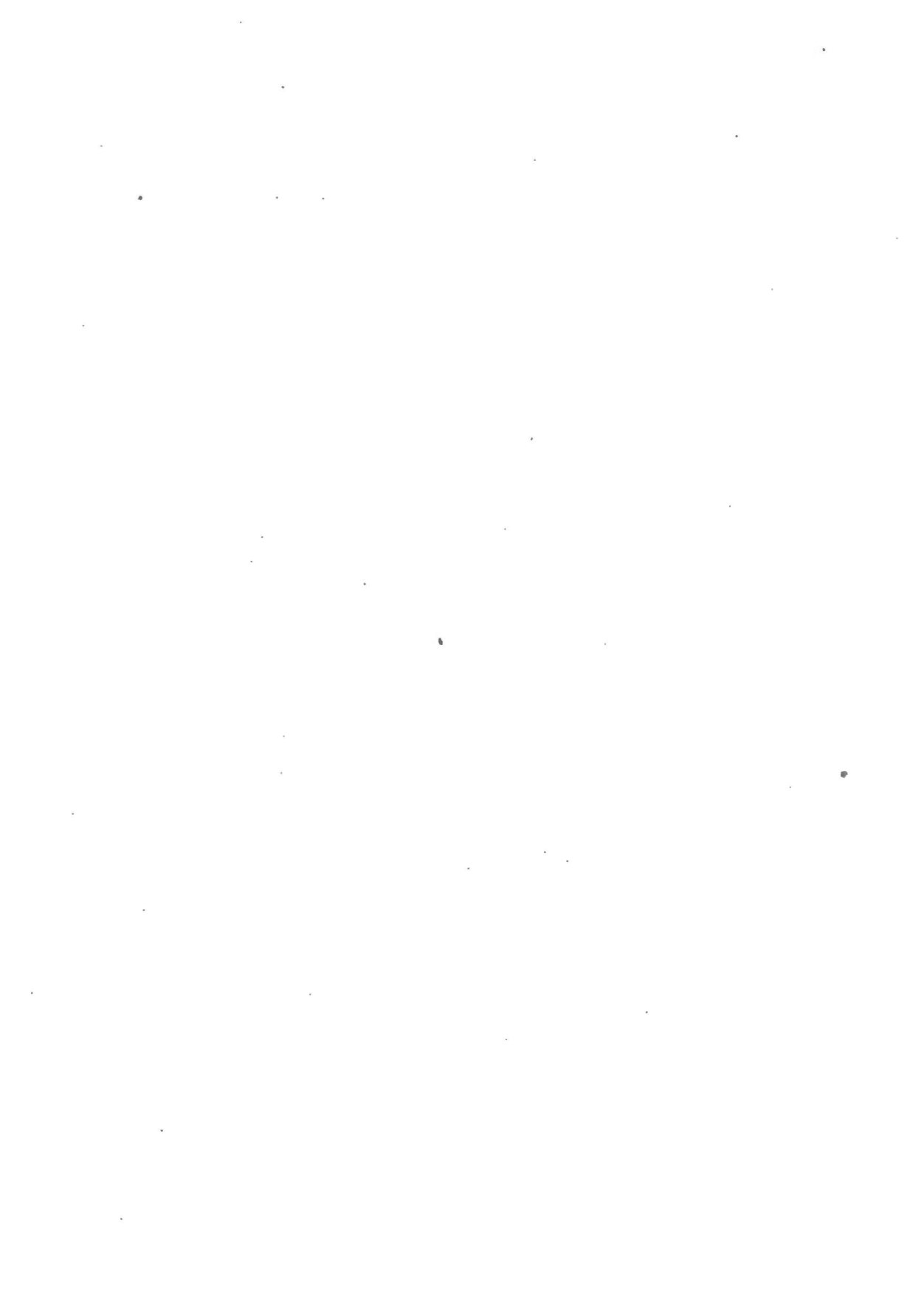
- (11) ALESCHIN, S. N. 1930. *Ztschr. Pflanzener. Düngung*, 18-1:44.
- (12) American Council C.º U. S. A, P. 1833.505.
- (13) ANDERS, H. G.: 1911. *Wochenschr. f. Brauer*, 78 c.
- (14) APPLBAUN, S. B. 1934. *J. Am. Water Work Assoc.*, XXVI-5:607.
- (15) APPELZWEIG, N. 1944. *J. Am. Chem. Soc.*, 66:1990.
 ——— y RONZONE, S. 1946. *Ind. Eng. Chem.*, 38:576.
- (16) ——— 1946. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18-1:17.
- (17) AUSTERWEIL, G. 1931. *C. R. Acad. Sci.*, 193:13.
 ——— 1932. *C. R. Acad. Sci.*, 194:1581.
 ——— 1932. *Bull. Soc. Chim. France*, 51:732.
 ——— 1934. *J. Soc. Chem. Ind.*, 53:1868.
 ——— 1936. *Bull. Soc. Chim. France*, 3-N.º 10:1782.
 ——— 1941. *Bull. Soc. Chim. France*, 8-N.º 78:546.
 ——— 1936. *Bull. Soc. Chim. France*, 3-N.º 10:1782.
- (18) BAUMAN, W. C., y EICHHORN, J. 1947. *J. Am. Chem. Soc.*, 69:2830.
- (19) BEHRMAN, A. S. 1927. *Ind. Eng. Chem.*, XX-4:445.
- (20) BELING, R. W. 1930. *Ztschr. f. Planzenernährung Düngung*, A 18:292.
- (21) BIESALSKI, E. 1927. *Ztsch. f. Anorg. Chem.*, 160:107.
- (22) BILTZ, H. 1937. *Ausführung Quantitativer Analysen*, 383-2Aufg.
- (23) ——— y SIMÓN. 1928. *Ztschr. Elektroch.*, 34:531.
- (24) BIRD, P.; COLBURN, F., y SMITH, F. 1933. *Eng. Chem.*, 25-5:564.
- (25) ——— 1936. *Ind. Eng. Chem.*, XXIV, 7:793.
- (26) BOWER, C. A., y TRUOG, E. 1940. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12-7:411.
- (27) BRUNGARD, K. *Ztschr. f. d. Gess. Braunweis*, 35:523 y 36:134.
- (28) C. A. 1940. 1:2975 y 3408; 1940, 2:4498; 1928, *Ind. Eng. Chem.* 20:951 y 1102; 1937, *Chem. Ind.*, 37:66; 1939, *Chimica e Industria*, 21:660; 1939, *Bull. Soc. Chim.*, 6.5ºs:1155; 1928, *Ind. Eng. Chem.*, 20:755; 1947, *Jour. Am. Water Works Ass.*, jul.; 1946, *Southern Power and Ind.*, 64:85; 1945, *Water Works Eng*, 98:1024; 1947, *Rayon Textile Monthly*, 28:79-82-130; 1946, *Isverst* (U. R. S. S.), VIII, núm. 15, 39:9110
- (29) CALLIAUD, J., y BEAUFILS, J. 1936. *Chim. & Ind.*, 35-6:1280.
- (30) CERNESCU, N. 1938. *Stud. Tech. Econ. Inst. Geol. Rom. (ser. C.)*, número 4, 1:22.
- (31) CLARK, N. A.; HUMFELD, H., y ALLEN, A. A. 1927. *Soil Sci.*, XXIV:291.
- (32) CLARKE, F. N. 1898. *J. Am. Soc.*, 20:741.
- (33) CONSOLAZIO, W. V.; FACE, N., y A. C. 1945. *Ivg. Smithsonian Rep. Pub.*, 3:820.
- (34) *Chem. Eng.*, 1947. 54, núm. 7.
- (35) DAMOUR, A. 1857. *C. R.*, 44:975.
- (36) DAWIS, L. E. 1945. *J. Phys. Chem.*, 49:473.
- (37) DEMOUGIN, P. 1935. *Chim. & Ind.*, 34-3:517.
- (38) DOELTER, C. 1890. *Tschermak*, 11, 2:327.
- (39) D. R. P. 95447 y 1898. *Ch. Ztg.*, 143.
- (40) ——— 283 154.
- (41) ——— 298 891.
- (42) ——— 1905.74 099, y 1906. *Ch. Zentr.*, 928.
- (43) ——— Sep. 1918-307 817.
- (44)

- (45) D. R. P. Oct. 1916-335 536.
 (46) ——— Sep. 1922-270 324.
 (47) ——— 295 623.
 (48) ——— 302 638.
 (49) ——— 300 209.
 (50) ——— Jul. 1913-318 145.
 (51) ——— Sep. 1929-530 711.
 (52) ——— 1924-641 216.
 (53) ——— Feb. 1906-186 630 y 192 156.
 (54) ——— Ag. 1908-200 931.
 (55) ——— 237 231.
 (56) ——— 237 603.
 (57) ——— 279 630.
 (58) F. P. 473 152.
 (59) ——— Feb. 1941-869 671.
 (60) FRIEDEL, G. 1896. *Bul. Soc. Min.*, 19: 98, 379.
 (61) ——— 1895. *Bul. Soc. Min.*, 19: 380.
 (62) GANS, R. 1906. *Zentr.*, 928.
 (63) ——— 1923. *C. Min.*, 728 y (1914) 273 299.
 (64) ——— 1905. *Jahr. Pr. Geol. Land.*, 26:179.
 ——— 1906. *Jahr. Pr. Geol. Land.*, 27-63.
 ——— 1915. *Jahr. Pr. Geol. Land.*, 35:219-253.
 ——— 1907. *Chem. Ztg.*, 28.
 (65) ——— 1910. *Chem. Ind.*, 48:66.
 (66) ——— 1913. *Z. B. Min.*, 702:3.
 (67) GLINKA, K. 1900. *Ztschr. Krist.*, 32:79.
 (68) GOTTWALD, W. 1913. Über die Unsetzungen Zwischen lösungen von Natriumsilikate und Aluminiumsulfate oder-chlorid. Inaug. Diss. Erlangen.
 (69) GRUNER, E. 1933. *Ztschr. f. Anor. Chem.*, 211:335.
 (70) ——— 1931. *Ztschr. f. Anor. Chem.*, 202:337.
 (71) ——— 1932. *Ztschr. f. Anor. Chem.*, 204:232.
 (72) ——— 1931. *Ztschr. f. Anor. Chem.*, 202:358.
 (73) ——— 1932. *Ztschr. f. Anor. Chem.*, 204:321.
 (74) ——— 1932. *Ztschr. f. Anor. Chem.*, 204:324.
 (75) GRUNER, J. W. 1928. *Ztschr. Krist.*, 68:377.
 (76) GÜNTHER-SCHULZE, A. 1921. *Ztschr. Elektroch.*, 27:474.
 (77) ——— 1921. *Ztschr. f. Anor. Chem.*, 116:19.
 (78) ——— 1919. *Ztschr. Elektro.*, 25:332.
 (79) ——— 1920. *Ztschr. Elektro.*, 26:479.
 (80) ——— 1921. *Ztschr. Elektro.*, 27:403.
 (81) GUTIÉRREZ RÍOS, E. 1943. *Anal. Inst. Edafología*, 11-203.
 (82) ——— 1945. *Anal. Inst. Edafología*, IV-1:1.
 (83) HUGS, W. L., y BERNMAN, A. S. 1924. *Jour. Soc. Chem. Ind.*, XLIII-133.
 (84) INGLESÓN, H. 1945. *J. Soc. Chem. Ind.*, 64:305.
 (85) JENNY, H. 1932. *Jour. Phys. Chem.*, 36:2218.
 (86) ——— 1936. *Jour. Phys. Chem.*, 40:501.
 (87) JOHNSEN, A. 1903. *N. Jb. Min.*, 11:133.

