

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Anal. Edaf. Tomo IX, Número 6. Pág. 611-706. Madrid, noviembre-diciembre 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. Zaragozaza.	Sociedad Española de Ciencia del Suelo.
Instituto de Aclimatación. 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. 6.

SUMARIO

	Páginas
BURRIEL, F. y HERNANDO, V.: El fósforo en los suelos españoles.—V. Nuevo método para determinar el fósforo asimilable en los suelos.....	611
HOYOS DE CASTRO, A. y LÓPEZ GONZÁLEZ, J. D.: La adsorción de Sudán rojo por bentonitas activadas.....	623
SÁNCHEZ CALVO, M. ^a C.: La espectrometría infrarroja en el reconocimiento de minerales.....	639
GONZÁLEZ y GONZÁLEZ, G.: Viabilidad de los esporos de <i>B. anthracis</i> en suelos bajo distintas condiciones.....	665

INFORMACION

Suelo y planta. Algunas aportaciones modernas a su conocimiento.....	679
El VII Congreso Internacional de Botánica, por A. CABALLERO LÓPEZ.....	689
NOTAS.—I Congreso Internacional de Pirencistas.—El Profesor Burriel, en París.—Sociedad Española de Ciencia del Suelo.....	696

BIBLIOGRAFÍA

- J. FABIJANOWSKI, trabajo publicado en *Beitr. Z. geobot. Landesaufnahme d. Schweiz* (699).—M. VACHER: *Techniques Physiques de Microanalyse Biochimique* (703).—NUEVA REVISTA: *Sol et Vitalité* (703).

EL FOSFORO EN LOS SUELOS ESPAÑOLES

V.—NUEVO METODO PARA DETERMINAR EL FOSFORO ASIMILABLE EN LOS SUELOS

por

F. BURRIEL y V. HERNANDO

En el proceso de contacto de la planta con el suelo (en lo que se refiere a la absorción por las raíces de las sustancias nutrientes) constituye un factor fundamental la «solución de suelo», de la cual tomará, en su mayor parte, todo lo que la planta necesite, aunque es cierto que una porción podrá ser absorbida directamente de la materia que está insoluble en la superficie del suelo, por un proceso de cambio de aniones o cationes entre la superficie de la raíz y el suelo en contacto con ella. En ambos casos juega un papel fundamental el CO_2 de la respiración expelido por la raíz. Ante todo, hay que considerar que los alimentos que utilizan las plantas son del reino mineral y, por tanto, para poder ser asimilados no han de sufrir una previa transformación a formas menos complicadas, sino que, por el contrario, son sometidos en la planta a una transformación progresiva para dar lugar a compuestos más complicados, los que luego toman los animales. Ahora bien, parece lógico que las plantas puedan utilizar el mismo CO_2 para facilitar la entrada de las sustancias alimenticias, lo mismo que lo utilizan en la función clorofílica. Y, por el contrario, no está tan claro que sinteticen tal o cual ácido (cítrico, tartárico, etc.) más o menos complicado para llevar a cabo esa misión. Pero en el caso de admitir la existencia de dichos ácidos, resulta enormemente exagerado su empleo, por esta única causa, para las extracciones del fósforo asimilable, a concentraciones de 1 a 2 %. Así ocurre, por ejemplo, con el ácido cítrico, que tiene los inconvenientes de dar un pH bajo (1.8) y de facilitar la formación de complejos con el hierro y el aluminio,

provocando la disolución de fosfatos de hierro y aluminio, que, según la práctica nos ha demostrado, son los menos utilizados por las plantas, y, por lo tanto, su empleo tiene que conducir a resultados que no están de acuerdo con la realidad.

Por otra parte, el método del bicarbonato de magnesio, que también parecía tener una cierta relación con la realidad, ofrece el inconveniente (4) de considerar únicamente un catión, que, como sabemos, es de los que más facilitan el desplazamiento del fósforo, y además el CO_2 está fijado en forma de bicarbonato.

Los tratamientos con soluciones que contengan CO_2 libre tienen, sin embargo, el inconveniente de que a una concentración en CO_2 ésta variaría con la presión y temperatura, y, por tanto, los resultados obtenidos no serían reproducibles.

Refiriéndonos concretamente al caso del fósforo, resulta, según lo dicho anteriormente, fácil de suponer que al disolverse el Ca al estado de bicarbonato, el fósforo se desplazará a formas de fosfatos menos ricos en Ca, con lo cual aumentará su solubilidad.

Por otra parte, ya se ha indicado la importancia que tiene el contacto directo entre suelo y raíz para la nutrición de la planta (2), ya que en este contacto a través de la membrana de la raíz se producirán cambios de iones, y refiriéndonos al fósforo, cambio de aniones. El CO_2 sale al exterior y sustituye al fosfato en los compuestos lábiles contenidos en la superficie del suelo en contacto con la planta. Además del CO_2 , muy bien pudiera ocurrir que otros aniones contenidos en exceso en la planta (sulfatos, cloruros, nitratos, etcétera) saliesen al exterior, intercambiando con el anión fosfórico. De esta manera se aclararía la dificultad que presenta Demolón (6) de que el CO_2 de la respiración no parece ser suficiente para llevar a cabo la absorción completa de todos los alimentos que necesita la planta (10).

Para comprobar esta suposición se van a realizar en este laboratorio ensayos de intercambio de determinados iones, utilizando membranas semipermeables introducidas en suspensiones del suelo mediante una pieza de tierra porosa en forma de tubo de ensayo.

Sin embargo, aunque esta técnica nos condujera a resultados más de acuerdo con la realidad, siempre adolecerá de una gran lentitud en su realización. Por esto nosotros, teniendo en cuenta las consideraciones que previamente hemos expuesto, presentamos a continuación un procedimiento químico rápido y fácilmente realizable.

MÉTODO ADOPTADO

De lo anteriormente indicado parece lógico que escogiéramos una solución saturada de CO_2 a presión, como líquido extractor. Pero esta solución en sí ofrece serios inconvenientes, como son, entre otros, su preparación; además, una solución así, saturada de CO_2 , no sería suficiente ni de concentración constante para obtener resultados concordantes.

Dados, pues, los inconvenientes que presentan esas soluciones saturadas de CO_2 como líquidos extractantes del fósforo asimilable, se pensó emplear un ácido más fuerte y estable que el carbónico, pero de análogas condiciones desplazantes, tales como el ácido fórmico y el ácido acético, los cuales se encuentran en algunas plantas, y ambos, sobre todo el segundo, se han utilizado con éxito en la extracción del fósforo asimilable. Además, como son ácidos más fuertes que el carbónico, a concentraciones mucho menores se pueden obtener pH más ácidos.

Se han hecho ensayos de extracción con ambos ácidos, variando las concentraciones y el tiempo de contacto, procurando en todos los casos que el pH no fuera inferior a dos ni superior a cuatro. No es conveniente $\text{pH} = 2$ ni inferiores a dos, por el peligro de disolver formas de fósforo (fosfatos de hierro y aluminio), que no son útiles para las plantas y, por tanto, conducirían a resultados erróneos. Para el mismo pH y tiempo de agitación, el ácido acético tiene un poder de extracción muchísimo más elevado que el fórmico, lo cual presenta la ventaja de facilitar la posterior valoración del fósforo.

Estos dos ácidos presentan el grupo COOH como el carbónico, pero se diferencian de él en que el grupo OH está sustituido ya por un H (fórmico) o por un $-\text{CH}_3$ (acético). El $-\text{CH}_3$, con mayor volumen molecular que el H_2 , se parece más en este aspecto al OH y, por tanto, los volúmenes moleculares del ácido carbónico y del ácido acético son más parecidos y, por otra parte, tienen un mayor poder desplazante que el fórmico. Además, el ácido fórmico es reductor y, como tal, puede actuar al ponerse en contacto con el suelo, produciendo interferencias en la posterior valoración colorimétrica del P. La analogía del ácido acético con el carbónico es también grande en lo que respecta a los valores de pK y al poder solubilizante de fosfatos.

Por todo lo cual hemos elegido el ácido acético como sustituyente del ácido carbónico en la solución extractora, eliminando así los inconvenientes que éste presenta.

Pero, además del ácido acético como sustituyente del carbónico, hemos de atender, como ya vimos en un trabajo anterior (4), a la presencia de los distintos aniones y cationes de la solución del suelo, los cuales tienen efectos diferentes sobre la solubilidad del fósforo; por lo tanto, un suelo cuya solución contenga diferente proporción de estos cationes o aniones, indudablemente afectará a la cantidad de fósforo extraído, lo que, en líneas generales, es de importancia fundamental para la extracción de fósforo asimilable; por lo cual, no se puede prescindir de esta acción tan importante al proponernos obtener un extractante del fósforo asimilable para los suelos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, hemos preparado una solución extractora con carbonatos, sulfatos, magnesio, calcio y ácido acético; los cuatro primeros en proporciones bastante análogas a las que regularmente se encuentran en el suelo, y el ácido acético, como sustituyente del carbónico, a una concentración tal que su poder extractante equivalga al del CO_2H_2 .

En cuanto al magnesio y calcio, hemos mantenido una relación de concentración que suele encontrarse en gran número de soluciones de suelos (1), (5) y (8).

La solución así obtenida se mantiene en agitación con el suelo durante cinco minutos con un agitador rotatorio (60 a 70 vueltas por minuto), por haber observado que con este tiempo de agitación se obtienen resultados fácilmente colorimetrables, ya que lo que interesa no son las cantidades absolutas de fósforo asimilable, sino más bien las proporciones relativas en que se encuentra en los distintos suelos, para así obtener resultados comparables.

El pH de la solución extractora es mucho más alcalino que el de la mayoría de los métodos ácidos, lo cual supone una ventaja apreciable, pues se tiene la seguridad de que no disolverá formas de P de dudoso aprovechamiento por la planta, cosa que se le achacaba al método de Ruhnke (9).

Hemos seguido, en cuanto al procedimiento de extracción, el sistema propuesto por Dreysprung (7), es decir, que obtenemos también cuatro determinaciones de cada suelo: 1.ª, el fósforo directamente aprovechable por las cosechas; 2.ª, el fósforo que queda re-

manente y que supone es utilizado en la siguiente cosecha; 3.^a, la capacidad de retención de los abonos por el suelo, añadiendo fosfato monocálcico a la solución extractora en la misma proporción que recomienda Dreysprung; 4.^a, la facilidad de aprovechamiento por las próximas cosechas del fósforo de los abonos retenidos por el suelo.