- (88) JUDA, W., y CARRÓN, M. Sep. 1947. Div. of Phys. and Inorg. Che, A. C. S.
- (89) KASAI, Sh. 1896. «Die wasserhaltigen aluminimsilicate». Inaug. Disert. Münche.
- (90) KENGOTT, A. 1867. *J. Pri. Chem.*, 101:2, 474.
1868. *J. Pri. Chem.*, 103:290.
- (91) KOLB, A. 1911. *Chem. Ztg.*, 35:1393.
- (92) ——— 1911. *Chem. Ztg.* FOLIN. 1924. *Chem. Ztg.*, 96:557; y ROSI, A. *Boll. Soc. Ital. Biol. Spe.*, VIII-10:1418.
- (93) KRARINE, A. N.; D. N. PROTANOV, y T. D. DEIR. 1937. *J. Prikl. Khim.* X-10-11:1871.
- (94) KUNIN, R., y MIERS, L. 1947. *J. Phys. & Colloid Chem.*, 51:1111.
- (95) LARIAN, M. G., y MANN, C. H. 1936. *Ind. Eng. Chem.*, 28-2:196.
- (96) LAROZE, A., y ALVES DA SILVA, L. 1947. *An. da Fac. de Farmacia Do Porto*, VII:91.
- (97) LASSEN, S. V. H., y Softeners U. W. Ltd. 1933. E. P. 211340.
- (98) LAVOLLAY, J. 1943. «Les constituants colloïdaux des terres arables». 26 A. S. I. Paris.
- (99) LEMBERG, J. 1876. *Ztschr. Geol. Gess.*, 28:519 a (1888) 40:625.
- (100) ——— 1883. *Dtsch. Geol. Gess.*, 35:557.
——— 1889. *Dtsch. Geol. Gess.*, 41:559.
- (101) LYMAN, J. F.; BROWNS, E. H., y OTTING, H. E. 1933. *Ind. Eng. Chem.*, 1297.
- (102) MACABET, L. 1940. «Les zeolites et les phénomènes d'échange d'ions». Thèse Université (Mention Pharmacie). Montpellier.
- (103) MARKS, H. W. 1926. U. S. A. P., 618.
- (104) MARSHALL, C. S. Sep. 1947. Div. of Colloid Che, A. C. S.
- (105) ——— 1935 *Ztschr. Krist.*, 90:1.
- (106) MASSATSCH, C. 1923. *Jour. Soc. Chem. Ind.*, XLII:354.
- (107) MATTSON, S. 1926. *Jour. Agric. Research.*, 33:553.
- (108) ——— 1929 a 1932. *Soil Sci.*
- (109) MELSTED, S. W., y BRAY, R. H. 1947. *Soil Sci.*, 63:209.
- (110) MENICKE, H. D. Dic. 1945. U. S. A. P., 2.391.258.
- (111) MISSCHEMÖLLER, F. W. 1921. *Rec. Trav. Chim.*, 40:397.
- (112) NAGAI, S. H. 1935. *Jour. Soc. Chim. Ind. Jap.*, 38:1585
——— 1936. *Jour. Soc. Chim. Ind. Jap.*, 39:183.
- (113) OVTCHINERIKOVA, J. 1937. *J. Prikl. Khim.*, X-2:287.
- (114) Pat. Fran. 409 513.
- (115) PEARSON, R. W., y TRUOG, E. 1939. *Soil Sci.*, 3:20.
- (116) P. R. marz. 1936, 50 579.
- (117) P. R. 54 517.
- (118) PUIG, JUAN B. 1948. El agua en la industria textil y su rectificación para usos industriales en general, 402. Ed. Montesó, Barcelona.
- (119) PUKALL, H. 1910. *Ber. Dtsch. Chem. Gess.*, 48-II:2095.
- (120) RABINOWITSCH, E. 1932. *Ztschr. Phys. Chem.*, 16:47.
- (121) RAMANN, S.; BIESENBERGER, M., y SPENDEL, A. 1916. *Ztschr. F. Anorg. Chem.*, 95:116.
- (122) ——— y SPENDEL, A. 1919. *Ztschr. f. Anorg. Chem.*, 105-81.
- (123) ——— y JUNK, H. 1920. *Ztschr. f. Anorg. Chem.*, 114:90.

- (124) RAURICH, F., y REGNÉ DE OTAL, F. 1946. *Anal. Física y Química*, XLII-406:357.
- (125) RAY, R. C., y GANGULY, P. B. 1930. *J. Phys.*, 34-1:352.
- (126) RECALDE, S., y LÓPEZ GRACIA, E. 1948. *La Gran Industria Química*, I:458. Bilbao.
- (127) REMY, H. 1931. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, :397, Leipzig.
- (128) RENOLD, A. 1936. *Kolloid Chem.-Beih.*, 43:1.
- (129) RINNE, F. 1897. *N. Jb. Min.*, 11:28.
- (130) ROTHMUND, V., y KORNFELD, G. 1918. *Ztschr. f. Anorg. Chem.*, 13:129.
- (131) ——— 1925. *Rec. Trav. Chim.*, 44:329.
- (132) ——— y KORNFELD, G. 1926. *Ztschr. Elektroch.*, 32:268.
- (133) RUBIA, J. DE LA, y BLASCO, F. 1948. *Inform. Quím. Analítica*, II-3:92.
- (134) SAMUELSON, O. 139. *Ztschr. f. Anal. Chem.*, 116:328.
——— 1940. *Svensks Kem. Tidschr.*, 52:115.
- (135) SANTOS PEREIRA, JUDITE DOS. 1944. *Formacoes Portugesas com Halosite, Caulinite ou Montmorillonite*. Tesis doctoral en la Facultad de Ciencias. Oporto.
- (136) SWARZ, F. 1938. *Sprechs*, 71:439.
- (137) SCHNEIDERHÖHN, H. 1915. *N. Jb. Min.*, 40:174.
- (138) SESTINI, F. 1873. *Versuchsst.*, 16:409.
- (139) SIEDLER, P. 1909. *Ztschr. F. Angew. Chem.*, 1019.
- (140) SINGER, F. 1910. *Dissert. Inaug. Univers. Berlin*.
- (141) STEIGER, G. 1899. *J. Amer. Soc.*, 21:438.
- (142) STREMMER, H. 1903. *Zur Kenntnis der Wasserhaltigen Aluminium silicate*. Inaug. Dissert. Berlin.
- (143) SULLIVAN, V. H.; INGLESON, H., y ADAMS, B. A. 1936. *Chem. & Ind.*, XXXV-5:1084.
- (144) SUSSMAN, S.; MINDLER, A. B., y WOOD, W. 1945. *Chem. & Ind.*, 57:455.
- (145) TAMÉS, C. 1945. *Métodos físicos y químicos para el estudio de los suelos*, :108. Madrid.
- (146) THUGUTT, S. J. 1892. *Ztschr. f. Anorg. Chem.*, 2:138.
- (147) ——— L. c., y 1894. *N. Jb. Min.*, 9:555.
- (148) ——— 1892. *Z. Anorg. Chem.*, 2:65.
- (149) TIGER, H. L., y GOETZ, P. C. 1946. *U. S. A. P.* 2 397 575.
- (150) TREADWELL, F. P. 1926. *Química Analítica*, II:448. Barcelona.
- (151) *Ibid.*, :66.
- (152) TRUOG, E.; TAYLOR, J. R.; PEARSON, R. W.; WECKS, M. E., y SIMONSON, R. W. 1937. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1:101.
- (153) URBAIN, P. 1937. *Introduction a l'étude petrographique et geochemique des Roches Argileuses*; :75. A. S. I. Paris.
- (154) U. R. S. S. P. R. Dic. 1930, 80 743.
- (155) U. S. A. P. Ag. 1923, 1 879 239.
- (156) ——— Jun. 1929, 1 895 121.
- (157) ——— Marz. 1927, 1 906 163, y Sep. 1928, 1 906 202; análogo contenido posee la D. R. P. 580 711.
- (158) ——— 1 356 756.

- (159) VOGHTERR, H. 1920. *Z. F. Angew. Chem.*, 33:241.
- (160) WÄRME. 1936. 59:482.
- (161) WAY, R., y ROY, L. 1850. *Agr. Soc. England*, 11:313.
- (162) WHITEHORN, J. C. 1923. *J. Biol. Chem.*, 56:751.
- (163) WIEGNER, G. 1912. *J. Landwirtschaft.*, 60:130.
- (164) ——— y LUNK, H. 1920. *Koll. Z.*, 42:268.
- (165) WIKLANDER, L. 1945. *Svensk. Kem. Tid.*, 57:54.
- (166) WILLIAMS, R. 1928. *Jour. of Agric. Science*, 18:439.
——— 1929. *Journ. of Agric. Science*, 19:589.
- (167) WYART, J. 1933. *Bl. Soc. Min.*, 56:136.
- (168) ZOCH, I. 1914, 1919. *Chem. der Erde.*, 1:235.



ALGUNAS TECNICAS USADAS EN LAS INVESTIGACIONES PALINOLOGICAS

por

ERNESTO VIEITEZ

En la abundante bibliografía que trata de temas relacionados con la Palinología se encuentran con frecuencia métodos y técnicas utilizados, unas veces para aislar los microfósiles que interesan al palinólogo, almacenados en las turbas, carbones, sedimentos lacustres, fluviales o marítimos, etc., y otras veces para afrontar el interesante aspecto de la preparación del polen y esporas procedentes de plantas vivas o de herbarios, con destino a la confección de ficheros de preparaciones permanentes que debe tener todo palinólogo.

El estudio del polen y de las esporas no es problema fácil, y de aquí que abunden las técnicas encaminadas a la obtención de la preparación perfecta en la cual sea posible condensar abundantes fósiles polínicos en estado óptimo para su identificación, o polen y esporas recientes que permitan al investigador una concepción exacta de la compleja arquitectura polínica.

Son muchas las técnicas que conducen a resultados defectuosos y, lo que es peor, a formar una concepción errónea de las características morfológicas del polen y esporas, creándose un verdadero estado anárquico en torno a esta sugestiva ciencia. Fenómeno éste que, por otro lado, nada tiene de extraño si tenemos en cuenta los pocos años de vida de la Palinología y que el contacto entre los especialistas ha de subsanar. A este respecto esperamos que en el próximo Congreso internacional de Estocolmo se logrará un gran avance, al unificar los métodos y técnicas.

En nuestros trabajos iniciales en busca de técnicas que nos permitiesen afrontar con éxito las investigaciones palinológicas, empleamos unas veces técnicas ya conocidas, y otras tuvimos que idear sen-

cillos métodos originales, pero hemos de confesar que no quedamos satisfechos. Y solamente después de haber trabajado con los métodos de G. Erdtman (*) creimos haber hallado una técnica lo suficientemente afortunada para poder trabajar con garantía.

No intentamos hacer una revisión crítica de los métodos y técnicas hasta hoy utilizadas en Palinología, sino que nos limitaremos a exponer de una manera sencilla, quizás demasiado simplificada, un método que permita afrontar el problema del aislamiento de fósiles polínicos y el de confección de preparaciones tipo de polen y esporas que permitan al palinólogo resolver las numerosas dudas que surgen al intentar identificar el polen o esporas fósiles.

MATERIAL

Para las investigaciones palinológicas se requiere un equipo de campo utilizado para tomar las muestras de turba o para recoger el polen fresco y un laboratorio que reúna los adecuados medios que permitan hacer el tratamiento a que ha de ser sometido el material recogido en el campo. El equipo de campo deberá estar constituido por el siguiente material:

- a) Sonda para extracción de muestras de turba (**).
- b) Pinzas metálicas de puntas largas, desprovistas de dientes para facilitar su limpieza.
- c) Tubos de ensayo ordinarios, provistos de tapón de corcho parafinado, destinados a guardar las muestras recogidas con la sonda.
- d) Tubos de ensayo con ambos extremos abiertos, provistos de tapones de corcho parafinados; utilizados para tomar muestras de turba en los casos en que sea aprovechada alguna calicata.
- e) Tubitos de vidrio, p. ej., de unos 3 cms. de largo por 0,8 cms. de diámetro, provistos de tapones de corcho parafinados; con una pequeña cantidad de ácido acético concentrado, para recogida de muestras de polen reciente.

Para el laboratorio es necesario el siguiente material:

(*) G. E. ERDTMAN: An Introduction to Pollen Analysis. 1943.

(**) En la actualidad se halla muy generalizado el uso de dos sondas: el modelo sueco «Hiller», fabricado por la Casa Beus & Matsson, de Mora (Suecia), y el modelo americano «Davis», fabricado por Eberbach y Cía., de Ann Arbor, Michigán.

El modelo sueco actualmente se construye en dos tamaños: el tipo II, cuyo colector de turba tiene 32 cms. de largo, y las barras adicionales un metro de longitud cada una. El tipo III tiene el colector de turba de 50 cms. de largo, y las barras adicionales de 1,5 metros de largo cada una. El precio actual de los mismos es para el tipo I, 75 coronas el colector y 20 coronas cada barra adicional; el tipo II cuesta 90 coronas el colector y 22 coronas cada barra adicional. El precio de la sonda americana «Davis» es de 65 dólares, incluidos el colector y las barras suplementarias.

a) Crisoles de cobre destinados al ataque con ácido fluorhídrico de las muestras que contengan sílice (*).

b) Tela metálica de malla muy fina, en trozos de 1 dm. cuadrado.

c) Embudos de vidrio de unos 5 cms. de diámetro y pico de 2 a 3 cms.

d) Tubos de centrifugadora de cobre.

e) Tubos de centrifugadora de vidrio de fondo cónico y, a ser posible, graduados.

f) Centrifugadora eléctrica, siendo suficiente con que desarrolle de 2.000 a 3.000 revoluciones por minuto. Puede ser reemplazada por una buena centrifugadora de mano.

g) Probetas de 10 y de 100 c. c.

h) Pipetas de 1 y de 5 c. c.

i) Baño maria con dispositivo adecuado para calentar varios tubos de centrifugadora simultáneamente y provisto de termómetro.

j) Agitadores de vidrio de unos 12 cms. de largo y tubos capilares de idéntica dimensión.

k) Las soluciones y reactivos siguientes:

1. Anhídrido acético puro.

2. Acido acético glacial.

3. Acido fluorhídrico al 50 por 100.

4. Acido clorhídrico D = 1,19.

5. Acido nítrico concentrado y fumante.

6. Acido sulfúrico concentrado.

7. Solución saturada de clorato sódico.

8. Alcohol de 96°.

9. Acetona.

10. Glicerina.

l) Gelatina-glicerina-fenica, preparada con arreglo a la siguiente fórmula:

Gelatina extra.....	35	por 100
Glicerina.....	20	»
Acido fénico.....	1	»
Agua c. s. p.....	100	grs.

TOMA DE MUESTRAS

Al tomar las muestras de turba se han de tener presentes ciertas normas de carácter práctico, que creemos no está por demás el indicarlas. Siempre que sea posible debe usarse la sonda extractora de turba: los modelos antes citados permiten alcanzar grandes profun-

(*) Se pueden utilizar crisoles de platino, pero dado su elevado precio y no representar ventajas técnicas notables sobre los crisoles de cobre, son aconsejables estos últimos, de precio bajo.

didades con relativo poco esfuerzo. Prácticamente, con ellas se alcanzan las capas más inferiores de cualquier turbera; en España no conocemos turberas cuyas capas inferiores sean inasequibles a estas sondas.

La toma de muestras mediante la confección de calicatas tiene un alcance muy limitado por razones fáciles de comprender, aunque no deberá desdeñarse la oportunidad de aprovechar calicatas para tomar las muestras de turba a los distintos niveles utilizando los tubos de ensayo abiertos por ambos extremos.

En todo momento el palinólogo ha de poner especial cuidado en evitar «contaminaciones» con turba procedente de niveles diferentes: por esta razón, ha de ser escrupuloso en la limpieza del colector de turba, pinzas, cortaplumas y cuanto material sea usado en estos menesteres. La contaminación de las muestras con el polen procedente de plantas que se hallen en antesis, no representa tan serio inconveniente como en el caso anterior, ya que con algo de práctica será posible diferenciar el polen fósil del polen reciente que pudo contaminar la muestra.

Cuando sean perforadas turberas o zonas turbosas con abundante agua en las capas inferiores, recomendamos que el orificio hecho con la sonda para ir tomando gradualmente las muestras a distintas profundidades, sea abandonado tan pronto como se note la aparición de agua en el fondo del mismo, procediendo a hacer otro en sus proximidades después de haber cortado la capa superficial con una azada. Las muestras tomadas con agua salen muy flúidas, haciéndose prácticamente imposible la separación de los distintos niveles dentro del colector.

Las pequeñas cantidades de muestras recogidas en cada nivel deberán guardarse cuidadosamente en tubos de ensayo previamente numerados. No recomendamos la adición a las muestras de pequeñas cantidades de glicerina, como aconsejan algunos autores, para evitar su desecación.

TRATAMIENTO DE LA TURBA

En el laboratorio las manipulaciones necesarias para liberar los microfósiles polínicos albergados en las muestras de turba realmente no ofrecen mayores dificultades.

En primer lugar se procederá a desecar las muestras, colocándo-

las en desecadores con ácido sulfúrico, evitando siempre el uso de estufas u hornos, ya que las elevadas temperaturas dan lugar a la formación de huminas insolubles que enmascaran al polen y esporas. Una vez desecadas las muestras, se procede a pulverizarlas de la siguiente manera: se dispone un crisol de cobre, un embudo de vidrio colocado de forma tal que el pico caiga dentro de aquél y un trozo de tela metálica encima del embudo, que ha de estar en el correspondiente soporte. Se toma un fragmento de turba y con los dedos se frota cuidadosamente contra la tela metálica hasta que en el fondo del crisol hayamos reunido como medio gramo, por ejemplo, de turba pulverizada. Esta cantidad variará según la riqueza en microfósiles polínicos de la turba. La pulverización de la turba tiene la ventaja de obtener muestras más uniformes, pues no olvidemos que la frecuencia polínica puede variar para una misma turbera en distancia de varios centímetros; además, facilita el posterior tratamiento químico de la turba.

a) *Muestras de turba que contengan sílice.*

Cuando se trata de aislar polen y esporas contenidos en muestras de turberas originadas en terrenos graníticos, es menester eliminar la sílice antes de proceder a la digestión y oxidación de aquéllas. La presencia de arenilla silíceas entorpece notoriamente el examen microscópico de los sedimentos concentrados de polen y esporas.

La eliminación de la sílice puede intentarse tratando las muestras de turba con tetracloruro de carbono, solución de cloruro cálcico, por decantación o por ataque con ácido fluorhídrico. Nosotros siempre hemos utilizado este último procedimiento, a veces combinándolo con decantación, y los resultados obtenidos son satisfactorios, bien entendido que no siempre es posible la total destrucción de estas arenillas, como sucede cuando se trabaja en muestras procedentes de Galicia, ricas en zirconio y otros silicatos resistentes al ataque con ácido fluorhídrico en la medida en que se practica en Palinología, ya que todo ataque de las turbas con reactivos químicos ha de estar forzosamente supeditado a los límites de resistencia que el polen ofrece a la destrucción. Poco importa obtener muestras de turba exentas de toda partícula silícea, si para ello se ha destruido, en mayor o menor porcentaje, su contenido en microfósiles polínicos.

Para hacer el tratamiento con ácido fluorhídrico se procederá como sigue: a la muestra de turba pulverizada como antes se indicó y contenida en el crisol de cobre, se le añade alcohol de 96° gota a gota al mismo tiempo que con un palillo homogenizamos la turba hasta obtener una papilla ligeramente fluida; es conveniente no agregar alcohol en exceso. Una vez obtenida la papilla alcohólica de turba, se le agrega gota a gota ácido fluorhídrico hasta recubrir totalmente la muestra, removiendo simultáneamente para facilitar la acción del ácido fluorhídrico. Se recubre el crisol con un papel y se abandona en la vitrina por espacio de unas doce horas, al cabo de las cuales se remueve la turba con ayuda del palillo, y si todavía se observa la presencia de sílice, se procede a calentar suavemente el crisol hasta que comience la ebullición del ácido fluorhídrico, enfriando seguidamente por sumersión parcial del crisol en agua fría.

No creemos necesario indicar que todas estas operaciones han de llevarse a cabo con las naturales precauciones que el manejo del ácido fluorhídrico impone en vitrina de buen tiro.

Después del tratamiento con el ácido fluorhídrico, se agrega al crisol alcohol de 96° en cantidad abundante, se remueve la turba y se transvasa todo a un tubo de centrifugadora de cobre, lavando el crisol con más alcohol para asegurar el arrastre de todo el polen al tubo de la centrifugadora. Se centrifuga por espacio de unos minutos, se decanta la mezcla alcohólico-fluorhídrica que sobrenada y se agrega ácido clorhídrico $D = 1,19$ diluido a partes iguales, agitando enérgicamente, se pasa a un tubo de centrifugadora de vidrio, centrifugando a continuación durante unos cuatro-cinco minutos.

Tiene especial interés este tratamiento con ácido clorhídrico, puesto que los coloides originados durante el tratamiento con el ácido fluorhídrico engloban a los granos de polen y esporas, y solamente con un lavado enérgico con ácido clorhídrico se logra disolver aquéllos, dejando en libertad a los microfósiles.

Después de centrifugar se decanta el ácido clorhídrico, se añade ácido acético hasta mediar el tubo, se agita y centrifuga nuevamente, tirando el ácido que sobrenada.

Con el sedimento contenido en el tubo se procede a hacer la cloración, cuyo objeto es provocar la destrucción de la fracción integrada por la lignina y ácidos húmicos. La otra fracción integrante de la turba formada por celulosa, hemicelulosas, etc., se destruye por digestión hidrolítica mediante la operación denominada acetolisis. Combinando la cloración con la acetolisis es posible destruir la casi totalidad de los componentes de la turba, quedando en su mayor parte inalterados los microfósiles polínicos que estaban albergados en la misma.

Para hacer la cloración se toma el tubo con el sedimento, se le agregan 5 c. c. de ácido acético glacial, unas cuantas gotas de la solución saturada de clorato sódico y una gota de ácido clorhídrico concentrado, agitando rápidamente. Como la acción del cloro desprendido es muy enérgica, es suficiente con que actúe medio minuto para lograr la oxidación de la lignina y ácidos húmicos, debiendo centrifugar acto seguido y lavar el sedimento con agua destilada hasta la total eliminación del cloro. Es menester realizar la cloración con especial cuidado, ya que un exceso de cloro es perjudicial; de aquí la necesidad de operar con rapidez.

El sedimento ya clorado y perfectamente lavado con agua destilada, se trata con 5 c. c. de ácido acético seguido de centrifugación y se somete a la acetolisis



Fig. 1. Fragmento de *Hibiscus* sp., detalle de la textura —Fig. 2. Fragmento de *Mirabilis Jalapa*.—Fig. 3. Detalle de *Lavatera olvia*.—Fig. 4. Fragmento de *Cucurbita Pepo*.

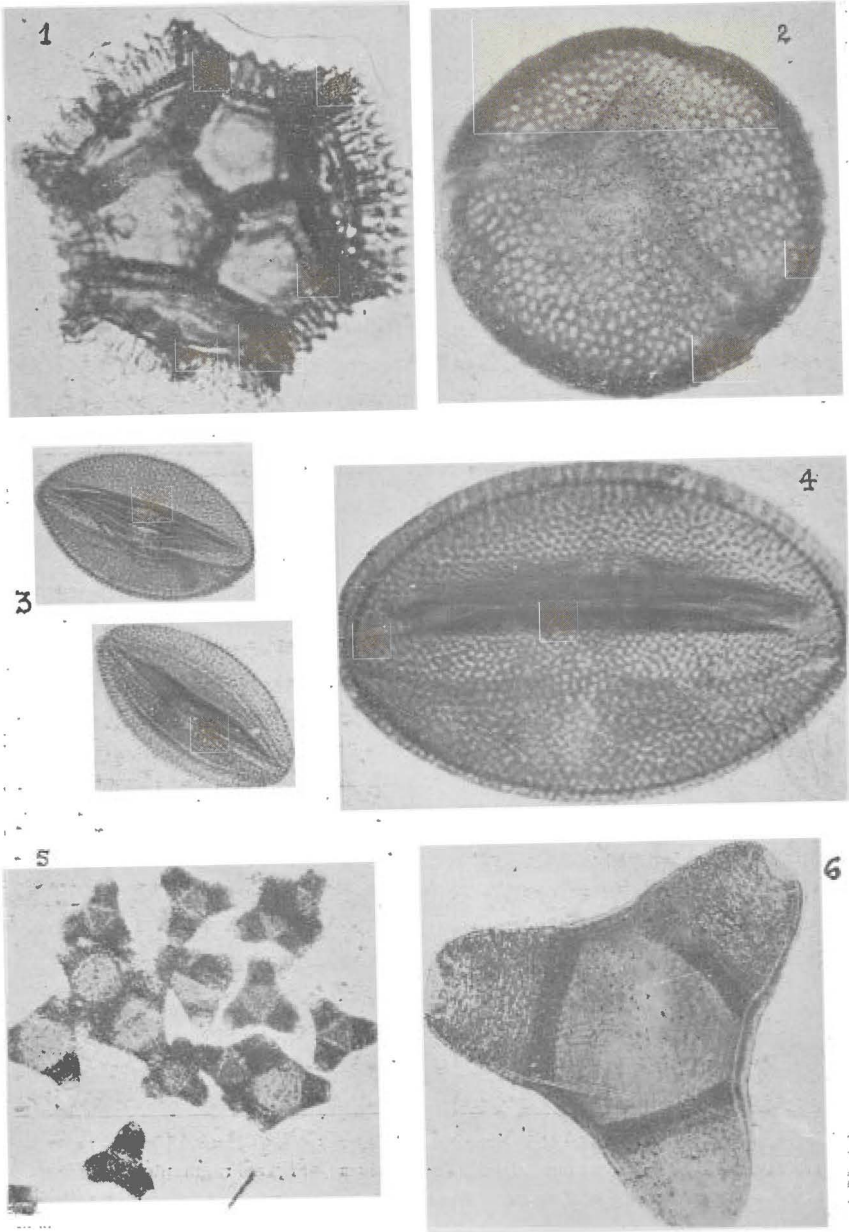


Fig. 1. *Scolymus Hispanicus*.—Fig. 2. *Cistus Laurifolius*.—Fig. 3. *Ecbalium elaterium*.—Fig. 4. *Ecbalium elaterium*.—Fig. 5. *Gaura Tripetala*.—Fig. 6. *Gaura Tripetala*.