PREPARACION DE LA SOLUCION EXTRACTORA

De acuerdo con lo indicado, la solución extractora se prepara de la siguiente forma: se pesa 0,100 gr. de carbonato cálcico y 0,088 grs. de carbonato de magnesio. Ambos se pasan a un matraz contrastado de 1.000 cm³ y se añade agua destilada hasta un volumen de 700 a 800 cm³ aproximadamente y entónces se añade 0,5 cm³ de ácido sulfúrico al 20 por 100 (3), y a continuación 2,45 cm³ de ácido acético al 98 por 100 de riqueza. Finalmente se diluye hasta el enrase y se homogeniza la solución por agitación suave (*). El pH de esta solución oscila entre 3,2 y 3,3, siendo en la mayoría de los casos 3,2₅. De esta manera no hay ningún peligro en solubilizar formas de P no aprovechables por las plantas. Este pH es todavía más alcalino que el de otros métodos plenamente aceptados, como el de Truog, y además el tiempo de contacto entre la solución y el suelo es muchísimo menor.

Podrá observarse, por la constitución de la solución extractora, que frente a otras generalmente utilizadas no tiene un poder tampón apreciable. Precisamente, nosotros hemos llegado a la conclusión de que la solución extractora no debe tener muy acentuada esta característica, ya que si bien el CO₂ da a la «solución del suelo» un gran poder tampón, el suelo queda enormemente influido por la constitución de esa solución del suelo, y aún más por la naturaleza de la misma. De esta manera, si se utiliza una solución extractora de fuerte poder tampón las características del suelo no se manifestarían íntegramente, y, por lo tanto, no influirían en la cantidad de fósforo que pasa a la solución extractora, lo que estaría en desacuerdo con la realidad. Ahora bien, si la solución extractora careciese totalmente de poder tampón, tampoco estaría de acuerdo con esa estabilización que da el CO₂ a la solución del suelo. Por eso nosotros empleamos una proporción grande de líquido, 50 c. c. para medio gramo de suelo. De esta manera, la gran cantidad de solución con relación al suelo y el pequeño tiempo de contacto (cinco minutos), hace que la variación de pH de la solución extractora en función

(*) Resulta más práctico preparar 10 litros de solución.

del pH del suelo sea apreciable, pero no exagerada. Así mantene-
mos unas condiciones de extracción lo más semejante posible a la
realidad.

Hemos realizado dos extracciones sucesivas para cada muestra
de suelo, siguiendo la idea de Dreysprung (7).

Para determinar el poder de absorción de los suelos con respecto
al fósforo de los abonos (poder de fijación), se añade a la solución
1 mg. de P_2O_5 en forma de fosfato monocálcico por cada 100 cen-
tímetros cúbicos de solución; es decir, que conservamos las propor-
ciones empleadas por Dreysprung, pero utilizamos el fosfato mo-
nocálcico en vez del magnésico, porque ya dijimos en otro trabajo
anterior (4.^a nota) (4), nos parece más adecuado y más semejante a
la composición de la mayoría de los abonos (que contienen catión
cálcico).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hemos considerado para nuestro estudio las mismas muestras que
ya se detallaron anteriormente (4), en la nota IV. A continuación
presentamos los resultados obtenidos con dichas muestras de suelos.

T A B L A I

*Primer tratamiento con la solución extractora (Fósforo fácilmente soluble y de
inmediata asimilación por las cosechas).*

Núm. de la muestra	P_2O_5 en gammas, medido	P_2O_5 en gammas, total del extracto	mg. de P_2O_5 por 100 gr. de suelo
20	11	5.500	5,5
51	2,6	1.500	1,5
68	2,3	1.150	1,1
76	2,6	1.500	1,5
86	1,9	950	1,0
128	1,4	700	0,7
192	10	10.000	10,0
206	8,1	4.050	4,0
256	24	12.000	12,0
270	3,2	1.600	2,0
475	3,5	1.950	2,0
482	2,6	1.500	2,0
492	51	25.500	25,5
504	80	40.000	40,0

TABLA II

Segundo tratamiento con la solución extractora (Capacidad de la tierra para suministrar fosfatos en cosechas posteriores) (Dreysprung).

Núm. de la muestra	P ₂ O ₅ en gammas, medido	P ₂ O ₅ en gammas en el total de extracto	P ₂ O ₅ en mg. en 100 gr. de suelo
20	3,5	1.750	1,7
51	1	500	0,5
68	1	500	0,5
192	16	8.000	8,0
206	4,1	2.050	2,0
256	90	45.000	45,0
270	1,6	800	1,0
475	9,8	4.900	5,0
482	6	3.000	3,0
492	116	58.000	58,0
504	42	21.000	21,0

TABLA III

Tratamiento con la solución extractora adicionada de fosfato monocálcico (El aumento que se obtiene con relación a la cantidad obtenida en la primera tabla constituye una medida de fijación del fosfato por los suelos).

Núm. de la muestra	P ₂ O ₅ en gammas, medidos	Gamma P ₂ O ₅ en el extracto total	P ₂ O ₅ mg. en 100 gr. de suelo	Diferencia con valores tabla I	% en la fijación dada por la diferencia a 100
20	95	95.000	95	80,5	10,5
51	89	89.000	89	87,5	12,5
76	72	72.000	72	70,5	29,5
86	80	80.000	80	79,0	21,0
128	74	74.000	74	73,3	26,7
192	86	86.000	86	76,0	24,0
206	104	140.000	104	100,0	0
256	87	87.000	87	75,0	25,0
270	65,5	65.500	65,5	63,5	36,5
475	66,5	66.500	66,5	64,5	35,5
482	66	66.000	66	64,0	36,0
492	103	103.000	103	77,5	22,5
504	121	121.000	121	81,0	19,0

TABLA IV

Tratamiento del suelo, previamente tratado por la solución citada en la tabla anterior, con la solución extractora (La cantidad de fosfato obtenido con relación a la que se obtuvo en la tabla II, constituye el «valor residual» en P fertilizante).

Núm. de la muestra	P ₂ O ₅ en gammas, medidas	Gamma P ₂ O ₅ en el extracto total	P ₂ O ₅ mg. en 100 gr. suelo	Diferencia con valores tabla II (valor residual de P fertilizantes)	% Fijación total de P ₂ O ₅ obtenido restando valores tabla anterior
51	16	8.000	8	7,5	5
76	17	8.500	8,5	8,5?	22,5
86	13,5	6.750	6,7	6,7?	15,3
128	17	8.500	8,5	8,5?	12,5
192	49	24.500	24,5	16,5	7,5
206	25,5	12.750	12,7	10,7	10,7
256	125	62.500	62,5	17,5	7,5
270	11	5.500	6,5	5,5	31,0
475	16	8.000	8	3	32,5
482	33	16.500	16,5	13,5	22,5
492	137	68.500	68,5	10,5	12,0
504	57	28.500	28,5	7,5	11,5

En este primer estudio se observa que los resultados obtenidos por nosotros, relativamente algo más elevados que los deducidos por el procedimiento de Dreysprung, están de acuerdo con los datos agrícolas de los suelos empleados.

De nuestros resultados y de los obtenidos por otros métodos, especialmente por el de Dreysprung (que es el que está más de acuerdo con el nuestro), hemos hecho una clasificación de los suelos empleados con respecto a sus condiciones agrícolas. Los suelos que en la primera extracción dan valores comprendidos entre 0 y 10 mgrs. de P₂O₅ por 100 grs. de suelo, los consideramos pobres en fósforo útil para las cosechas. Los de 10 a 30 mgrs., como suelos de contenido medio en fósforo, y con más de 30, como ricos en fósforo. Según esto, el suelo más rico es el 504, lo que está de acuerdo con la realidad, ya que los suelos de naranjales son los que más se abonan en España. En la segunda extracción, en que se determina la capacidad de los suelos para suministrar fosfatos a cosechas posteriores, los hemos clasificado con 0 a 10 mgrs., como pobres; de 10 a 20 miligramos, como medios, y ricos en fósforo los que pasan de 20 miligramos. En los suelos 256 y 492 se observa claramente que el fósforo

útil que contienen no está en forma de fosfatos fácilmente solubles (por ejemplo, fosfato bi o monocálcico); sin embargo, se encuentra en forma tal que con gran facilidad pasa a otras más solubles y en equilibrio con las presentes. Así, pues, basta separar éstas para que las otras entren a sustituirlas. Esta es la mejor manera de encontrar el fosfato en los suelos, pues, no es necesario abonarlos en varios años. En líneas generales, podemos suponer que el fosfato de estos suelos está retenido por el catión calcio y, por tanto, basta la acidificación que las cosechas producen en el suelo para que quede liberado y apto para ser absorbido. De esta manera, el fósforo útil será función de la clase de cultivo a que se someta el suelo.

Por el contrario, en el suelo 504 se comprueba que su fósforo útil se debía al abonado reciente, ya que la cantidad de P que suministra se reduce a la mitad. Esto prueba que el P se encontraba, en su mayor parte, en formas muy solubles. El hecho de que siga dando cantidades todavía grandes se debe a que el continuo abonado ha producido formas intermedias de fosfatos, pero siempre en mucha menos cantidad de las que resultarían en formas naturales. El suelo 192 requiere ya abonado para cosechas posteriores, y el 475, dentro de los suelos pobres en fósforo, nos presenta un caso semejante a los 256 y 492.

En cuanto al poder de fijación del elemento fertilizante por los suelos, añadiendo a la solución extractora fosfato monocálcico, cuyos valores se dan en la tabla III, se diferencian de los valores dados por Dreysprung en que nosotros expresamos el tanto por ciento de fijación del fósforo añadido, en el tiempo transcurrido durante una cosecha (*). Es decir, como si el abono se hubiera añadido inmediatamente antes de la siembra. El tanto por ciento de fijación de fosfato se calcula restando de los valores representados en la tabla III (columna 4.ª) los obtenidos con el extractante (T. I), y la diferencia obtenida referida a 100 gr. de suelo se resta de 100 para obtener el tanto por ciento de fijación buscado. Nosotros hemos clasificado los suelos de tres tipos, según su poder de fijación: suelos de escasa fijación, los que dan valores entre 0 y 12; suelos medios, los com-

(*) Considerando que la extracción produce un efecto semejante a la cosecha sobre el fósforo del suelo,

prendidos entre 12 y 22, y con más de 22, suelos de fuerte fijación. Según esto, resultan buenos los suelos 20 y 51, de poca fijación en P, y aceptables los 504, 492 y 86. Estos valores creemos están más en armonía con la realidad que los obtenidos con el método de Dreysprung, y esperamos obtener nuevas aplicaciones del método para afirmarlo plenamente.

El cálculo del tanto por ciento de fijación definitiva del abono por el suelo después de cosechas posteriores (tabla IV) se realiza restando los valores correspondientes de la tabla II de los de la tabla IV, y los valores obtenidos, sumados a la diferencia entre los valores correspondientes a los de las tablas III y I, se restan de la cantidad de fósforo añadido en el extractante, 1 mg. por 100 c. c. (extractante correspondiente a la tabla III).

Se puede observar que, como consecuencia del abonado, es posible conseguir no sólo la presencia lógica de más fósforo útil (añadido), sino también un incremento en la utilización del fósforo que ya estaba presente en el suelo. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en la práctica, y se observa claramente al considerar, por ejemplo, el suelo núm. 206.