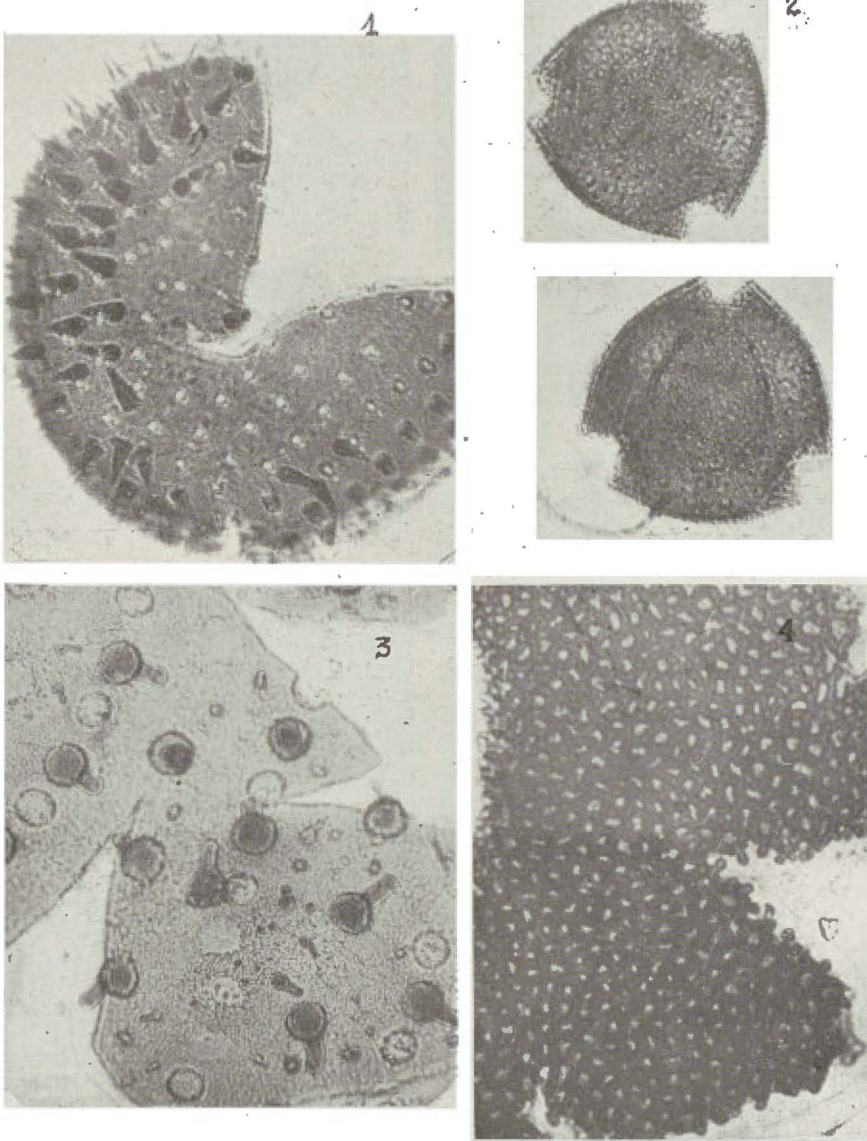


Fig. 1. *Callirhoe involocrata*.—Fig. 2. *Lonicera Peryclimenum*.—Fig. 3. *Hibiscus* sp., fragmento con detalles de la textura.—Fig. 4. Fragmento de *Geranium Robertianum*, detalle de la textura.

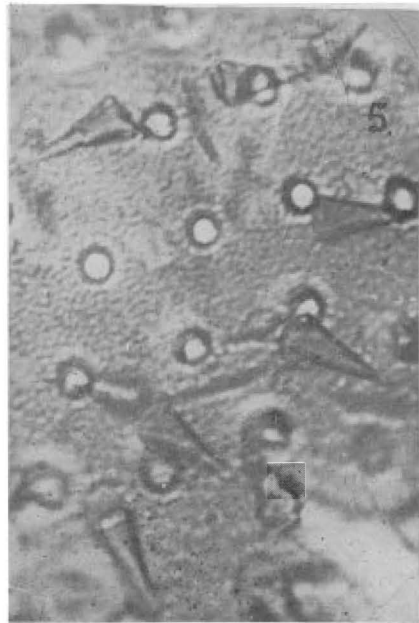
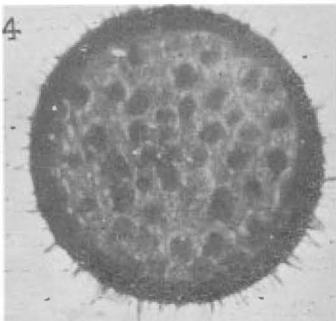
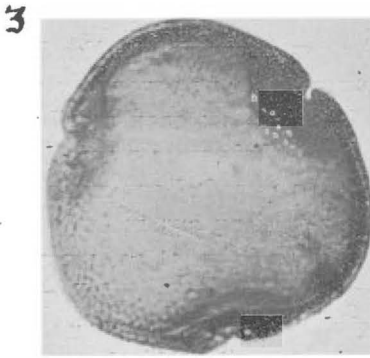
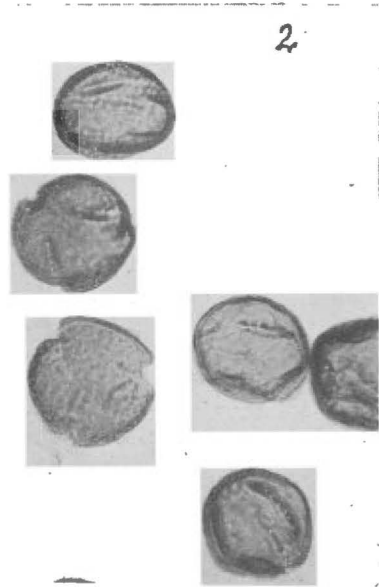
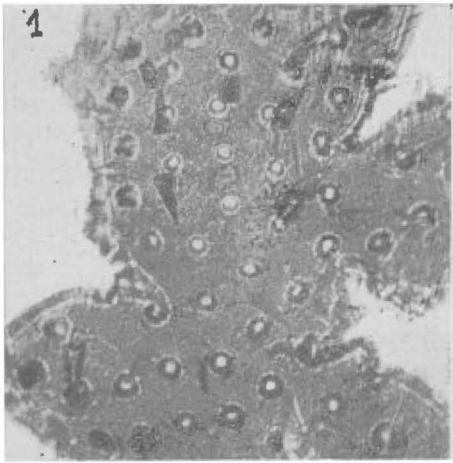


Fig. 1. Fragmento de *Luhea Micans*, detalle de la textura.—Fig. 2. *Quercus Suber*, en varios aspectos.—Fig. 3. *Tilia* sp.—Fig. 4. *Sidalgea bregana*.—Fig. 5. *Callirhoe involuocrata*, fragmento mostrando la textura.

para provocar, como ya se indicó, la digestión de la fracción hidrolizable de la turba, que es transformada en sustancia del tipo de los azúcares, fácilmente solubles en agua y que son eliminados por lavado. Para llevar a cabo la acetólisis se toma el tubo con el sedimento turboso, se introduce un agitador de vidrio y se añade muy lentamente unos 8 c. c. de una mezcla de acetólisis integrada por nueve partes de anhídrido acético puro y una parte de ácido sulfúrico concentrado. Esta mezcla se prepara añadiendo lentamente el ácido sulfúrico sobre el anhídrido acético contenido en una probeta y agitando simultáneamente para conseguir una mezcla uniforme. La adición de la mezcla de acetólisis sobre la turba se hará con especial precaución, al mismo tiempo que recomendamos se agite todo, al objeto de evitar accidentes, pues a veces se produce la proyección violenta de todo el contenido del tubo.

El tubo conteniendo la mezcla de acetólisis y después de bien agitado se lleva al baño maría y se calienta hasta que el termómetro marque 95-100°. Durante este tiempo se agitará todo con frecuencia para facilitar la destrucción de la fracción hidrolizable de la turba. Sin enfriar, se toma el tubo y se centrifuga por espacio de cinco minutos, decantando con cuidado, ya que debido a la intensa coloración que toma la mezcla, no es fácil ver el sedimento. Se agregan 8 c. c. de agua destilada, se agita enérgicamente y se elimina la espuma con unas gotas de acetona o alcohol, sometiendo a centrifugación, repitiendo el lavado con agua destilada hasta que salga completamente limpia. Al sedimento así obtenido se le agregan unas gotas de glicerina diluida, estando ya en condiciones de ser hecho el examen microscópico.

Cuando no interesa hacer el examen microscópico a continuación del tratamiento químico, es recomendable la adición de glicerina concentrada al sedimento turboso y guardar todo en tubitos de vidrio como los que recomendamos para conservar las flores en ácido acético. Los sedimentos glicerizados conservan el polen durante varios años.

b) *Muestras de turba desprovistas de sílice.*

Cuando se trata de aislar polen o esporas de turba exenta de arenas silíceas el tratamiento se hará análogamente a como acabamos de indicar, prescindiendo del ataque con ácido fluorhídrico; es decir, se pulverizará, y luego se someterá a la cloración seguida de la acetólisis.

c) *Muestras con carbonato cálcico.*

Cuando se trate de muestras que contengan mucho carbonato cálcico, se hará lo siguiente: medio gramo de la misma, pulverizado, se coloca en una cápsula de porcelana, se humedece con unas gotas de alcohol de 96° y se le agregan 5 c. c. de ácido nítrico diluido. No es recomendable la adición de ácido clorhídrico, debido a que éste produce alteraciones en el polen contenido en la muestra. Una vez concluido el ataque, se agrega agua destilada en cantidad adecuada para arrastrar todo a un tubo de centrifugadora y se centrifuga por espacio de unos minutos; después de tirar el líquido que sobrenada se agregan unos 5 c. c. de

ácido acético glacial y se vuelve a centrifugar. Con el sedimento así obtenido se hará el tratamiento de cloración y acetólisis, según se indicó antes.

PREPARACIONES DE POLEN

El fichero de polen es fundamental para toda investigación polínica. El palinólogo ha de tratar de reunir una amplia colección de preparaciones microscópicas de polen y esporas que abarque el mayor número posible de tipos, pero muy especialmente los de su especialidad. La gran dificultad que representa la identificación de ciertas formas de polen, especialmente cuando pertenecen a grupos taxonómicos afines, exige el constante uso de preparaciones testigo. El ideal de un buen laboratorio palinológico será poseer una gran colección de preparaciones microscópicas de polen y esporas.

En la actualidad son muchas las técnicas recomendadas para la confección de preparaciones microscópicas de este tipo, pero sólo vamos a exponer una fundamentalmente original de G. Erdtman, que por llevar nosotros varios años trabajando con la misma, creemos puede ser recomendada como la más adecuada, máxime si tenemos en cuenta que la hemos adoptado después de haber ensayado con varias técnicas que no llegaron a llenar nuestras exigencias, cada vez mayores, en torno al problema del estudio de la compleja morfología polínica. Algunas de estas técnicas aparecen en trabajos anteriores nuestros, pero por haberlas superado posteriormente hubimos de abandonarlas. El método que exponemos creemos que puede satisfacer las apetencias del palinólogo que ha adquirido cierta base para poder interpretar las variadas formas que presentan las diversas clases de polen.

Complica el estudio del polen las variaciones que presenta según el grado de hidratación; pero para el palinólogo que está habituado a interpretar preparaciones de polen, esto no representa dificultad. Es tan sólo cuando uno se inicia en esta ciencia cuando estas alteraciones crean problemas, y por estas razones es aconsejable que se familiarice con los cambios de forma que experimenta el polen al pasar de lo que pudiéramos denominar estado «deshinchado» (tal cual se halla contenido en las anteras), al estado «hinchado» después de haber sido puesto en contacto con medios hidratados.

Para conocer estos cambios recomendamos tomar sobre un portaobjetos con una gota de aceite esencial de clavo una pequeña cantidad de polen recientemente

liberado por las anteras, hacer una fina preparación sin necesidad de cubreobjetos y observar rápidamente al microscopio. El polen aparece muy transparente en aspecto «deshinchado», y con el contorno perfectamente definido. Sin sacar la preparación del microscopio, añadimos una pequeña cantidad de alcohol de 96° y observaremos cómo el polen comienza a hidratarse, tomando, finalmente, la forma «hinchada», siendo en todo momento fácil de seguir la evolución de una forma a la otra. Además, con este método se pueden provocar corrientes en el seno del aceite esencial de clavo, que arrastran a los granos de polen, los cuales pasan a la vista del observador girando sobre sí mismos, y esto no deja de ser muy útil para poder interpretar la verdadera forma del polen.