Por los datos obtenidos hemos clasificado los suelos según la probable acción ulterior del fertilizante (que nos viene dada indirectamente por el tanto por ciento de fijación total, y que está más de acuerdo con las necesidades prácticas) en suelo de escasa fijación total (y, por tanto, de buena calidad), que dan valores comprendidos entre 0 y 12 de P_2O_5 por 100; suelos medios, los comprendidos entre 12 y 22, y suelo con fuerte fijación total y, por tanto, de muy mala respuesta para los abonos, los que dan valores mayores de 22. Por tanto, a estos efectos, el suelo 206 es el mejor de todos, y después vendrían los 51, 192, 256, 492 y 504, estando en zona intermedia los suelos 20, 86, 128, 76 y 482. Los demás tienen un poder de fijación muy elevado, y esta fijación se mantiene, sin que puedan variarla la modificación que producen las cosechas. Estos son precisamente los suelos con los cuales se pueden practicar los ensayos de desplazamiento del fósforo *in situ* que estamos realizando en este INSTITUTO.

CONCLUSIONES

1.^a Se propone un método nuevo para la determinación del fósforo asimilable más de acuerdo con la realidad que otros conocidos, llegando a él por consideraciones teóricas.

2.^a De su aplicación a los suelos se obtienen detalles y conclusiones sobre las características del fósforo asimilable en los suelos, de gran importancia práctica.

3.^a Presenta, además, las ventajas del método de Ruhnke, en cuanto a la rapidez de realización y estabilidad de las soluciones.

4.^a Da tantos datos sobre el P del suelo como el método de Dreysprung, estando más de acuerdo con la realidad.

5.^a Se elimina el empleo de soluciones perfectamente tampón, con las que se pueden llegar a conclusiones erróneas.

6.^a Se deducen los tantos por ciento de fijación del fósforo por los suelos, que dan una idea clara de la respuesta de los suelos a los abonos fosfatados.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISILOGÍA VEGETAL
Sección de Química Analítica de Madrid.

RESUMEN

Se propone un nuevo método para determinar el fósforo asimilable en los suelos, basándose en consideraciones sobre la realidad de las relaciones entre las plantas y el suelo.

De su aplicación se obtienen importantes detalles y conclusiones sobre el fósforo utilizable, de gran importancia práctica.

SUMMARY

It is proposed to determine by a new method the available phosphorus in the soils, which is obtained by considering proved facts of the relations between the plants and the soil.

Important details and conclusions, of great interest in practice, are obtained from its application with relation to the available phosphorus.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ALBAREDA, J. M. y HOYOS, A. 1948. *Edafología*: 127. S. A. E. T. A. Madrid.
- (2) BURD, J. 1927. *Soil Sci.* 64: 223-25.
- (3) BURRIEL, F. y HERNANDO, V. 1946. *Anal. Inst. Edaf. Fis. Veg.* Tomo V: 544-82.
- (4) ——— y HERNANDO, V. 1950. *Anal. Edaf.* IX: 129-48.
- (5) COMBER, N. M. 1949. *An Introduction total Scientific Study of the Soil*: 136. Arnold. Londres.
- (6) DEMOLON, A. 1934. *La croissance des vegetaux*: 52. Dunod, Paris.
- (7) DREYSPRUNG, C., KRUNDEL, C. y HEINZ, W. 1934. *Superphosphate*. 7: 181-201.
- (8) HALL, A. D. y ROBINSON, G. W. 1948. *Estudio científico del suelo*: 59. Aguilar. Madrid.
- (9) RUHNKE, G. W. y LOHSE, H. W. 1933. *Soil Sci.* 35: 437-459.
- (10) SANFOURCHE, A. 1947. *Les engrais Phosphatés*: 159. Dunod. Paris.

LA ADSORCIÓN DE SUDAN ROJO POR BENTONITAS ACTIVADAS

por

ANGEL HOYOS DE CASTRO y JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ

La identificación de minerales arcillosos mediante reacciones coloreadas ha sido intentada por varios investigadores (2, 4, 7, 11 y 14), que casi siempre han utilizado soluciones acuosas o alcohólicas. Esto tiene el inconveniente de que el disolvente queda a su vez adsorbido y ejerce fuerte influjo sobre el conjunto total de la adsorción. Se puede intentar operar con disolventes que sean poco adsorbidos para penetrar en la esencia de la naturaleza de la superficie adsorbente. Como ejemplo de estos disolventes está el benzol. Si encontramos además un colorante capaz de disolverse en esta sustancia y que cambie de color por la formación de sales, se puede, de este modo, intentar conocer la capacidad de la formación de sales de una sustancia determinada.

Cuanto menor sea la basicidad del colorante, más fácil será encontrar diferencias entre sustancias que se comporten como ácidos.

Carlsohn y Müller (3) han encontrado que el Sudán Rojo B es una sustancia muy apropiada para esta diferenciación. El Sudán Rojo B es un producto de copulación en solución alcalina de la sal de diazonio, obtenida por diazotación del α -amino-azotoluol, con β -naftol. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color verde intenso, algo azulado; en disolventes orgánicos con color rojo y es insoluble en agua. Por adición de una solución alcohólica de Cl H a otra alcohólica de Sudán Rojo B se obtiene un color azul, que se hidroliza por la acción del agua dando de nuevo color rojo. También el ClH seco pasado durante algún tiempo a través de la solución ben-

cénica de Sudán Rojo B da color azulado, y el acético glacial sobre la misma solución bencénica da una cierta coloración azul.

Cuando se tratan sustancias sólidas por soluciones bencénicas de Sudán Rojo B, en algunas se obtiene una retención del colorante con su color rojo, y en otras este color rojo se convierte en azul, sobre todo en sustancias arcillosas de ciertas características.

Según los autores citados, adsorben sin cambio de color aquellas sustancias sin carácter ácido y que no pertenecen al grupo de los aluminosilicatos, por ejemplo Al_2O_3 , CO_3Ca . Nuestras propias experiencias nos han permitido ver que el gel de sílice, tampoco produce cambio de coloración.

Cuando se trata de arcillas se presentan diferencias acusadas en cuanto a la naturaleza e intensidad de la adsorción, según sea la arcilla considerada, el tratamiento previo a la cual se le haya sometido y la naturaleza del catión que satura la arcilla.

Las experiencias preliminares se han realizado con una solución bencénica de Sudán Rojo, al 0,5 por 100, sobre muestras naturales (sin someter a tratamiento alguno) en equilibrio con la humedad atmosférica. Sobre un gramo aproximado de muestra se deja gotear lentamente la solución, agitando cada vez que cae una gota.

Los resultados se pueden ver en la tabla I.

T A B L A I

Adsorción de Sudán Rojo B por silicatos naturales

M U E S T R A	Color del adsorbato
Talco	Rojo, no hay cambio de color.
Talcolina	»
Caolín de Carataunas	»
Caolín Gehe (A. G.) Dresden	»
Bentonita Panther Creek	»
Bentonita KWK (Volclay)	»
Bentonita B ₁ (Tidinit)	»
Bentonita B ₂ (Maazza)	Aparece un tono oscuro muy débil.
Bentonita B ₃ (Gáñor)	»
Bentonita B ₄ (Níjar)	»

El color ligeramente azulado obtenido en estas últimas muestras es tan débil que no puede servir como elemento diferenciador.

Con objeto de ver la influencia del catión se prepararon distin-

tas muestras, haciéndolas homoiónicas por tratamiento con ácido acético $n/2$ o las sales correspondientes. Estas muestras, una vez preparadas, se utilizaron con una humedad correspondiente al equilibrio con la atmósfera. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla II.

TABLA II
Influencia del catión en la adsorción de Sudán Rojo B

MUESTRA	Color del adsorbato
B ₁ — H	Da coloración azul.
B ₂ — H	Da coloración azul más intensa.
B ₁ — Ba	No da coloración azul.
B ₁ — Mg	»
B ₁ — Ca	»
B ₁ — K	»
Caolín H	»

De estos resultados parece deducirse que a esta humedad sólo dan coloración azul las bentonitas, y sólo en el caso de que el catión de cambio es el hidrógeno, lo que parece identificar la naturaleza del compuesto, como el de una formación de sal.

Teniendo en cuenta que el agua se puede comportar como una base más fuerte que el colorante e impedir de este modo la formación de sal, se hicieron pruebas cualitativas con muestras calentadas a 110° C., hasta alcanzar el equilibrio.

Los resultados vienen dados en la tabla III.

TABLA III
Adsorción de Sudán Rojo B por muestras calentadas a 110°

MUESTRA	Color de adsorbato
Bentónita KWK	Aparecen puntos verdes intensos.
» Panther Creek	Verde intenso homogéneo.
» B ₄ (Níjar)	Verde intenso.
» B ₃ (Gádor)	No da coloración azul.
Caolín Gehe A. G.	Algo oscuro.
Caolín Carataunas	Algo azuladó.
Super-caolín	Azul como con bentonita.
Talco	No da coloración azul.

M U E S T R A	Color de adsorbato
Talcolina	No da coloración azul.
B ₁ — Ba	Azul poco intenso, pero que queda azul indefinidamente.
B ₁ — Mg	Azul más intenso, pero se hidrata pronto al aire dando color rojo.
B ₁ — K	Azul debilísimo, pero que se desplaza rapidísimamente hacia el rojo; al calentar aparece nuevamente azul débil; reacción muy reversible y sensible a la humedad.
Caolín — II	Aparece un tono azul muy débil que pasa rápidamente al rojo; esta reacción también es reversible, pues al calentar vuelve a aparecer el tono azulado.

La menor cantidad de agua existente en estas muestras calentadas permite la intensificación del fenómeno, si bien en aquellas bentonitas saturadas con un catión distinto que el hidrógeno la solidez de retención del colorante es muy débil y es desplazado fácilmente por el agua.

De las coloraciones que se obtienen con ácidos sobre la solución bencénica del colorante y de estas experiencias previas, parece deducirse que la formación del color azul (o verde) viene influenciada en alto grado por la humedad—hecho por otra parte puesto de manifiesto también por Carlsohn (1)—y por el catión que satura el material arcilloso, presentándose con mayor intensidad en el caso en que éste sea el hidrógeno. Eso equivale a tanto como decir que la solidez de retención del colorante depende de la capacidad de formación de sales, y que siendo la basicidad de aquél muy pequeña, sólo se produce el cambio de color cuando se trata de un ácido bastante fuerte, quedando, por otra parte, desplazado el colorante por el agua por la mayor basicidad de ésta.

Si la formación de sales va acompañada de cambio de color, se puede intentar hacer una valoración volumétrica: mientras el material arcilloso sea capaz de adsorber el colorante con cambio de color, la superficie de aquél se teñirá de azul y el líquido con que se valora quedará incoloro; permaneciendo rojo y sirviendo como indicador final de la determinación cuando la muestra haya adsorbido todo el colorante de que es capaz.