Para la confección de preparaciones microscópicas se puede utilizar polen procedente de plantas vivas o de pliegos de herbario. En el primer caso, con ayuda de unas pinzas se recogen unas cuantas flores que estén recién abiertas o a punto de abrirse y las colocamos en los tubos de vidrio que al principio se indicaron, previamente preparados, añadiéndoles como un centímetro cúbico de ácido acético glacial. El polen así embebido en el ácido acético se conserva mucho tiempo antes de ser tratado en el laboratorio.

Para hacer las preparaciones con el polen se procederá de la siguiente manera: con las pinzas se toman las flores contenidas en los tubitos con ácido acético, se pasan a un tubo de centrifuga, juntamente con todo el ácido, y se centrifuga durante unos minutos; se tira el ácido que sobrenada, y se agregan con precaución unos 5 c. c. de mezcla de acetólisis recientemente preparada, añadiendo gota a gota 1 c. c. de ácido sulfúrico concentrado sobre 9 c. c. de anhídrido acético. Se agita cuidadosamente el contenido del tubo de centrifugadora por espacio de unos minutos, procurando deshacer las flores con ayuda del agitador, y a continuación se lleva el tubo al baño maría hasta que el termómetro marque 75-80°. Durante este tiempo se agitará frecuentemente el tubo para facilitar la destrucción de las partes florales y liberación del polen. Sin enfriar se centrifuga por espacio de cinco minutos, decantando con cuidado el líquido oscuro que sobrenada; se añade agua destilada hasta mediar el tubo, se agita enérgicamente, eliminando la espuma con unas gotas de acetona y se centrifuga de nuevo, repitiendo el lavado con agua destilada una vez más. Al sedimento así obtenido se le agrega una gota de glicerina diluida a partes iguales y se hacen las preparaciones como indicaremos.

Cuando se trata de hacer preparaciones a partir de flores procedentes de plantas de herbario, previamente se pulverizan de la misma manera que indicamos se hacía con la turba, colocándolas luego en un tubo de centrifugadora para someterlas al tratamiento de acetólisis que acabamos de exponer.

El polen que ha sido acetolizado toma un color que, oscilando sobre el castaño, varía entre el castaño-claro, casi incoloro, de las Borraginaceas, Solanaceas, etcétera, y el marrón negruzco de las Malvaceas, *Cirsium*. *Mirabilis*, etc. En este último caso los caracteres de la textura aparecen enmascarados, siendo necesario provocar un aclaramiento mediante la acción del cloro. Esta operación de clorar debe practicarse con extremo cuidado, evitando la prolongada acción del cloro sobre el polen, que acaba por decolorarle, siendo entonces difíciles de reconocer los caracteres morfológicos del mismo. Una manera aconsejable de hacer la cloración es la siguiente: al polen problema contenido en el tubo de centrifugadora, se le

agregan 5 c. c. de ácido acético glacial, unas gotas de solución saturada de clorato sódico y con un agitador de vidrio mojado en ácido clorhídrico concentrado, se remueve todo por espacio de medio minuto. Se centrifuga rápidamente, se tira el líquido que sobrenada y se añade agua destilada una o dos veces más hasta total eliminación del cloro; finalmente, se agrega al sedimento una gota de glicerina.

Una vez preparado el polen se harán las preparaciones de la siguiente manera: se toma un portaobjetos perfectamente limpio, se deposita una pequeña cantidad del sedimento glicerinado de polen contenido en el tubo de centrifugadora, valiéndose de las pinzas o mejor utilizando un tubo capilar preparado *ad hoc* estirando un tubo de vidrio. El capilar, actuando a modo de pipeta, permite tomar una buena cantidad de polen aun en los sedimentos poco concentrados. Sobre la gota de sedimento se agrega una pequeña cantidad de gelatina glicerinada, se homogeniza rápidamente y se coloca el cubre al mismo tiempo que se invierte la preparación.

Al colocar el cubre se evitará la formación de corrientes que puedan arrastrar el polen fuera de la preparación, especialmente los más pequeños. Debe evitarse la destrucción del polen de mayor tamaño por exceso de presión del cubre; aunque personalmente hemos podido comprobar la necesidad que a veces hay de disponer de pequeños fragmentos de polen para poder estudiar con detalle la arquitectura polínica. Por esta razón recomendamos que en la misma preparación se condense polen íntegro y algunos granos fragmentados. Siguiendo el método antes expuesto para tratar el polen, se obtienen preparaciones en condiciones óptimas para estudiar los más finos detalles de la textura (véanse las láminas). Es interesante que en el fichero de microfotografías del palinólogo se incluya para cada especie, una que permita dar una idea del conjunto del grano y otra de uno o varios fragmentos del mismo, en donde se puedan apreciar los detalles diferenciales.

La rápida inversión de la preparación tiene por objeto que el polen se sedimente sobre el cubre, lo cual facilitará el posterior empleo de grandes objetivos. La cantidad de gelatina agregada ha de ser la justa para que bordeé ligeramente al cubre. Y una vez que ésta se haya solidificado se procede a limpiar con cuidado la que salió fuera del cubre, y acto seguido se bordea con bálsamo del Canadá.

Se pondrá especial cuidado en evitar la penetración de aire en el seno de la preparación, por lo que en todo momento (pero especialmente durante la solidificación de la gelatina) se vigilarán las preparaciones, evitando la formación de canaliculos de aire.

Las preparaciones, convenientemente etiquetadas, deben ser guardadas en cajas adecuadas, al abrigo de la luz.

En las láminas que acompañan al presente artículo exponemos algunas microfotografías de preparaciones de polen pertenecientes a nuestra colección personal, hechas con arreglo al método que hemos descrito.

UNA ENTREVISTA CON EL INGENIERO MENDIZABAL

Corresponden al Patronato «Alonso de Herrera», dentro del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, los estudios sobre Ciencias Agrícolas y Biología Vegetal. En el marco de este Patronato, y respondiendo a un desarrollo armónico de sus fines, se creaba en 1947 el Instituto de Aclimatación, de Almería, con la finalidad de investigar la introducción de nuevas especies y los posibles aprovechamientos en las zonas improductivas del suelo español. Región en la que se da la máxima sequía peninsular, con gran variedad de terrenos y extensas zonas casi abióticas, la provincia de Almería fue elegida por el Patronato como el lugar más adecuado para la instalación del nuevo Instituto, encomendándose su dirección al Ingeniero Agrónomo don Manuel Mendizábal, buen conocedor de la región, a la que lleva dedicados tres lustros de labor profesional.

Terminados los estudios de su carrera, el Ingeniero Mendizábal dedicó atención preferente a los problemas de Patología Vegetal, marchando luego pensionado a Italia, donde efectuó estudios de la especialidad bajo la dirección del Profesor Silvestri. Posteriormente, y sin dejar de cultivar los temas de su vocación, ocupó diversos cargos agronómicos y representó a España en el Primer Congreso Internacional de Fitofarmacia celebrado en Lovaina en 1946. Actualmente, además de la dirección del Instituto de Aclimatación, desempeña la de la Estación de Fitopatología Agrícola de Almería y la Jefatura Agronómica provincial.

Juzgando de interés para nuestros lectores el conocimiento de las tareas desarrolladas por el Centro investigador almeriense, el más meridional de los Institutos de la península, hemos abordado, durante una de sus estancias en nuestra capital, al Ingeniero Mendizábal, que, amablemente, ha contestado a nuestras preguntas.

—...

—Almería presenta amplios e inexplorados horizontes para el naturalista, ya que salvo algunos recorridos y estudios efectuados en el siglo XIX, y otros pocos, muy escasos, realizados posteriormente, esta región ha merecido poca atención por parte de los estudiosos, no habiéndose iniciado hasta el presente un trabajo sistemático y de conjunto para el conocimiento de la fauna y flora correspondientes.

—...

—El noventa por ciento de la superficie de la provincia es de seco; si a ello añadimos lo muy quebrado que es, en general, el terreno, comprenderemos las dificultades que ofrece la revalorización de aquellas tierras, para las que no cabe pensar en proyectos de grandes regadíos, pues sólo en muy reducida cuantía son susceptibles de puesta en riego, y aun esto, en la inmensa mayoría de los casos, habrá de ser con agua elevada con pequeños motores.

—...

—Lo que interesa son planes de envergadura. Hay que frenar la erosión de los suelos, crear una vida vegetal más abundante en aquellas estepas, para que sobre ellas viva más ganado; aprovechar mejor las producciones espontáneas, introducir nuevas especies y mejorar las ya cultivadas actualmente. Al servicio de esta idea trabaja nuestro Instituto: labor metódica y silenciosa en el Sureste de España, donde seguramente se dan las mejores condiciones (por abarcar hasta el límite peninsular de máxima sequía) para estos estudios de revalorización de zonas áridas. Lo que allí resulte podrá difundirse y comprobarse en otras regiones. Almería puede ser la «cabeza de puente» de interesantes aclimataciones y el «banco de pruebas» de numerosos ensayos que luego beneficien, no sólo a esta provincia, sino a otras muchas de nuestra Patria.

—...

—Los trabajos sobre fauna de la región tienen un doble interés: primeramente el de carácter científico puro de procurar un mejor conocimiento de las especies que allí viven, entre las que, como ya se esperaba, se van hallando muchas nuevas y otras, que aunque ya co-

nocidas de otros países, no se habían encontrado todavía en el nuestro. Además hay el interés, sobre todo en lo que a insectos se refiere, de poder localizar «plagas en potencia» que podrían comprometer futuros cultivos.

En cuanto a ganadería quisiéramos intentar algunas introducciones; entre ellas, por ejemplo, creemos interesante estudiar la aclimatación del cebú y sus cruzamientos con razas vacunas de leche y de trabajo, tanto con vistas a nuestra provincia como a nuestros territorios africanos.

—...

—Los estudios de botánica fueron los primeros que inició el Instituto. La catalogación de la flora regional es labor de gran interés, ya que permitirá conocer totalmente las especies indígenas aprovechables y deducir consecuencias sobre la posibilidad de introducción de otras afines, pues paralelamente se efectúa la recogida de datos climáticos y los necesarios estudios edáficos.

—...

—En el orden práctico podemos mencionar, entre otros estudios en marcha, la aclimatación de varias especies del Sahara; así la cebada procedente del Aiun está dando resultados excelentes, muy superiores a las variedades cultivadas en la provincia (en el pasado año en la mayoría de las parcelas el rendimiento ha sido superior al 30 por 1), y también hemos ensayado algunas leguminosas, posibles pastos de nuestras estepas. También tenemos en segunda multiplicación trigos procedentes de regiones secas de la India.

Respecto a aprovechamiento de especies indígenas estamos investigando la riqueza en alcaloides de varias plantas espontáneas, y de una de ellas, el *Androcymbium gramineum*, cuyo cultivo hemos iniciado recientemente, se ha obtenido una excelente colchicina, ya experimentada en el Laboratorio de Citogenética del Instituto Mutis, y de la que, actualmente, se pretende mejorar el rendimiento, partiendo todavía de la planta silvestre, que únicamente vive, en España, en los alrededores de Almería.

Un proceso, de gran interés industrial, es la obtención de alcohol a partir del higo chumbo; llevamos dos años con su estudio, muy interesante también por las levaduras salvajes que en cuarenta y ocho horas realizan la fermentación, dándonos un promedio de

6° de alcohol. Económicamente puede acometerse dicha obtención, sobre todo en las proximidades de las zonas productoras (para reducir los gastos de transporte de la materia prima), existiendo además una serie de subproductos, distintos del alcohol, actualmente en estudio por parte del Instituto de Microbiología General y Aplicada, cuyo aprovechamiento conducirá, seguramente, a una industrialización del 100 por 100 del fruto de la chumbera.

—...

—Además de los trabajos citados hay, en curso, otros sobre fisiología y ecología vegetal y, en proyecto, sobre genética.

—...

—El Instituto necesita ya, dado el volumen de trabajo alcanzado, un edificio propio, capaz para albergar con la suficiente amplitud todas las secciones y laboratorios, para lo que, ya el pasado verano, entregamos al Consejo el anteproyecto correspondiente. Asimismo son necesarias varias fincas para experiencias, en escala adecuada, ya que, hasta el momento presente, todo lo hecho se ha realizado en una serie de parcelas diseminadas, cedidas por particulares. Estimamos precisos, en una primera fase, cuatro campos experimentales, que representen las principales características áridas de la provincia: el primero, en Almería (zona baja litoral); un segundo por Sierra de Gádor, otro en Sierra de Filabres y otro más, al Levante, en zona próxima a Murcia.