Nosotros hemos realizado estas experiencias con bentonitas na-

turales ácidas y activadas, para ver si de este modo se puede deducir algo acerca de la naturaleza de la superficie adsorbente en las muestras activadas. De antemano se puede predecir, que siendo tan complejo el fenómeno de activación y tan difícil el estudio de las superficies activadas, la información que obtengamos ni puede ser mucha ni decisiva, pero sí puede contribuir en cierto modo a esclarecer ambas cosas.

Las experiencias se han realizado con las bentonitas españolas denominadas anteriormente como B₁ y B₂. La muestra B₁, analizada por Gutiérrez Ríos y González García (5), pertenece a la serie montmorillonitabeidellita; en cuanto a la B₂, las experiencias tecnológicas realizadas (6) parecen indicar que se trata de una sub-bentonita. En ambos casos se ha operado con muestra natural, muestra hecha ácida por tratamiento con acético n/2 y muestras activadas a distinta concentración y naturaleza de ácido, según la técnica propuesta por uno de nosotros (8).

El método operatorio fué el siguiente: se ponen las muestras en equilibrio a 110° y se toma aproximadamente 1 gr. de muestra, que se pone rápidamente en un tubo con benzol para evitar la hidratación. Sobre la muestra así dispuesta se agrega la solución bencénica de colorante con una microbureta; se forma el complejo de adsorción azul y la solución queda incolora. Se sigue agregando solución de colorante hasta que aparece un tono rosa en la solución que sobrenada. Este ensayo es muy lento, pues por cada gota que se agrega hay que agitar hasta que todo el colorante queda adsorbido, pero la sensibilidad es suficiente para que los valores sean perfectamente reproducibles.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla IV.

TABLA IV
Adsorción de Sudán Rojo B por bentonitas activadas por distintos ácidos y a diferente concentración

Tratamiento	Normalidad del ácido	B ₁	SiO ₂ libre %	B ₂	SiO ₂ libre %
Natural.....		0,47	6,08	1,40	0,67
Acida.....		1,16	6,08	1,76	0,67
SO ₄ H ₂ 1,25 0/0.....	0,255	3,59	1,73	3,59	0,71
» 2,5 0/0.....	0,510	4,12	3,50	3,98	1,57
» 5 0/0.....	1,020	3,57	6,72	—	3,03
» 10 0/0.....	2,040	4,32	8,53	4,51	14,96
» 20 0/0.....	4,080	4,15	20,05	4,20	36,10
ClH 1,25 0/0.....	0,342	2,97	2,61	4,74	1,44
» 2,5 0/0.....	0,684	3,10	4,01	4,76	2,95
» 5 0/0.....	1,368	5,04	8,54	5,14	9,83
» 10 0/0.....	2,736	5,22	16,45	5,60	26,68
» 20 0/0.....	5,472	2,00	34,12	2,20	62,06

La cantidad expresada como SiO_2 libre es la que se obtiene tratando con CO_3Na_2 cada muestra activada, según el siguiente método:

Se añade $\frac{1}{2}$ gramo de muestra sobre 50 c. c. de agua, juntamente con 2,5 gr. de CO_3Na_2 y se tiene el sistema a ebullición durante cinco minutos en cápsula de níquel; se filtra por decantación y se lava cinco veces con 5 c. c. de solución de carbonato sódico al 5 por 100. En el filtrado se determina SiO_2 .

Esta sílice es independiente de la sílice solubilizada durante el tratamiento que disminuye al aumentar la concentración del ácido agente del mismo, y que se elimina, al mismo tiempo que los cationes, en los lavados posteriores a la activación.

Para la interpretación de los resultados empezaremos por indicar las observaciones parciales que se deducen de los datos consignados en la tabla IV.

Bentonita B₁.—1.º El paso de muestra natural a muestra ácida supone una mayor adsorción de Sudán Rojo B que importa 2,5 veces.

2.º La activación con ClH supone un aumento de la adsorción con la concentración del ácido, excepto para el ClH al 20 por 100, en que hay descenso brusco, aunque en todos los casos el valor es mayor que para la muestra ácida.

3.º La activación con SO_4H_2 origina un aumento en la adsorción, muy grande para pequeñas normalidades. A normalidad 1,37 se produce un ligero descenso, para aumentar luego de nuevo.

4.º La activación con SO_4H_2 es al principio mucho más activa respecto a la adsorción de colorante que con ClH , alcanzando valores sensiblemente más altos para normalidades de ácido bastante más bajas.

5.º La cantidad de sílice libre, sigue al principio una marcha regular con la normalidad del ácido, cualquiera que sea su naturaleza, pero para normalidades relativamente altas, el ácido clorhídrico parece dejar mayor cantidad de SiO_2 libre.

6.º La naturaleza del agente activador parece tener influencia en la magnitud de la adsorción de colorante.

Bentonita B₂.—1.º El paso de muestra natural a ácida supone un incremento en la adsorción de colorante de 1,25 veces.

2.º La activación con ClH supone un aumento de la adsorción con la normalidad muy rápida para pequeñas normalidades y más

lenta después, excepto para la concentración de 20 por 100, en que se produce un brusco descenso, como sucedía para la bentonita B₁.

3.º La activación con SO₄H₂ produce un incremento en la adsorción que aumenta con la normalidad, salvo quizá un ligero descenso para la máxima normalidad.

4.º El ClH activa siempre más que SO₄H₂ y no hay relación estrecha entre la normalidad y la adsorción.

5.º La cantidad de SiO₂ libre liberada aumenta progresivamente con la normalidad del ácido, cualquiera que sea su naturaleza, siendo el aumento muy rápido a normalidades altas.

6.º La naturaleza del ácido tiene influjo sobre la adsorción, pero en menor grado y de orden inverso que para la muestra B₁.

INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Si comparamos los valores obtenidos para la adsorción de Sudán Rojo B por las muestras B₁ y B₂ naturales, se puede ver que en esta segunda el valor es sensiblemente más alto. Esto hay que atribuirlo a la naturaleza sub-bentonítica de la muestra B₂, que se caracteriza por una menor capacidad de adsorción en soluciones acuosas, pero mayor para soluciones no acuosas, como se encuentra en ensayos de decoloración de aceites (8).

Cuando las muestras se hacen ácidas, los cationes de cambio de ambas muestras se reemplazan por iones H⁺, y la adsorción de Sudán Rojo B aumenta considerablemente en ambos casos siendo mayor este aumento en el caso de la B₁, según se ha indicado anteriormente. La explicación de esto puede ser la siguiente: cuando los cationes que saturan la muestra son iones H⁺, la capacidad para formar sales con el colorante aumenta, como se ha visto en las pruebas experimentales previas; de aquí que se exalte la capacidad de adsorción, y tanto más en aquella muestra que por presentar mayor capacidad de cambio (B₁) posee mayor número de iones H⁺. Si a pesar de ello todavía la capacidad de adsorción, en número absoluto, es mayor para B₂ que para B₁, hay que atribuirlo a que las diferencias originadas por la diferente estructura se acusan todavía, debido a que la sustitución de cationes no ha afectado a la misma.

Con objeto de comparar la influencia que la activación con ClH manifestada por la adsorción de colorante, ejerce sobre ambas mues-

tras podemos resumir en la tabla V los valores absolutos, así como los valores de una magnitud que podríamos llamar «factor de activación» para la adsorción en medio no acuoso y que se obtiene dividiendo el valor absoluto por el que tiene la muestra ácida.

TABLA V

Valores absolutos, «factores de activación» y % SiO₂ libre para bentonitas activadas con ClH de distinta concentración

Normalidad del ácido	Mgs. de colorante adsorbidos por 1 gr.		SiO ₂ libre %		Factores de activación	
	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂
0,34	2,97	4,74	2,61	1,44	2,5	2,7
0,68	3,10	4,76	4,01	2,95	2,7	2,7
1,37	5,04	5,14	8,54	9,83	4,3	2,86
2,73	5,22	5,60	16,45	26,68	4,5	3,2
5,48	2,00	1,90	34,12	62,06	1,7	1,08

El tratamiento por ácidos fuertes supone una destrucción más o menos fundamental de la estructura del silicato original. Según Mering (10), el estudio por rayos X permite apreciar que en las montmorillonitas activadas existen tres fases:

- I. Monmorillonita intacta.
- II. Fase intermedia.
- III. Sílice amorfa.

Podemos entonces suponer el fenómeno de activación del modo siguiente: A partir del silicato original se produce en principio una formación de fase intermedia por pérdida de bases y algo de hierro y aluminio, dando origen a la estructura con «lagunas» de Mathieu (9) y a la dispersión de las láminas elementales (12), causas a las que se puede atribuir el aumento de superficie de adsorción. Esta fase intermedia se descompone, a su vez, con formación de SiO₂, que en su mayor parte es disuelta y pasa a la fase líquida debido a la pequeña concentración del ácido. La magnitud de formación de fase intermedia (más activa) es mucho mayor que la descomposición de la misma, y de ahí que el factor de activación aumente considerablemente y casi por igual en ambas muestras. La influencia de la naturaleza subbentonítica del material primario subsistente, en la bentonita B₂, se sigue manifestando en el valor absoluto de la capacidad de adsorción.

Al aumentar la normalidad del ácido el fenómeno resulta distinto para las dos muestras.

Si bien en ambas la magnitud de formación de la fase intermedia debe ser mayor que la de destrucción de la misma, ya que el factor de activación sigue aumentando, pese a la disminución que en la adsorción debe originar la presencia de sílice libre, la fase intermedia de la B₂ debe ser menos estable, y esto por dos razones: 1.^a, la mayor formación de sílice libre; 2.^a, el valor menor del factor de activación, en una proporción que no se puede atribuir exclusivamente a la existencia de esa sílice.

Para concentraciones de ácido 5,48 N, la magnitud de formación de fase intermedia es menor que su destrucción. Hay una gran formación de SiO₂ a partir de esta última, SiO₂ que queda coagulada por la alta concentración del ácido y que impide fuertemente la adsorción. Disminución de fase intermedia activa y aumento de sílice, hacen que el factor de activación disminuya considerablemente. También aquí la mayor cantidad de sílice liberada y el menor factor de activación apoyan la hipótesis de una menor estabilidad de la fase intermedia en el caso de la bentonita B₂.

Numéricamente, se puede poner de manifiesto que la destrucción de la fase intermedia es mayor que su formación, razonando del modo siguiente: Si la disminución relativa de adsorción fuese debida exclusivamente a la formación de sílice, permaneciendo la cantidad de fase intermedia constante o creciente, el decrecimiento relativo del factor de activación sería igual al aumento relativo de sílice libre al pasar de ácido 2,73 N a 5,48 N. Ahora bien, los datos vienen dados en la tabla VI.

TABLA VI
Relación entre el decrecimiento relativo del factor de activación y el aumento relativo de SiO₂ libre

Muestra	Decrecimiento relativo del factor de activación	Aumento relativo SiO ₂ libre	1/2
B ₁	2,64	2,08	1,27
B ₂	2,96	2,32	1,27

Se puede comprobar que el decrecimiento del factor de activación es más rápido que el aumento de SiO₂ libre, lo que significa una mayor destrucción de la fase intermedia.