—...

—Desde luego hemos encontrado siempre la mejor acogida por parte del Ilmo. Sr. Director General de Marruecos y Colonias, y las autoridades del Sahara español han hecho posibles varias de nuestras aclimataciones. Con respecto a otros Institutos del Consejo, nuestra mayor relación ha sido con los de EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL, «Mutis» de Farmacognosia y «Cavanilles» de Botánica, y con las Secciones del primero en Granada.

—...

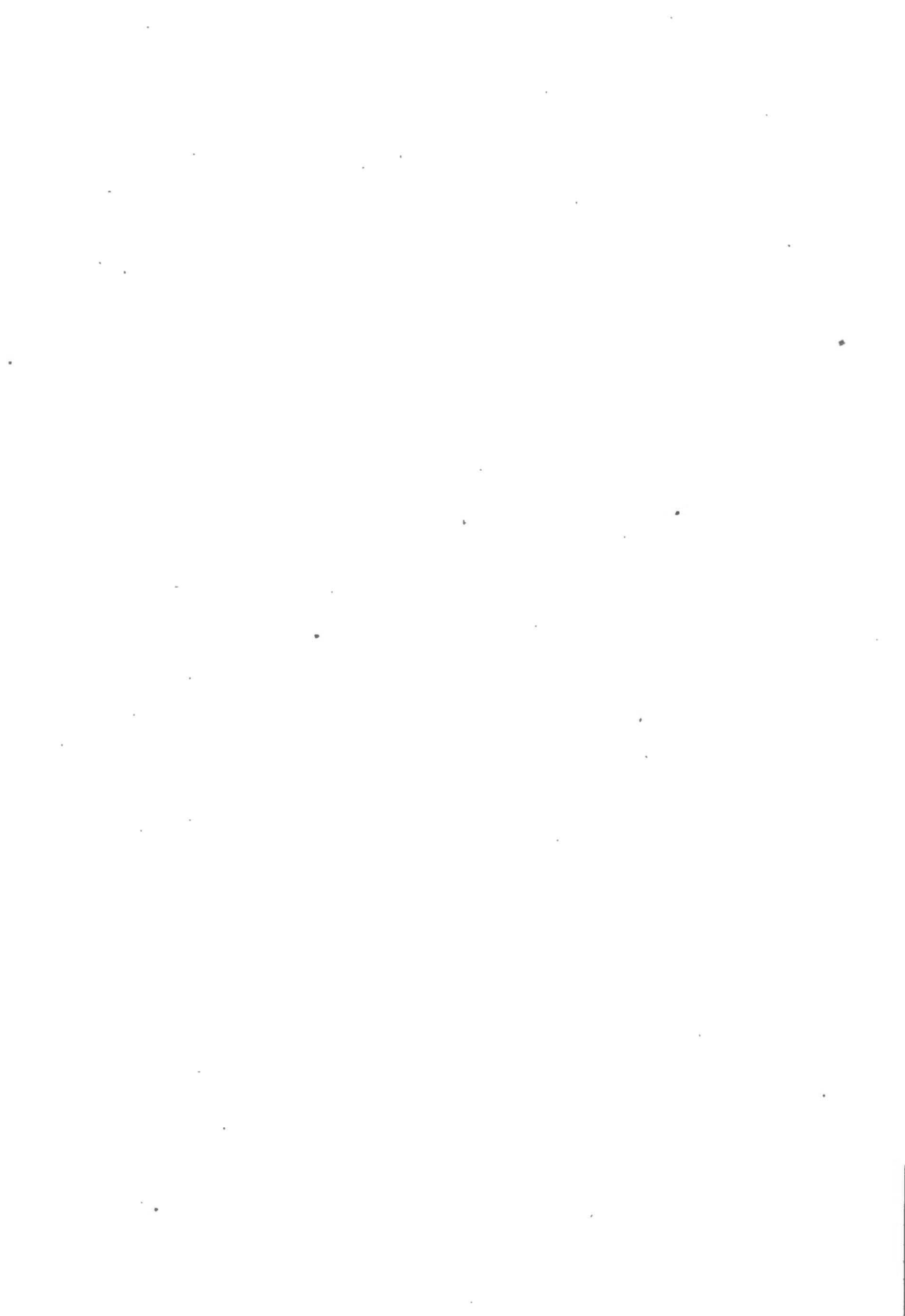
—Dentro de la provincia contamos con una red de colaboradores o corresponsales, constituida casi totalmente por elementos del magisterio rural, que nos proporcionan buen número de observaciones,

datos y material de trabajo ; son unos 150 en total, y para ellos editamos unos «Cuadernos de Orientación», con sus secciones de divulgación de temas científicos, de conocimientos útiles y de exposición de asuntos de interés para nuestras investigaciones, acompañados de indicaciones y cuestionarios para facilitar su labor.

—...

—Hacer constar el entusiasmo que todo el personal del Centro pone en su trabajo, al mejor servicio de aquellas áridas tierras: buscamos una revalorización de los secanos de nuestra patria, convencidos de que ello representa un importante capítulo de la economía española. Y en esta tarea, justo es consignarlo, contamos en todo momento con el decidido y eficaz apoyo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Por último, sólo me resta enviar un cordial saludo con mi agradecimiento a esos ANALES DE EDAFOLOGÍA Y FISILOGÍA VEGETAL, que tan amablemente se han interesado por nuestros problemas y proyectos.



QUINTA CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ABONOS QUIMICOS Y PRODUCTOS QUIMICOS UTILES A LA AGRICULTURA

Esta Reunión Internacional celebrada en Zürich el pasado año, con asistencia de España, representada por el señor Morales Fraile, es la quinta de las efectuadas a partir de la iniciación de las actividades del Centro Internacional en 1932. Las cuatro primeras reuniones tuvieron lugar en Roma, Berlín, Amsterdam y Berna, habiéndose celebrado, además, un primer Congreso Internacional el año 1938, en la capital de Italia. Esta quinta Conferencia ha sido organizada con la cooperación de la Confederación Internacional de Técnicos de la Agricultura (C. I. T. A.), cuya sede central se halla establecida actualmente en Suiza.

Entre los temas tratados en la conferencia se encuentran los relativos a abonos nitrogenados, abonos fosfatados, abonos potásicos y abonos compuestos; oligoelementos, enmiendas de los suelos, métodos de análisis, anticriptogámicos y otros. Dentro del segundo de los temas citados, el ponente señor Marquis hizo notar que la alimentación humana no contiene frecuentemente en calidad ni en cantidad el fósforo necesario, y recordó las «Jornadas del Fósforo» reunidas en París a principios del año, en las que coincidieron médicos, veterinarios, biólogos y técnicos de la agricultura. En la moción adoptada por la Conferencia acerca de estos problemas, se hizo hincapié en la necesidad de hacer notar la importancia que tanto para las plantas y animales en general como para el hombre tiene dicho elemento, y asimismo la relación íntima de éste con el calcio, sea para la mejor utilización del fósforo del suelo, sea para la alimentación de los seres vivos. Por otra parte, con respecto a los abonos potásicos se convino en destacar el papel fundamental de la potasa en los prados.

El informe sobre métodos de análisis corrió a cargo del señor

Marimpietri, Director de la Estación de Química Agrícola de Roma. Oído dicho informe, la Conferencia hizo constar la conveniencia de llegar a un acuerdo internacional sobre los métodos de valoración de los fertilizantes, sugiriendo fuese adoptada para los superfosfatos la normalización de técnicas sobre la base del anhídrido fosfórico soluble en el agua y en el citrato amónico.

Por último, entre los trabajos que se acordó pudieran ser encargados al centro organizador se encuentran los siguientes:

Coordinación de las experiencias sobre el nitrógeno, de las cuales deberán encargarse Institutos ya existentes.

Estudio de la normalización de los métodos para la investigación de las necesidades del suelo en fertilizantes, y de los métodos de análisis y valoración de fertilizantes.

Publicación de una revista internacional en tres idiomas, órgano oficial del Centro Internacional, que debería contener, además de artículos especiales de particular interés sobre la producción y el empleo de los abonos, extractos y otros diversos.

IMPORTANCIA DE LOS OLIGOELEMENTOS MINERALES EN GANADERIA (*)

El motivo de mi intervención en estos coloquios no es otro sino recabar la preciosa colaboración del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA para preparar en común las comunicaciones españolas al VI Congreso Internacional de Patología Comparada, que ha de celebrarse en Gante en el año 1952.

Al V Congreso, celebrado en Estambul en mayo de este año, asistimos, representando al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y al Ministerio de Educación Nacional, el profesor Enríquez de Salamanca, como Presidente del Comité Nacional Español de Patología Comparada, y el que os dirige la palabra como su Secretario.

Allí se acordó que uno de los temas generales para el próximo Congreso fuese el de «Oligoelementos minerales», y creo sinceramente que España puede presentar algunas aportaciones interesantes sobre este tema.

Efectivamente, en el terreno veterinario los oligoelementos adquieren cada día una importancia mayor, conociéndose ya muchas enfermedades del ganado producidas por su carencia, desequilibrio mutuo, o exceso, todo ello en proporciones infinitesimales. Nosotros conocemos concretamente en nuestro país algunas enzootias ya clínicamente diagnosticadas, pero nos falta precisamente la comprobación analítica, para la cual no disponemos todavía de medios adecuados.

Por lo que respecta al *yodo*, hemos tenido ocasión de estudiar recientemente el estado de la ganadería en una región española tí-

(*) Extracto del coloquio dado por el catedrático de Patología de la Facultad de Veterinaria de Madrid, profesor Carda Aparici, en el Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal (Curso 1949-50).

picamente bociogena: las estribaciones orientales de la Sierra de Gredos en su vertiente Norte, provincia de Avila.

En esta zona, las formaciones geológicas más características son las *navas*, estrechos valles entre lomas graníticas, orientados de tal forma que una de sus vertientes recibe de continuo la acción de la luz solar (*solana*), mientras la otra está en sombra permanente (*umbria*), y por cuyo fondo corre un curso de agua generalmente. La vegetación por lo común es pobre, pero existen algunas dehesas con buenos pastizales capaces de mantener abundantes cabezas de ganado, por lo que la densidad ganadera de la región es relativamente considerable, viéndose incrementada los veranos con los rebaños de ovejas trashumantes que allí acampan, procedentes de las regiones extremeñas.

La extensión aproximada de toda esta zona es de unas 25.000 hectáreas, en las que, según estadística de la Jefatura Provincial de Ganadería de Avila, hay 150 cabezas de ganado equino; 1.098 de ganado asnal; 4.746 cabezas de vacuno; 25.107 de lanar y 8.281 de cabrío. Aparte, cada familia suele poseer una o dos cabezas de ganado de cerda y varias gallinas en número variable.

Los animales no llegan a presentar las acusadas manifestaciones clínicas de bocio endémico y cretinismo hipotireógeno que acusa la especie humana. Sin embargo, examinando comparativamente los datos estadísticos referentes a la fecundidad del ganado de la región con los de zonas limítrofes, se aprecia una franca desproporción por defecto. Todos los porcentajes de natalidad son francamente bajos, sin otras diferencias que las debidas a la mayor o menor rusticidad de cada una de las especies: así, la asnal arroja un 38,05 por 100 de crías viables en relación con las hembras dedicadas a la reproducción; la vacuna, un 20,85 por 100; la lanar, un 29,50 por 100, y la cabría, un 33,75 por 100; mientras en las comarcas limítrofes los porcentajes son del 56 por 100, 39 por 100, 45 por 100 y 43 por 100, respectivamente.

Al igual que ésta, hay otra serie de regiones montañosas españolas donde las condiciones bociógenas en la especie humana y de esterilidad en las hembras domésticas, hacen pensar en la eficacia que tendría instaurar un tratamiento yódico mediante la adición de este elemento como suplemento a la dieta, después de comprobada de una manera absoluta su carencia mediante los análisis pertinentes de aguas y vegetación.

Sobre las carencias de *cobalto* y *cobre* (catalizadores del *hierro*)

en el ganado vacuno, tenemos referencias, facilitadas por el Inspector Veterinario de Porriño (Pontevedra), Sr. Ocampo Otero, según las cuales existe en la región correspondiente a las provincias de Orense, Pontevedra y sur de Lugo una enfermedad conocida desde hace mucho tiempo con el nombre vulgar de «seco», que ataca al ganado vacuno en régimen de pastoreo y se caracteriza por inapetencia, debilidad, adelgazamiento y anemia. Las pérdidas son muy elevadas, pero hasta ahora se confundía el proceso con el de la distomatosis hepática, también muy difundida por la región. Sin embargo, estableciendo una terapéutica con sulfato de cobalto, y mejor aun asociándole sulfato de cobre y citrato férrico amoniacal se han logrado ya un considerable número de curaciones que avaloran la hipótesis clínica de una carencia de oligoelementos. También aquí resultaría de gran valor la confirmación analítica.

En casi toda la mitad norte de España, donde el cerdo se cría en régimen de estabulación intensiva, es muy conocida de los ganaderos la «roña» o «roñilla» que ataca y diezma a lechigadas enteras de una manera sistemática. Ya en el año 1938 el Profesor T. Rodríguez, en la Estación Pecuaria Regional de León, y más recientemente nosotros mismos en granjas próximas a Madrid, hemos identificado tal proceso con la anemia ferripriva de los lechones lactantes, debida a que las cerdas madres no eliminan por la leche cantidad suficiente de *hierro* y *cobre* para las necesidades de las crías, y éstas, al encontrarse en cochiqueras con piso de cemento y no poder hozar libremente, tampoco son capaces de proporcionarse estos elementos necesarios para su hematopoyesis.

La profilaxis de esta enfermedad se logra plenamente administrando un suplemento sistemático de sulfato de hierro (caparrosa blanca comercial, que lleva siempre impurezas de cobre) a la dieta del ganado, en especial a las madres gestantes, para que las crías nazcan con un depósito hepático en estos minerales suficiente hasta que, destetados, puedan ingerir con la misma dieta las cantidades necesarias.

También parece que el ganado lanar de algunas regiones españolas (en Aragón, sobre todo provincia de Teruel y sur de Zaragoza), sufre trastornos de diversa índole, especialmente pérdida de lana, achacables a trasgresiones alimenticias de tipo mineral, tal vez en relación con el azufre (aminoácidos azufrados) o el manganeso; pero sobre este problema no tenemos referencias directas ni existen datos

clínicos o terapéuticos dignos de un crédito absoluto. Es una incógnita aún por despejar en todos sus grados.

Por último, fuera del territorio peninsular, en las Islas Canarias (Santa Cruz de Tenerife y provincia), F. Polo Jover ha estudiado detenidamente el aspecto clínico de la «perosis» de los polluelos, muy corriente entre los efectivos avícolas de la isla y cuya etiología se identifica en la actualidad con una carencia combinada de manganeso y colina, aparte de una serie de factores coadyuvantes y predisponentes. Corrigiendo adecuadamente la alimentación de las aves puede lograrse una profilaxis eficaz, pero también sería muy interesante la confirmación bioquímica de este proceso.

En cuanto a las intoxicaciones por oligoelementos, han llegado hasta nosotros referencias de estudios hechos en la provincia de Ciudad Real sobre la posible relación entre la selenosis y el «latirismo», a que tan sensibles son los equinos. Pero aquí creemos sinceramente que se ha ido demasiado lejos, pues tenemos fundadas razones para sospechar que el «latirismo» tiene más relación con las intoxicaciones condicionadas y el metabolismo lipoideo que con el mineral.

Creo que estos ejemplos demuestran claramente la importancia que tienen en nuestro país los problemas relativos a los oligoelementos en relación con la ganadería. Las pérdidas económicas anuales por cualquiera de estos procesos citados son verdaderamente cuantiosas y, aparte de su interés científico como base de posibles comunicaciones a futuros Congresos, su estudio completo y detallado en el aspecto etiológico y profiláctico puede producir indudables beneficios a la economía nacional. Beneficios que se verían incrementados por la mutua colaboración de los diversos Centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas interesados por estas cuestiones biológicas.

NOTAS

VISITA DEL DR. HENIN

Invitado por el Instituto y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, ha permanecido una breve temporada en Madrid, durante el pasado mes de enero, el Dr. Stephan Henin, Director del Laboratorio de Suelos del Centro Nacional de Investigaciones Agronómicas, de Versalles.

El objeto principal de su visita fué desarrollar un ciclo de Conferencias y Coloquios sobre temas edáficos, visitando, además, los Laboratorios de la especialidad y diversos Centros investigadores y universitarios, constituyendo, en suma, su viaje un inicio de cordiales intercambios con los edafólogos españoles.

El ciclo desarrollado por el Doctor Henin, se ha ajustado al siguiente temario:

- Día 16: La pédologie expérimentale (conferencia.)
- Día 17: La formation et l'évolution des argiles (conferencia.)
- Día 18: La structure du sol (coloquio.)
- Día 20: Les problèmes de l'érosion (conferencia.)
- Día 23: Le bilan de l'eau dans les sols (coloquio.)

NUEVA SECCION

La atención creciente dedicada por el INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA al estudio de los diferentes aspectos que entrañan los problemas del suelo, ha motivado últimamente la creación de una Sección, que recogerá investigaciones de mecánica edáfica en su aplicación a la Agricultura. De la nueva Sección, *Tecnología Mecánica del Suelo*, ha sido nombrado jefe el Ingeniero Agrónomo Sr. Aranda Heredia, que venía efectuando ya trabajos en este sentido, dentro del Patronato Alonso de Herrera.

PENSIONADOS

Por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas han marchado últimamente a Gran Bretaña y otros países europeos, para visitar diversos Centros investigadores, los Profesores Hoyos (Angel) y Rodríguez (Cruz), de este INSTITUTO. Asimismo y con objeto de efectuar estudios acerca de sus especialidades respectivas, han sido pensionados los Doctores Dios (Ramón), García Vicente (José), González y González (Gaspar), Hernando (Valentín) y Vieitez (Ernesto).

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CIENCIA DEL SUELO

Celebrada últimamente la renovación reglamentaria de cargos, ha quedado constituida la Junta directiva de esta Sociedad de la siguiente forma:

Presidente: D. José M.^a Albareda Herrera.

Vicepresidente: D. Cayetano Tamés Alarcón.

Secretario: D. Tomás Alvira Alvira.

Tesorero: D. Jesús Ugarte Laiseca.

Bibliotecario: D. Vicente Aleixandre Ferrandis.

Vocales: Sección 1.^a, Mecánica y Física del Suelo: D. José Antonio Jiménez Salas.

Sección 2.^a, Química del Suelo: D. Fernando Burriel Martí.

Sección 3.^a, Biología y Bioquímica del Suelo: D. Félix Gallego Quero.

Sección 4.^a, Fertilidad del Suelo: D. Jesús Aguirre Andrés.

Sección 5.^a, Clasificación de suelos: D. José Ricardo Abad Botella.

Sección 6.^a, Aplicación de la Ciencia del suelo a la conservación y mejoramiento de las tierras: D. Luis Cavanillas Rodríguez.

Sección 7.^a, Ecología Vegetal: D. Salvador Rivas Goday.

BIBLIOGRAFIA

- T. LYTTLETON LYON y HANY O. BUCKMAN: *The nature and properties of Soils. (A College Text of Edaphology)*.—4.^a edición (5.^a reimpresión). 1948. The Macmillan Company. New York, XI + 499 páginas.

El número de ediciones y reimpresiones de este libro, nos defiende de la posible sorpresa de nuestros lectores, al creer que pretendemos informarles de su existencia. No dudamos de que lo conocen, aunque no está fuera de lugar el dejar constancia de su perduración en los catálogos, signo de su uso en algunas aulas norteamericanas y de su utilidad como instrumento docente. Con esto queda iniciada su finalidad y su merecido elogio.

El motivo que nos ha inducido a escribir esta nota, es el subtítulo que lleva el libro «A College Text of *Edaphology*» y la explicación que del sentido de la palabra Edafología, tan rara vez empleada en los textos de lengua inglesa, se da en la primera página de la cuarta edición. Ya en la primera edición (1922) se utiliza el mismo subtítulo, pero no se da explicación alguna; es curioso que, en lengua inglesa se emplease la palabra *edafología* antes que en la española y, sin embargo, en la inglesa no ha perdurado con el sentido de Ciencia del Suelo en general, sino como una de las ramas, mientras en la española abarca al conjunto de esta Ciencia.

Poco tiempo después de la aparición de este libro, se celebraba en Roma la cuarta conferencia internacional de Ciencia del Suelo (1924). En el tomo tercero de sus actas, págs. 688-707, figura un interesante trabajo del Dr. Schusief (de Besarabia), discutiendo el nombre que se debía dar a esta Ciencia, y allí pueden verse las citas acreditativas de que los griegos empleaban el término $\gamma\eta$ para el sentido cósmico de la tierra, la palabra $\pi\acute{\epsilon}\delta\omicron\nu$ para designar la superficie del suelo que hollaban los pies y ocupaban las casas, y la expresión $\epsilon\delta\alpha\phi\omicron\varsigma$ para la profundidad de suelo natural que albergaba las raíces de las plantas (Teófrasto). Según esto propone Schusief que a la Ciencia del Suelo se la llame *Edafología* y a sus cultivadores *edafólogos*, dejando para los agrólogos, o edafólogos aplicados a la Agricultura, el nombre de *tonólogos* (de $\chi\theta\acute{\omega}\nu$, tierra suelta).

Los autores del libro que nos ocupa (4.^a ed., pág. 1) contraponen el significado de las palabras *Pedology* y *Edaphology* de este modo:

«Pedology considers the soil purely as a natural body and has little regard for its practical utilization. It is soil science in its most restricted form. A pedologist must be a systematist...». «Since all animal and human foods comes directly or indirectly from the soil, crop-production knowledge is ever in demand. Hence soil study, in the final analysis, must yield information of an agricultural and economic nature. *Edaphology*, an examination of the soil from the standpoint of higher plants, covers this broader but no less scientific aspect of soil inquiry. The ultimate, if not the immediate objective, of the edaphologist is crop production.»

Si no entendemos mal, la idea de los Profesores Lyon y Buckman, consiste en llamar *Pedología* a la ciencia pura y *Edafología* a la aplicada. Como criterio convencional, con fines escolares, puede adoptar cada Profesor el que estime conveniente. Pero sería una lástima que se difundiese entre los autores de lengua española, ya que aquí, por ahora, no diferenciamos entre ambas: son sinónimas y adoptamos Edafología por ser más adecuada, ateniéndonos a Teoirasto; añadiendo que es imposible una Pedología en el sentido del Dr. Lyon, prescindiendo de las plantas y seres vivos que en el suelo se encuentran. Nos contentamos aquí con Edafología pura y Edafología aplicada, ya sea a lo agrícola, a lo forestal o a la conservación del suelo, que puede desconectarse de las otras dos aplicaciones por la representación que tiene en el régimen hidrológico, aprovechamiento de vasos y relieve geográfico.

Y cualquiera que sea la opinión sobre el título, en lo que no creemos disentir de los lectores es en afirmar que se trata de un excelente libro de introducción a la Edafología agrícola.—L. VILAS.

M. TSCHAPEK: *Química coloidal del suelo*. (Comunicaciones del Instituto Nacional de Investigaciones de las Ciencias Naturales).—1949. Imprenta y Casa Editora, Conti. Buenos Aires, X + 344 páginas.

El profesor Tschapek ha consagrado su larga vida de investigador a los problemas relacionados con la fracción coloidal de los suelos, y el libro que nos ocupa constituye el fecundo resultado de sus estudios.

El autor empieza su libro exponiendo los conceptos fundamentales de la coloide-química, haciendo notar la influencia que sobre el desarrollo superficial tiene el tamaño de la partícula, y estableciendo las ideas de tensión superficial, métodos de medida de la misma, ecuaciones de Gibbs, Bödecker, Freundlich y Langmuir. Termina esta primera parte con unas ideas generales sobre la estructura de la capa adsorbida.

El capítulo siguiente lo dedica a la génesis y propiedades de los minerales de la arcilla y su relación con los diferentes tipos de suelos. También las modernas técnicas de identificación de los minera-

les de la arcilla, tales como rayos X, análisis térmico, microscopio electrónico, etc., son tratadas con detalle. Los métodos para la determinación del grado de dispersión y de la superficie específica, completan este capítulo.

El capítulo IV lo dedica el autor a un profundo estudio de la acción entre los minerales del suelo y los iones. Desarrolla los conceptos de doble capa eléctrica y de potencial electrocinético relacionándolos con el fenómeno del cambio de bases y deteniéndose en las leyes y teorías que rigen dicho fenómeno.

El equilibrio Donnan es tratado con mucho detalle, exponiendo su teoría y sus aplicaciones a los fenómenos naturales.

El autor dedica un extenso capítulo al estudio del sistema agua-suelo, estudiando el calor de mojadura, contracción e hinchazón de los suelos, capa insolubilizante, etc., terminando con unas consideraciones sobre la escasa capacidad de filtración de los suelos sódicos y del movimiento capilar en los mismos.