Otra experiencia demuestra también esto: en la bentonita B₂ activada con CIH al 20 por 100 y que contiene, según la tabla V, un 62,06 por 100 de SiO₂ libre, se ha eliminado ésta por tratamiento con CO₃Na₂, siguiendo el método ya indicado, y se ha determinado la capacidad de adsorción de colorante. El valor obtenido es 2,8 miligramos por 1 gr. de sustancia libre de sílice, y, por lo tanto, el factor de activación 1,59, más bajo que el que corresponde a cualquier otro caso de activación, pese a que en éstos se ha operado con muestras que poseían SiO₂ libre, lo que hay que atribuir a que para esa concentración de ácido la destrucción de fase intermedia es muy fuerte.

Por otra parte, dicha destrucción debe ser análoga en las dos bentonitas como se puede observar en la columna 4 de la tabla VI.

Muy recientemente (13) se ha establecido una teoría que quiere dar cuenta de la actividad catalítica de las arcillas activadas para el *cracking*. Según los autores, esta actividad catalítica va ligada a la existencia de iones H⁺ activos en las muestras activadas, retenidas por la carga negativa que queda en la partícula por el paso de aluminio octaédrico a tetraédrico rodeado por 40.

La salida de un Al de la posición central octaédrica de la montmorillonita, lleva aparejada la salida simultánea de dos grupos OH, el cambio de coordinación de aluminio y la entrada de un H⁺ activo. La cantidad de H⁺ y la actividad catalítica serán máximas cuando hayan salido dos de los cuatro Al teóricamente posibles de la red, y a partir de este momento la pérdida de más Al supone un descenso en la actividad catalítica. Si la adsorción de Sudán Rojo B es un fenómeno de formación de sales, estos mismos hidrógenos que son activos catalíticamente lo serán en la adsorción y la teoría se muestra en perfecto acuerdo con nuestras experiencias. Por otra parte, de los datos obtenidos en el estudio de las muestras activadas (8), se puede ver que para la concentración de CIH de 20 por 100, normalidad 5,48, se ha perdido más de la mitad de los átomos centrales, lo que originaría en parte la disminución del factor de actividad, unido a la gran cantidad de formación de sílice.

Si bien los autores suponen, en la secuencia de muestras que obtienen, el paso progresivo a formas de mayor actividad, también se puede suponer que se forma en todos los casos la forma más activa y que únicamente la cantidad formada es la que va aumentando,

mientras que parte de aquélla se va destruyendo con formación de SiO₂ libre.

De un modo análogo a lo que hemos hecho con las muestras activadas por ClH, podemos comparar los resultados obtenidos en la activación con SO₄H₂.

T A B L A V I I

Valores absolutos, «factores de activación» y % SiO₂ libre para bentonitas activadas con SO₄H₂ de distinta concentración

Normalidad del ácido	Mgs. de colorante adsorbidos por 1 gr.		SiO ₂ libre %		Factor de activación	
	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂
0,255	3,59	4,59	1,73	0,71	3,1	2,0
0,510	4,12	3,98	3,50	1,57	3,5	2,2
1,020	3,57	—	6,72	3,03	3,1	—
2,040	4,32	4,51	8,53	14,96	3,6	2,5
4,080	4,15	4,20	20,65	30,10	3,5	2,4

En líneas generales, se produce lo mismo que con ClH, es decir, a medida que aumenta la formación de fase intermedia el factor de activación va creciendo.

La normalidad del ácido final no es, por otra parte, tan elevada para que se llegue al estado en que la velocidad de formación de la fase intermedia es menor que la destrucción. La ligera disminución del factor de activación para la concentración última se puede atribuir a la existencia de sílice, ya que se ha hecho la experiencia de quitar la sílice a la B₁ activada con SO₄H₂ 4,08 normal y el valor de la adsorción es de 4,9 mgrs. por 1 gr. de sustancia. Este valor corresponde a un factor de activación de 4,22, claramente superior a todos ellos. Por otra parte, si comparamos el valor de 4.9 con el de 4,15 antes de quitar la sílice, veremos que supone un aumento en la adsorción de 18 por 100, lo que ratifica el hecho de que el SiO₂ no da el complejo de adsorción.

Por otra parte, el aumento relativo de SiO₂ libre al pasar de ácido 2,04 a 4,08 N es mucho mayor para ambas muestras que la disminución relativa del factor de activación, como se demuestra en la tabla VIII.

TABLA VIII

Relación entre el decrecimiento relativo del factor de activación y el aumento relativo de SiO₂ libre

Muestra	Decrecimiento relativo del factor de activación	Aumento relativo de SiO ₂ libre	1/2
B ₁	1,03	2,42	0,67
B ₂	1,08	1,74	0,42

Se puede, pues, deducir que incluso para esta última normalidad (4,08) y en el caso del ácido sulfúrico, para ambas muestras es todavía mayor la magnitud de formación de la fase intermedia que la de destrucción de la misma.

La consideración de los números de esta tabla, así como los de la tabla VII permite reconocer que la acción del ácido sulfúrico es distinta, según la naturaleza del material original. Se encuentra al principio una exaltación muy grande de la capacidad de adsorción de la bentonita B₁, que si no en valor absoluto sí en factor de activación sobrepasa considerablemente la de B₂. Como esto no sucede en el tratamiento con ClH, hay que atribuirlo a la naturaleza del ácido y, probablemente, a su carácter oxidante, que actuará principalmente sobre el hierro de la bentonita B₁ y relajará el edificio cristalino, aumentando la capacidad de activación. Esto parece indicar la siguiente experiencia: bentonita B₁ ácida, activada con ClH al 1,25 por 100 y con SO₄H₂ al 1,25 por 100 se han tratado con ferrocianuro potásico. La ácida no dió coloración ni después de veinticuatro horas; la tratada con ClH, algo azulada al cabo de bastante tiempo, mientras que la tratada con SO₄H₂ dió la coloración casi instantáneamente. Se puede suponer entonces que en la bentonita B₁ ácida todo el hierro, o en su mayor parte, está al estado ferroso, y al tratar con ClH, pero sobre todo con SO₄H₂, parte de ese hierro pasa al estado férrico. El equilibrio de fuerzas se rompe y todo lo que suponga una inestabilidad produce una mayor capacidad de adsorción.

En el caso de la muestra B₂ el hierro debe estar casi en su totalidad al estado férrico, y el fenómeno de oxidación con el consiguiente aumento no se produce.

Por otra parte, la disminución en el factor de activación de la B₁ para una concentración de ácido 1,02 normal, disminución que

no se produce en el caso de la B₂, parece que justifica la hipótesis hecha. Para esta concentración la modificación primitiva, oxidante, que hemos supuesto como origen de la gran exaltación de la actividad, ya no tiene lugar o en menor grado, debido a que parte del hierro ha pasado a la solución.

La naturaleza del ácido se manifiesta de un modo claro si se ve que para el SO₄H₂ los valores del factor de activación para la B₁ son considerablemente mayores que para B₂, sucediendo lo contrario en el caso del ClH. Es posible que el SO₄H₂ destruya la estructura sub-bentonítica de la B₂, y entonces se acusa la menor capacidad de cambio.

La influencia de la naturaleza del ácido en la magnitud de la activación se puede ver rápidamente en la tabla IX.

T A B L A IX
Influencia de la naturaleza del ácido en la activación

Normalidad	Acido	B ₁		B ₂	
		Factor activación	SiO ₂ libre %	Factor activación	SiO ₂ libre %
0,25	SO ₄ H ₂	3,1	1,73	2,0	0,71
0,34	ClH	2,5	2,61	2,7	1,44
0,51	SO ₄ H ₂	3,5	3,50	2,2	1,57
0,68	ClH	2,7	4,01	2,7	2,95
1,02	SO ₄ H ₂	3,1	5,72	—	3,03
1,37	ClH	4,3	8,54	2,86	9,83
2,04	SO ₄ H ₂	3,5	8,53	2,5	14,96
2,74	ClH	4,5	16,45	3,2	26,68
4,08	S ₂ OH ₂	3,5	20,65	2,3	36,10
5,48	ClH	1,7	34,11	1,2	62,06

En primer lugar, se ve que cualquiera que sea el ácido, el factor de activación es mayor para la B₁ que para la B₂. Eso al principio puede deberse a una mayor formación de fase intermedia (se forma también mayor cantidad de SiO₂ libre) y para concentraciones mayores a mayor estabilidad de dicha fase (ahora se forma menor cantidad de SiO₂ libre).

Para la B₁ se nota que a bajas normalidades el SO₄H₂ tiene un gran influjo en el incremento del factor activación, y cuando se llega a normalidades en que este influjo, que pudiéramos llamar modificación estructural primaria, no se deja sentir (1,02 normal) es el ClH

el que tiene mayor capacidad de activación. Esto se podría explicar por el mayor poder coagulante del CIH, que haría que la sílice libre, al quedar más coagulada, impidiera menos la adsorción. Ese influjo del CIH se manifiesta asimismo a lo largo de todos los valores correspondientes a la muestra B₂.

Para ambas concentraciones empieza a manifestarse a la normalidad 4,08 ligero decrecimiento en el factor de activación, que se acentúa mucho al aumentar la normalidad del ácido.

CONCLUSIONES

La adsorción de Sudán Rojo B parece deberse a un fenómeno de formación de sales, con cambio de color, y dada la pequeña basicidad del colorante éste puede ser reemplazado por el agua, por lo que tiene gran importancia el grado de deshidratación de la muestra.

La activación supone un incremento en la capacidad de adsorción del colorante, que depende en principio de la naturaleza del material y de la naturaleza del ácido.

A altas concentraciones de ácido se produce una fuerte destrucción de la fase intermedia activa, lo que origina su decrecimiento en la adsorción, pero quedando superior a la de la muestra sin activar; esto indica la gran actividad de la fase intermedia.

El fenómeno de la activación es demasiado complejo para intentar resolverlo por un método tan simple, pero la adsorción de colorantes poco básicos como el Sudán Rojo B, permite poner de manifiesto la presencia de una fase intermedia de gran actividad y dar una idea de la magnitud de formación y destrucción de la misma.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL
Secciones de Granada

RESUMEN

Se ha estudiado la adsorción de Sudán Rojo B por una bentonita y una sub-bentonita españolas, activadas con ácido sulfúrico y clorhídrico de diferente concentración. Hay una formación de un adsorbato azul con carácter de sal.

En el fenómeno de activación se forma una fase intermedia responsable en alto grado de la adsorción del colorante y la magnitud de formación y destrucción de esta fase dependió de la naturaleza del material y del ácido y de la concentración de este último.

SUMMARY

The adsorption of Sudan Red B by Spanish bentonite and sub-bentonite samples activated with sulphuric and chlorhydric acid of different concentration was studied. There was found a formation of a blue adsorbent of salt character.

During the activation process occurs an intermediate phase which is highly responsible for the adsorption of the dye material and the magnitud of formation and destruction of this phase depends on the nature of the material and the acid and of the concentration of the latter.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) CARLSON, H. 1938. Ueber das chemische Verhalten von Bleicherden. *Z. angew. Chem.* 51: 699-702.
- (2) ——— 1939. Ueber spezifische Reaktionen zwischen Farbstoffen und Tonsubstanzen, *Z. angew. Chem.* 52: 512-513.
- (3) ——— y MÜLLER, G. 1938. Zur Chemie des Tones. I. Ueber das Verhalten von Farbstoffen und von zur Farbsalzbildungbefähigten organischen Verbindungen an Ton und verwandten Stoffen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 71; 858-868.
- (4) ERDHEIM, B. 1937. *Öle, Fette, Wachse*, 7, 8, 9, 12.
- (5) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1949. Sobre los silicatos de la serie montmorillonita-beidellita. *Anal. Inst. Edaf.* VII: 605.
- (6) ——— y SERRATOSA, J. M. Comunicación privada.
- (7) HENDRICKS, S. B. y ALEXANDER, L. T. 1940. Semiquantitative estimation of montmorillonite in clays. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 5: 95.
- (8) LÓPEZ GONZÁLEZ, J. DE D. Comunicación privada.
- (9) MATHIEU, M. 1945. *Bull. Soc. Chim. de France*, 12: 531.
- (10) MERING, J. 1949. Les reactions de la montmorillonite. Extrait du Colloque International «Reactions dans l'état solide». París.
- (11) SIEGL, W. 1948. Über den Nachweis von montmorillonit mit Benzidin. *Neuss Jahrb. Min., Monatshefte, Abt. A.* 40-43.
- (12) TEICHNER, S. 1948. Influence of thermal treatments upon the texture and structure of montmorillonite. *Compt. Rendu.* 227: 427.
- (13) THOMAS, C. L.; HICKEY, J. y STECKER, G. 1950. Chemistry of clay cracking Catalyst. *Indus. and Eng. Chem.* 42, n.º 5 (mayo): 866-871.
- (14) WEIL-MALHERBE, H. y WEISS, J. 1948. Colour reactions and adsorption of some aluminosilicates. *J. Chem. Soc. London:* 2164-2169.

LA ESPECTROMETRIA INFRARROJA EN EL RECONOCIMIENTO DE MINERALES

por

MARIA DEL CARMEN SANCHEZ CALVO

INTRODUCCIÓN

La existencia de un espectro infrarrojo es conocida desde hace siglo y medio, cuando Williams Herschell (1800), valiéndose de un termómetro sensible, encontró que éste acusaba una elevación de temperatura en la región invisible del lado del rojo. La espectrometría infrarroja de prisma tuvo su origen después, hacia el año 1890. Los dos investigadores que más se han destacado en este campo han sido Rubens en Berlín y Coblentz en Washington. Los trabajos de Rubens estuvieron relacionados originalmente con los espectros de llama y los índices de refracción; llega a establecer en compañía de Hagen, que de acuerdo con las previsiones de Maxwell el poder reflector de los cuerpos conductores para las radiaciones infrarrojas puede ser deducido de su conductibilidad eléctrica. También contribuyó con considerables aportaciones en instrumentación y construcción de termopilas. Entre otros, construyó un interferómetro de láminas de cuarzo para la medida del infrarrojo lejano transmitido en el vacío.

La principal contribución de Coblentz fué la medida de los espectros de absorción de numerosos compuestos. En 1915 publicó un trabajo general sobre análisis por el espectro de absorción infrarrojo; de sus trabajos ya se deducía que las bandas de absorción estaban producidas por grupos de átomos más que por átomos aislados. Llegó a la conclusión de que cada grupo tiene un conjunto de bandas características, las cuales, dentro de una buena aproximación, están presentes con independencia en el compuesto,

A partir de 1925 se ha producido un rápido desenvolvimiento en el empleo del análisis infrarrojo, al que han contribuído especialmente las mejoras técnicas introducidas en la instrumentación infrarroja durante los últimos años. Se han empleado nuevos medios dispersivos y aparatos registradores (fotoquímico y últimamente electrónicos), que permiten obtener la curva de absorción de una manera rápida, lo que hace que los aparatos para medida del infrarrojo sean de fácil manejo. Con esto, estas medidas han salido del campo puramente científico para entrar en el de la ciencia aplicada. Datos autorizados aseguran que actualmente existen en los Estados Unidos unos 800 espectrómetros infrarrojos, de los cuales, 600 se encuentran en laboratorios industriales. La industria del petróleo ha comprobado que el empleo del espectro infrarrojo es un procedimiento extremadamente sensible para determinar e identificar impurezas. También la industria del caucho ha adoptado el análisis infrarrojo, aumentando rápidamente el empleo de estos aparatos para comprobar y valorar la pureza de los componentes en diversas industrias.

Los mayores éxitos obtenidos en el campo infrarrojo corresponden al dominio de la Química Orgánica; un estudio de las bandas de absorción en el infrarrojo ha permitido la determinación de la estructura de la penicilina. El campo de la Mineralogía, en cambio, y sus análogos está relativamente inexplorado. Damos cuenta en este trabajo de los espectros obtenidos con algunas especies minerales y las posibilidades que existen hoy para su empleo en la identificación de los minerales de la arcilla.

EL ESPECTRO INFRARROJO

EXTENSIÓN DEL ESPECTRO Y PRODUCCIÓN DE RADIACIONES INFRARROJAS

Comienza el espectro infrarrojo donde acaba el visible, extendiéndose en una gran zona que alcanza a las ondas hertzianas. Algunos autores colocan el límite con el rojo en los 7230 Å (6), mientras que otros lo fijan en los 7600 Å. En el infrarrojo, más que el angstrom, suele emplearse como unidad de medida la micra μ y el cm^{-1} (centímetro recíproco). Para darse idea de la zona que abarcan estas radiaciones suele hacerse uso de la clásica comparación de las ondas

sonoras; el infrarrojo cubre diez octavas contra una, que apenas cubre el visible, de manera que en una zona extendida, los distintos rayos poseen propiedades diferentes, especialmente en el poder de transmisión y coeficiente de absorción de algunas sustancias colocadas en su campo.

La primera parte del espectro (región de los sobretonos) termina en los 4000 cm^{-1} ($2,5\ \mu$). Se encuentra a continuación el infrarrojo próximo comprendido entre los 4000 y 250 cm^{-1} . Esta zona, juntamente con el infrarrojo medio, es la de mayores aplicaciones analíticas, algunas de especial interés (como el análisis de mezclas de sustancias orgánicas, especialmente hidrocarburos). Se encuentran en ella los tonos fundamentales de la vibración-rotación, y los medios dispersivos empleados son prismas de diversas sustancias transparentes para estas radiaciones; puede ser explorado con aparatos comerciales, lo que contribuye a sus aplicaciones prácticas. Aparece después el infrarrojo lejano hasta los 30 cm^{-1} , que presenta dificultades experimentales a causa de la poca energía de los radiadores; como no se conocen sustancias transparentes para esta zona, hay que emplear en ella redes; por último, hasta una frecuencia que llega a 1 cm^{-1} se extiende la zona de las microondas.

Los métodos corrientes de producción del infrarrojo son los cuerpos incandescentes y las descargas eléctricas en los gases.

Un metal incandescente en el arco o en la llama produce un espectro de emisión de numerosas rayas que se extiende en el ultravioleta, visible e infrarrojo. En los aparatos comerciales suelen usarse barras incandescentes de silicio o de óxidos de tierras raras, conocidas con el nombre de lámparas de Nernst. Cuando se produce una descarga eléctrica en atmósfera gaseosa se obtiene una radiación de espectro discontinuo en el infrarrojo que puede ser utilizado como manatíal de rayos infrarrojos. También pueden emplearse los gases incandescentes y la lámpara Auer (12).

ESPECTRÓMETROS INFRARROJOS

Los manatiales de energía vistos anteriormente nos proporcionan una larga banda de radiaciones compuesta de una superposición de rayos, y se hace necesario separarlos cuando de resultados analíticos o científicos se trata. El medio de separación más importante es

el espectrométrico. En general, un espectrómetro para el infrarrojo, además del manantial de energía productor de radiaciones se compone de lo siguiente: una célula absorbente que contiene la sustancia a estudiar; el medio dispersivo, que puede ser prisma o red; un detector de la energía para la medida de estas radiaciones, y casi todos, además, un amplificador y aparato registrador.

Cuando el producto a estudiar es líquido o gas se necesitan células adecuadas para contenerlos. Cuando se trata de sólidos—caso de los minerales—necesitan de un soporte; como todos los sólidos, son sustancias poco transparentes a las radiaciones infrarrojas, es preciso usarlos en películas de espesores muy pequeños. Cuando es difícil prepararlas se deposita su solución sobre una capa de bromuro potásico y evapora a sequedad. Para sustancias pulverulentas—caso de las arcillas—es recomendable empaparlas con aceites minerales para formar una pasta con la que se pueden preparar películas de grosor adecuado; de esta forma se evita que se disperse la radiación, pero presenta el inconveniente de encontrarse también presentes las bandas de absorción del líquido empleado; por esto se emplea hoy mucho el líquido «Nujol», que es el nombre comercial de un aceite parafínico pesado que produce un espectro de absorción simple, o más modernamente el «perfluorokerosene».

Para la dispersión de los rayos infrarrojos pueden emplearse prismas o redes, lo que da lugar a la clasificación de los aparatos en espectrómetros de prisma o de red.

Espectrómetros de prisma.—Al contrario de lo que sucede en otras regiones del espectro, en el infrarrojo no se puede obtener con un sólo medio una buena dispersión. Los prismas se fabricaban antiguamente de cristales naturales (cuarzo, vidrio, sal gema, etcétera), pero hoy se utilizan cristales preparados a partir de soluciones de FLi, ClNa y BrK. La transparencia para estos cristales está comprendida entre ciertos límites de frecuencia. En general, los prismas permiten dispersar el espectro hasta cerca de las 23 μ . El cuarzo puede emplearse de 2 a 3 μ . La fluorina o el fluoruro de litio se emplean de 2,5 a 8 μ . De 7 a 14 μ se emplea la sal gema y el bromuro potásico. Según la clase de trabajo se utilizará, pues, uno u otro prisma; en general, los espectrómetros suelen ser de prisma intercambiable.

Como detectores de la radiación se emplearon en un principio el

bolómetro y el radiómetro. Pero hoy se emplean más los pares termoeléctricos acoplados a galvanómetros sensibles. Existen además otros sistemas detectores como células fotoeléctricas sensibles a estas radiaciones, entre las cuales la célula Golay (7) es de las más usadas.