Continúa el libro con dos capítulos encaminados al estudio de la adsorción de vapores y gases por los suelos y termina con otros dos dedicados, uno a la acción entre las bacterias y el suelo y el último a la interacción de los coloides del mismo.

Por la profundidad con que se tratan las cuestiones teóricas y por el acierto con que han sido escogidas las aplicaciones de las mismas a la Edafología, creemos que la lectura de este libro ha de ser muy interesante para todos los que se ocupan de la Ciencia del Suelo.—
V. ALEIXANDRE.

HAROLD, J. LUTZ y ROBERT, F. CHANDLER: *Forrest Soils*.—2.^a ed. 1947.
John Wiley and Sons, Inc. New York, XI + 514, págs.

Los autores, profesores de Dasología y Suelos forestales, respectivamente, reconocen en el prólogo de la obra que al escribirla han tenido dos objetivos: en primer lugar, proporcionar un libro de texto para Colegios y Universidades; en segundo, que fuese una obra en la que estuviesen reunidas las investigaciones más importantes sobre suelos forestales.

El estudio de los suelos forestales en Norteamérica se ha acometido tan sólo en tiempos recientes, desde hace unos veinte años solamente. En consecuencia, todas las obras publicadas hasta ahora tenían que referirse a los estudios edafológicos realizados en Europa, con el peligro consiguiente que se derivaba de generalizar, para los bosques norteamericanos, los resultados allí obtenidos. Se precisaba una obra que estudiara fundamentalmente los suelos forestales de Estados Unidos; en este aspecto, de gran interés en una publicación dedicada a formar a los futuros investigadores americanos, los autores han logrado plenamente su propósito.

La obra que comentamos no es un libro de vulgarización, ni tampoco un texto elemental. Para que el lector pueda comprenderlo en

su totalidad se requieren algunos conocimientos de física, química, ecología, etc.; igualmente da por sabidos algunos conceptos, pero el profesor puede remediarlo con facilidad, por lo que no constituye inconveniente alguno.

En una breve introducción se estudian las diferencias existentes entre suelos forestales y suelos agrícolas, tratando a continuación de los minerales y rocas que forman el suelo y de los procesos de su desintegración y transformación, dedicando más adelante un capítulo a la formación del suelo, que no se interfiere con los anteriores.

Son estudiados, asimismo, los organismos vegetales y animales que habitan el suelo, dedicando un capítulo al estudio de la materia orgánica de los suelos forestales y otro a la naturaleza y propiedades de los coloides del suelo y propiedades físicas y químicas de los mismos, especialmente de los forestales. La clasificación y la erosión y deterioro de los suelos forestales, son temas tratados debidamente por separado.

El segundo objetivo de los autores, reunir los suficientes datos para que constituyese un libro de consulta que permitiera ampliar los conocimientos expuestos y acudir a trabajos originales, está perfectamente conseguido. Al final de cada capítulo se da una abundantísima bibliografía sobre las materias tratadas, constituyendo la obra en conjunto una valiosa ayuda para el estudio de los problemas relacionados con los suelos forestales.—J. GARCÍA VICENTE.

Soil Science. Vol. 68, núm. 2, agosto 1949.—The Williams Wilkins, Co. Baltimore.

La razón principal para que saquemos a luz los trabajos de este número de la conocida revista americana, se debe, de una parte, a su carácter extraordinario dedicado exclusivamente a estudios prácticos sobre la utilización del fósforo, lo que en sí ya tiene interés dado el incremento que van tomando los trabajos de esta naturaleza, y de otra a que todos fueron iniciados en cooperación y empleando las técnicas radiactivas.

El contenido del número en su totalidad son estudios sobre el aprovechamiento del fósforo por las cosechas. Pero dentro de este encabezamiento tan general, podemos distinguir los estudios realizados sobre la más adecuada colocación de los abonos fosfatados para su mejor utilización por las plantas, el rendimiento de los distintos fertilizantes, para distintos tipos de plantas, considerando en trabajos independientes la utilización de los abonos de oveja, estiércol y abonos verdes.

El empleo de las técnicas radiactivas sirve para confirmar las nuevas tendencias sobre la utilidad de los distintos abonos, y sobre todo para poder discernir qué parte del fósforo existente en la planta proviene del que ya existe en el suelo y cuál de él se agregó como abono. De esto se ha podido obtener una conclusión muy interesan-

te: que el fósforo total que hay en las cosechas depende esencialmente de la cantidad de fósforo que tiene el suelo independientemente del abono; esto implica un menor aprovechamiento del abono en los suelos ya ricos. Por otra parte, parece ser que lo fundamental es que el abono se encuentre cerca de las raíces, ya que en período de crecimiento de la planta conviene que esté en su contacto, pero posteriormente va mejor cuando se encuentra a una distancia que es función en cada caso del desarrollo de las raíces. En conjunto podemos decir que no hay un único lugar adecuado para la colocación del abono, sino que posiblemente será necesario hacer su aplicación en distintos puntos según la época. De todas maneras todavía se tienen pocos datos para poder asegurar nada, pero es de esperar que siguiendo con trabajos de este tipo se lograrán resultados muy interesantes que reporten beneficios incalculables en relación a evitar la fijación de los abonos fosfatados en los suelos. En cuanto a la utilidad de los distintos abonos fosfatados parece en conclusión que en casi todas las cosechas el mejor es el superfosfato, pero no hay seguridad absoluta, pues en el caso del algodón, por ejemplo, en un suelo conteniendo 67 libras de P_2O_5 por acre, hasta los 100 días después de plantar da más rendimiento el superfosfato; pasado este plazo, es el fosfato tricálcico el más útil. Por el contrario, en un suelo de las mismas características, pero con 288 libras por acre., es el metafosfato cálcico el que da con mucho el máximo rendimiento. Es lógico que, continuando estos trabajos, se llegue a resultados más concretos, bien que es indudable que las conclusiones dependen de las plantas tomadas para el estudio.

Respecto al estiércol se estudia la distinta utilidad del fósforo orgánico o inorgánico que contiene y se llega a la conclusión que su aplicación en bandas o zonas da peor resultado que cuando se mezcla enteramente con el suelo.

De los primeros períodos del crecimiento el superfosfato es más útil que el estiércol pero en general las plantas que reciben estiércol contienen un porcentaje mucho más alto de fósforo que aquellas que reciben solamente superfosfato, a pesar del bajo contenido en fósforo de aquel.

Con relación a los abonos verdes parece ser que el fósforo que contienen es utilizable totalmente por las plantas en el momento de su aplicación, disminuyendo con el tiempo su utilidad. Para cosechas posteriores, en el mejor de los casos sólo dan alrededor de un 70 por 100 del fósforo suministrado por el superfosfato (sobre la base de la equivalencia en fósforo).

Se produce mayor absorción por el suelo del fósforo contenido en los abonos verdes cuando se colocan en capas que cuando se mezclan enteramente con el suelo.

Respecto a las heces de oveja, presentan una serie de datos interesantes, considerando una separación del fósforo que contiene en las fracciones siguientes: inorgánico, fosfolípidos, formas orgánicas solubles en ácidos y compuestos con proteínas, determinándose

el grado de utilidad en las distintas reacciones. Solamente un 18 por 100 del fósforo total está en forma orgánica y en su mayor parte pertenece a la fracción proteica.

Finalmente, hemos de hacer resaltar que a lo largo de todos los trabajos se presentan muchas técnicas para determinar fósforo asimilable, orgánico, inorgánico, adsorbido, etc., además de las técnicas radiactivas tan interesantes en todos los aspectos. V. HERNANDO.

Boletín Informativo de la Sociedad Española de Mecánica del Suelo y Cimentaciones. Madrid, 1949.

Ha aparecido recientemente el primer número de este *Boletín* que recogerá tanto la bibliografía de los diferentes países sobre temas propios de la Sociedad, como las actividades de ésta. Inicialmente, aparecerá cada tres meses, con propósito de aumentar su frecuencia si fuere necesario.

En este número encontramos el índice de las Secciones I, II, III y IV de las Memorias correspondientes al Segundo Congreso Internacional de Mecánica del Suelo; entre las noticias de tema español, el anuncio de unos «Cuadernos de Mecánica del Suelo», en los que se publicarán las Memorias remitidas por la Sociedad Internacional, así como otros trabajos extranjeros que se juzguen de interés y comunicaciones presentadas en las reuniones de la Sociedad Española.

En suma, es de hacer notar la utilidad para todos los cultivadores de la Mecánica del Suelo, de la nueva publicación, a la que deseamos los mejores éxitos, en beneficio de tan importante rama de la Edafología.

NORMAS PARA LOS COLABORADORES

a) Los originales, acompañados de un resumen en el idioma respectivo, deberán ir cuidadosamente escritos a máquina, a doble espacio, por una sola cara del papel (preferible holandesa o folio) y con márgenes suficientes, indicándose, en cada caso, el Centro donde ha sido realizado el trabajo.

b) Los escritos en español se publicarán con el resumen propio y la traducción de éste a, por lo menos, un idioma diferente, que elegirá la Revista cuando no lo indicara el colaborador; los trabajos extranjeros aparecerán traducidos, con el resumen de origen y otro en español. De las traducciones se encargará la Redacción de ANALES.

c) Como norma general, los originales se redactarán en forma concisa, sin perjuicio del necesario desarrollo de los temas, y se evitará la descripción de métodos ya establecidos indicando la referencia correspondiente. La literatura científica se reducirá a aquella que tenga relación directa con el tema tratado, salvo en las revisiones y estudios análogos, en que la parte bibliográfica podrá alcanzar la amplitud conveniente.

d) Los dibujos, en hoja aparte, irán en tinta china, agrupados de manera que exijan el menor número y extensión de fotograbados; letras y números, a lápiz, para ponerlos a escala. Cuadros, fotografías y dibujos llevarán al pie la oportuna leyenda y la indicación del lugar que deben ocupar en el texto.

e) Las citas bibliográficas, al final del original y numeradas alfabéticamente, se ajustarán al siguiente orden: apellidos del autor, nombre (inicial), año, título del trabajo (si se indica), nombre abreviado de la Revista (subrayado), tomo y páginas inicial y final del trabajo; en los libros se indicará: apellidos, inicial del nombre, año, título completo de la obra, tomo, páginas inicial y final de la cita, edición (no citada, se sobreentiende es la primera), editorial y población.

Ejemplos:

ALBAREDA, J. M. y HOYOS, A. 1948. Edafología: 53-83. S. A. E. T. A. Madrid.
GUTIÉRREZ RÍOS, E. y VIVALDI, J. L. M. 1949. Hidratación de silicatos de estructura laminar con cationes de cambio. Anal. Edaf. VIII: 289-366.

f) Efectuadas las oportunas correcciones, los colaboradores devolverán las pruebas en el plazo máximo de ocho días a partir de la fecha en que las recibieron.

g) Cada autor recibirá 25 ejemplares de su trabajo; si deseara mayor número deberá hacerlo constar al devolver las pruebas, siendo de su cuenta el importe de los que excedan de la cantidad fijada.

h) La Revista no se hace solidaria de los conceptos expuestos en los trabajos publicados, la responsabilidad de los cuales corresponde a sus autores.

OBRAS PUBLICADAS

POR EL

INSTITUTO DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL

WALTER L. KUBIENA: *Suelo y formación del suelo desde el punto de vista biológico*, 1944.

JOSÉ M.^a ALBAREDA y HERRERA: *Origen y formación del humus*.—Monografías de Ciencia Moderna, núm. 4. 1945.

ANGEL HOYOS DE CASTRO: *Geoquímica* (2 vol.).—Monografías de Ciencia Moderna, núms. 2 y 6. 1945.

ANGEL HOYOS DE CASTRO y FRANCISCO GONZÁLEZ GARCÍA: *Génesis de la arcilla*.—Monografías de Ciencia Moderna, núm. 19. 1949.

OTRAS OBRAS

JOSÉ M.^a ALBAREDA y HERRERA: *El Suelo. Estudio físico-químico y biológico de su formación y constitución*.—S. A. E. T. A. 1940.

A. D. HALL y G. W. ROBINSON: *Estudio científico del suelo* (traducción de J. García Vicente).—Aguilar, 1948.

JOSÉ M.^a ALBAREDA y HERRERA y ANGEL HOYOS DE CASTRO: *Edafología*.—S. A. E. T. A. 1948.

ENRIQUE GUTIÉRREZ RÍOS: *Bentonitas españolas* (primer premio «Juan de la Cierva» 1948).—Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Patronato «Juan de la Cierva». de Investigación Técnica. 1949.

DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
CONSEJO SUPERIOR DE AGRICULTURA
INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL

Precio: 20 ptas.

Tommo IX. Näm. I. ANALESDIE EDAGGIA FISTOLOGIA VEGRETAL ENERO-febrero 1950