La mayoría de los espectrómetros permiten hoy registrar automáticamente los resultados, eliminando así los errores posibles del observador y obteniendo fotografías que permiten su interpretación y discusión. La velocidad del registro se ha aumentado extraordinariamente por el empleo de nuevos tipos de pares termoeléctricos y bolómetros. Muy práctica es la amplificación y registro electrónico usada en el aparato Perkin-Elmer. Mayor rapidez se alcanza aún al registrar el espectro sobre la pantalla de un oscilógrafo, como en el dispositivo usado por Daly y Sutherland (2).

Son diversas las modalidades que existen de espectrómetros para el infrarrojo. Algunos de ellos son de doble haz, como el espectrofotómetro de *Baird Associates*, en el cual los resultados se registran automáticamente y la curva indica la transmisión por ciento en función de la longitud de onda en micras. Estos aparatos de doble haz se emplean con objeto de evitar las bandas de absorción debidas a la presencia en la atmósfera de vapor de agua y dióxido de carbono, los cuales pueden impedir en ciertos casos el estudio de algunas regiones. En estos aparatos los rayos procedentes del manantial se dividen en dos haces; uno de ellos pasa a la célula que contiene el compuesto a estudiar, y el otro, por la célula de compensación.

Espectrómetros de red.—Las redes tienen un mayor poder de resolución y son insustituibles para estudios relacionados con la energía rotacional; suelen realizarse por medio de hilos metálicos muy finos colocados paralelamente sobre un marco o bastidor. Se usan además células fotoconductoras de sulfuro de plomo y sulfuro de telurio con el fin de aumentar el poder de resolución del aparato. Existen diversos tipos: el debido a P. Lambert y J. Lecomte (10) emplea la lámpara de Nerst para producir la radiación, formándose los espectros sobre una pila termoeléctrica, y la curva registrada nos da la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda. El espectrógrafo de Smith resuelve las rayas a la distancia de 0,3 a 1 cm^{-1} en la región de 1 a 25μ por medio de un aparato registrador de red. En la sección de Radiometría del National Bureau of

Standards, de Washington, se ha construido un aparato de red de elevada resolución que es capaz de dar una resolución parcial con una diferencia de $0,09 \text{ cm}^{-1}$ entre líneas finas (5).

Otro método que constituye uno de los mejores medios de investigación en las partes lejanas del espectro es el de los rayos residuales. Este método, descubierto por Rubens en 1897, está fundado en la propiedad que poseen algunos cuerpos de reflejar sucesivamente ciertas radiaciones, de suerte que después de numerosas radiaciones sucesivas sobre estos cuerpos, todas, excepto aquellas privilegiadas de rayos residuales, quedan aniquiladas. Este método ha permitido interesantes estudios sobre minerales y compuestos orgánicos.

ABSORCIÓN INFRARROJA

El análisis por radiaciones infrarrojas se hace generalmente por el espectro de absorción; los espectros de emisión han sido estudiados en menor grado. Sin embargo, cuando se desean observar cuerpos demasiado absorbentes aun en espesores pequeños para poder ser examinados por transmisión, se puede recurrir a los espectros de reflexión.

La absorción infrarroja sigue las leyes ordinarias de la absorción. La ley de Lambert relaciona la intensidad de la radiación antes (I) y después (I') de haber atravesado un medio de longitud l de este modo

$$I' = I e^{-\mu l}$$

siendo μ coeficiente de absorción, una constante de la sustancia; suele también utilizarse el coeficiente de extinción K relacionado con el anterior por la fórmula

$$\mu = \frac{1}{\log e} K$$

La absorción (y la extinción) varían con la longitud de onda. El espectro de absorción en el infrarrojo, donde las sustancias sólidas y líquidas son fuertemente absorbentes, se acostumbra a representarlo relacionando las longitudes de onda (o las frecuencias) en cm^{-1} con la

$$\text{transmisión por ciento } t = \frac{I'}{I}$$

En algunos aparatos la curva registrada es ya la de transmisión por ciento con relación a las frecuencias.

Origen de la absorción infrarroja.—Los átomos en la molécula, como es sabido, no permanecen en reposo, sino que están en vibración ininterrumpida, oscilando alrededor de su posición de equilibrio. Las frecuencias de las vibraciones, por ejemplo, de los grupos $O-H$, $C=O$, $C-H$, $N-H$, etc., son de una magnitud comprendida entre 10^{13} y 10^{14} ciclos por segundo, el cual es precisamente el orden de magnitud de la frecuencia de la radiación infrarroja. Por tanto, para ciertas vibraciones—las llamadas activas al infrarrojo—, cuando sus frecuencias de vibración intramolecular coinciden exactamente con determinadas regiones del espectro, se produce allí una absorción por resonancia, total o parcialmente. Si el tanto por ciento de radiación absorbida de una sustancia se lleva con la longitud de onda incidente a un gráfico, la curva obtenida puede llevarnos al conocimiento de la vibración intramolecular, y con ello al conocimiento de las fuerzas de unión, distancias atómicas, etc., que nos conduce a su vez a otras magnitudes físicoquímicas de interés. De este modo ciertas moléculas pueden ser determinadas por sus absorciones características. Por tanto, lo primero que se necesita es el conocimiento de las frecuencias de absorción de las moléculas que se estudian. Para moléculas de simetría simple o elevada, la frecuencia aproximada de absorción se puede calcular por la ecuación

$$N = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

N = frecuencia en cm^{-1} .

c = velocidad de la luz.

m = masa reducida de los átomos vibrantes.

K = fuerza constante que existe entre los átomos.

Medido N experimentalmente, de la ecuación se puede deducir el valor de K .

Las características típicas interatómicas han sido calculadas por Barnes. Se pueden calcular matemáticamente las vibraciones normales de una molécula, para una supuesta configuración molecular, y comprobar si ésta es cierta comparando los resultados experimenta-

les con los del cálculo. Pero este cálculo, cuando el número de átomos se eleva, no resulta sencillo.

Un segundo camino para obtener las características de absorción es empírico. Barnes dice sobre esto (1):

«Aunque el camino matemático ha sido de gran valor, cuando se aplica a moléculas de simetría sencilla o complicada, la mayor parte de la información derivada de los espectros infrarrojos se ha obtenido por aplicación del método empírico. Este método consiste en comparar los espectros de mayor número posible de moléculas distintas que tengan un grupo atómico común. Por un proceso de eliminación es posible encontrar una banda de absorción cuya frecuencia permanezca constante en todas las series. La presencia en otro desconocido de una absorción con esta frecuencia será base razonable para averiguar qué grupo atómico particular está presente.»

La abundancia de datos experimentales que actualmente se poseen permite llegar al conocimiento de las vibraciones fundamentales de una molécula y asignar cada una de ellas a un conjunto atómico determinado.

Cada grupo atómico tiene, pues, una frecuencia característica, dentro de un determinado intervalo relacionado con el resto molecular que le acompañe, como puede observarse en los siguientes grupos, donde damos los valores de la frecuencia C — H para los cuatro derivados halogenados del metano:

CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
2982	3042	3056	3060

Pero las vibraciones de la red en conjunto también pueden absorber radiaciones. Esto es esencialmente interesante en el caso de los silicatos. Por eso en éstos puede tener un mayor valor el camino empírico que el matemático. Barnes escribe a este respecto:

«No debe pensarse en adscribir cada observación a un grupo atómico específico. Si esto fuera verdad ello haría muy difícil la diferenciación clara entre compuestos isómeros. Actualmente, muy pocas de las bandas observadas pueden ser calificadas de este modo. Por el contrario, la mayoría de las bandas observadas proceden de modos normales de vibración que son característicos de la molécula como «conjunto».

Estas bandas generales de absorción son muy sensibles a los cambios de estructura y vienen a ser, como la «huella dactilar» de la mo-

lécua. Esto hace posible los análisis de mezclas de isómeros y son la base para el análisis cuantitativo de otros compuestos estrechamente relacionados.»

Es decir, que el espectro infrarrojo de una especie química presenta las frecuencias características de los grupos atómicos que contiene la molécula, pero como su posición está ligeramente influenciada por el resto de la misma, resulta característico y exclusivo de ella, es decir, una constante física («huella dactilar») que permite reconocer y probar su pureza.

Respecto a la influencia de la red, Barnes continúa:

«Las vibraciones normales o fundamentales de una molécula no dan cuenta de todas las bandas de absorción observadas en el espectro infrarrojo. Por ejemplo, en el infrarrojo lejano, hay absorciones causadas por rotaciones más lentas de las moléculas o por vibraciones de la red masiva del cristal. Por otra parte, por toda la región infrarroja se presentan frecuentemente absorciones que son múltiplos enteros de las fundamentales (armónicos) o frecuencias que son iguales a la suma o diferencia (bandas de combinación) de las fundamentales. Estas bandas se absorben con mucha menos intensidad que las fundamentales. En consecuencia, es necesario estudiarlas con muestras más gruesas. Puesto que éstas son tan sensibles a la estructura molecular total, pueden usarse a veces como exactas «huellas dactilares» de moléculas, tanto como las absorciones fundamentales.»

De todo esto puede deducirse que los «picos de absorción» son datos característicos de la presencia del compuesto (carácter positivo) irradiado. Por el contrario, las bandas fuertes de transmisión constituyen una evidencia de tipo negativo, o ausencia del mismo.

LOS ESPECTROS INFRARROJOS EN LOS MINERALES

El análisis por radiaciones infrarrojas se hace generalmente por el espectro de absorción. Sin embargo, ya dijimos que cuando se desean observar cuerpos demasiado absorbentes puede recurrirse a los espectros de reflexión.

Los espectros de absorción suelen ser, en general más interesantes que los de reflexión, debido a que las zonas de opacidad son más marcadas y más netas que las zonas de reflexión selectiva.

Científicamente, los espectros de absorción han permitido la de-

terminación de muchas fórmulas de estructura, llegándose a establecer que existe una relación íntima entre los espectros infrarrojos y la composición química. Esta es la base de un principio fundamental que nos dice que todos los cuerpos de composición química análoga dan espectros vecinos y presentan analogía entre ellos.

Daremos cuenta primeramente de los resultados que se han obtenido con distintas especies minerales, y después, de los ensayos encomendados a la determinación de los minerales de la arcilla.

ESPECTROS DE REFLEXIÓN

En general, los espectros de reflexión de sólidos ofrecen un interés directo para sacar conclusiones sobre la naturaleza y composición química de los cuerpos.

Los rayos infrarrojos que inciden sobre una sustancia son parcialmente reflejados según las mismas leyes que para la radiación visible. Cuando el poder reflector de las sustancias no presenta ya variaciones en el espectro visible, se observan en el infrarrojo variaciones considerables que dan a estos espectros de reflexión un interés particular.

De un modo general las sustancias sólidas, principalmente cristalinas, presentan uno o varios máximos en su poder reflector para el infrarrojo. En líneas generales puede decirse que a medida que se avanza en el infrarrojo, hay un aumento progresivo en la reflexión, seguidamente un máximo con una disminución brusca y después más lenta, aproximándose asintóticamente a un valor límite. Cuando se trata de grandes longitudes de onda aparecen otros máximos separados de profundos mínimos.

Sales minerales.—En las sales minerales tiene el radical ácido una marcada influencia. Así, por ejemplo, todos los sulfatos poseen máximos de reflexión en las 9 y 16 μ . Los nitratos, en cambio, los presentan en las 7, 15 y 16 μ . Los halógenos poseen sus máximos en las grandes longitudes de onda. A pesar de las débiles variaciones posibles de estos máximos, pueden ser utilizados con fines analíticos de gran interés.

En el análisis por medio de estos espectros pueden también ser utilizadas las radiaciones polarizadas. Los carbonatos presentan má-

ximos de reflexión hacia las $6,5 \mu$, $11,5 \mu$, y 14μ . En luz polarizada se observa que en los cristales uniaxiales negativos las vibraciones $6,5 \mu$ y 14μ pertenecen al rayo ordinario, y la vibración $11,5 \mu$, al extraordinario.

Los sulfatos nos proporcionan un buen ejemplo de posibilidades analíticas por espectros de reflexión infrarrojos. Todos ellos muestran simples o dobles, uniaxiales o biaxiales, dos máximos de reflexión en las 9 y 16μ . La figura 1 nos muestra estos máximos para algunos sulfatos.

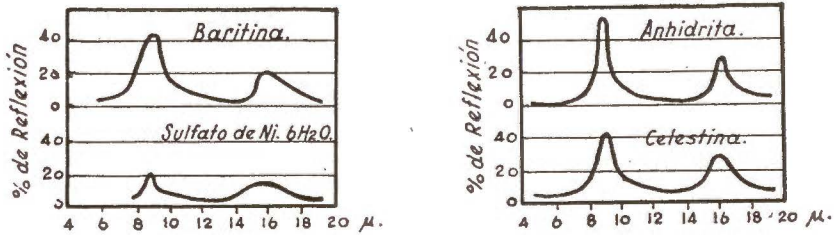


FIG. 1.
Reflexión de sulfatos.

Estos máximos se desdoblán para los cristales uniaxiales en otros dos, correspondientes a la vibración ordinaria y a la extraordinaria. En la figura 2 tenemos un ejemplo de desdoblamiento de estos máximos.

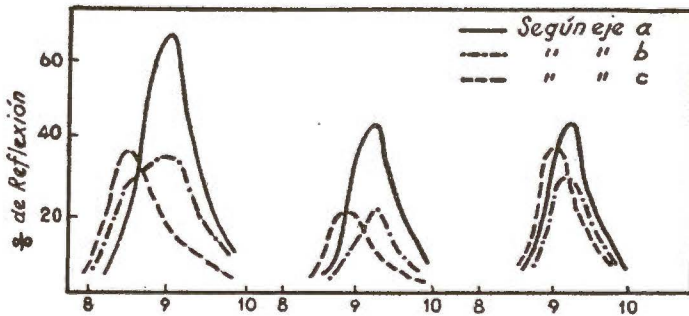


FIG. 2.
Desdoblamiento del máximo 9μ para algunos sulfatos
(Schaefer y Schubert).

ximos. También en espectro lejano ha encontrado Rubens máximos importantes de reflexión que difieren según la dirección de vibración. Un ejemplo de ello nos lo presenta la figura 3 en la Baritina y

Celestina. Los poderes reflectores de ambos minerales en las grandes longitudes de onda son importantes, lo cual es común a muchos sulfatos simples; sin embargo, hay que señalar que los sulfatos dobles, como los alumbres, no presentan más que un débil máximo de reflexión en las 30μ y otro hacia las 50 y 60μ ; pero estos máximos no exceden del 20 por 100.

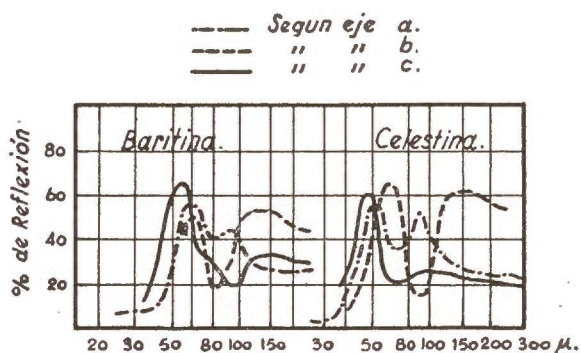


FIG. 3.

Reflexión de la Baritina y Celestina en las grandes longitudes de ondas.

Los silicatos tienen una larga zona de reflexión selectiva entre las 9μ y 11μ . La figura 4.^a nos muestra una reflexión de silicatos en

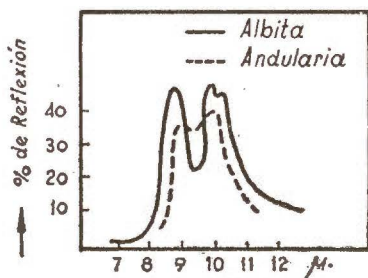


FIG. 4.

Reflexión de silicatos.

dichas longitudes de onda. El vidrio muestra un máximo de reflexión perteneciente a los silicatos en la 9.2 y 9.3μ . También ha sido hecho un estudio de 23 vidrios, entre las 2 y 26μ , por Matosi (11); los espectros de vidrio silicatado presentan dos bandas, en las 9μ y hacia las $22-23 \mu$. Estas bandas están en relación con el grupo tetraé-

drico de átomos SiO_2 del vidrio. La mescovita nos produce rayos residuales en las $9'2 \mu$, y de las 18,4 a $21'2 \mu$.

La biotita nos produce máximos en las $9'3$, $9'6$ y $9'85 \mu$.

El cuarzo hialino presenta los máximos en las $8'35$, $8'50$, $9'05$, 21 y 26μ . El cuarzo amorfo da, por el contrario, un espectro simple y su poder reflector es más débil.

En los cristales pueden hacerse interesantes estudios ópticos en el infrarrojo. Puede señalarse, por ejemplo, el método que utiliza Baylly, el cual emplea la reflexión del rayo 8500 polarizado y modulado para el estudio de minerales opacos. También debemos citar la excepcional birefringencia del yeso en el infrarrojo (8).

Poder reflectante para un conjunto de radiaciones.—Es interesante en algunos casos conocer el poder reflectante para un conjunto de radiaciones. Así como en la práctica de la iluminación se determina el poder reflector para el conjunto de la luz visible sin detallar el espectro, en radiaciones infrarrojas es importante el poder reflectante para el conjunto de rayos emitidos por determinadas lámparas.

Se ha estudiado, por ejemplo, el poder reflexivo para el conjunto de radiaciones de la lámpara Mazda infrarroja de secado de 250 W . Se ha usado el montaje de la figura 5 con un ángulo de incidencia

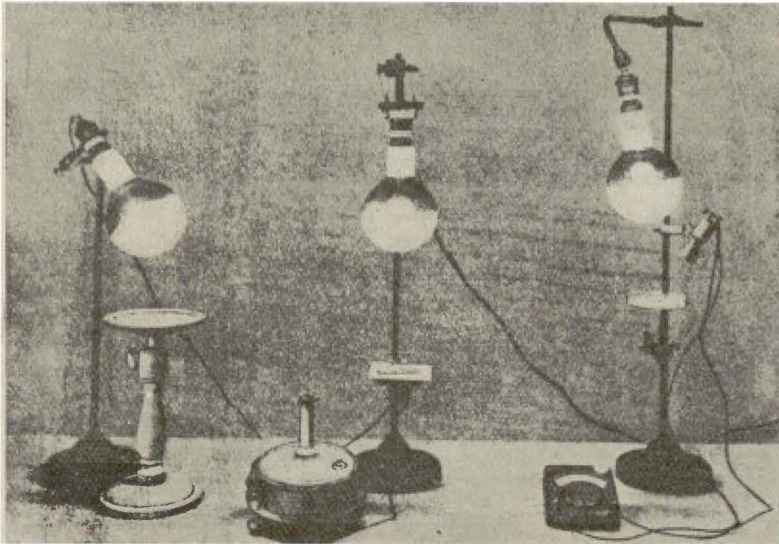


FIG. 5.

constante y tan pequeño como sea posible (3). Este método, aunque sólo aproximado, es de gran interés para muchos casos prácticos y es más fácil de obtener en la industria que los métodos científicos rigurosos. Según el método propuesto, la distancia de la lámpara y de la pila a la superficie de ensayo han sido determinadas de una vez para siempre, para sustancias diversas de estructura idéntica y de reflexión conocida, por los trabajos de otros autores (especialmente Coblentz).

Las reflectividades así obtenidas dependen del estado de la superficie, de la estructura cristalina, etc., y por tanto, los valores obtenidos son valores medios.

Damos a continuación una tabla con dichos valores para diversos materiales, en la cual R representa el tanto por ciento de reflexión del flujo total, y R' el tanto por ciento de reflexión de la parte infrarroja sola filtrada con un vidrio, no dejando pasar más que los rayos de longitud de onda superior a 8000 Å. La reflexión viene expresada para el material seco.

	R por 100 total	R' por 100 infrarroja sola
Mica en capa gruesa.....	28,5	30
Mica en polvo aglomerada al silicato.....	15 — 20	20 — 30
Alúmina.....	84	88
Silice precipitada pura.....	67 — 80	70 — 88
Silice granulada.....	52	60
Dolomia activada.....	72	83
Magnesia.....	68 — 70	68 — 72
Talco en polvo fino.....	76	76
Mica en polvo fino.....	66	66
Amianto crisotilo de Canadá.....	36 — 40	40 — 44
Amianto crocidolítico (azul de Cap).....	38 — 40	40 — 44
Fluorina natural pulverizada.....	60 — 70	60 — 70
Magnesita pulverizada.....	70 — 80	70 — 80
Arena de Fontainebleau.....	40 — 62	66
Arena amarilla de Courbevoie.....	39	40
Bentonita americana amarillenta de Wyoming.....	60 — 63	70
Bentonita Clarsol.....	58 — 60	68 — 70
Bentonita italiana granulada G S.....	40	44
Bentonita italiana fina blanca.....	64	70
Bentonita «geolítica».....	68	79
Bentonita de Cadouin bruta.....	19	22
Bentonita de Cadouin seleccionada.....	25	28
Bentonita de la Bess'ede.....	16	18
Caolín lavado.....	71 — 72	70 — 74
Kieselguhr.....	76	83

Estos valores medios se modifican sensiblemente según el estado de la estructura cristalina, de la superficie y el estado hidrométrico.

Así, en la alúmina, cuyas formas puras cristalinas dan el 84 por 100 de reflexión, pueden variar aquéllos de esta forma:

Alúmina Norton 33 C-A-17.....	84,1
Alúmina Norton 38-500.....	71,5
Alúmina fina Ugina.....	72,0
Alúmina activada granulada...	59,5
Alúmina hidratada pura precipitada...	64,9

Estos resultados se refieren a productos secos. Se comprueba que polvos minerales mojados tienen un poder reflectante en el infrarrojo próximo y de secado marcadamente disminuído. El poder decrece con el contenido en agua, al principio muy de prisa y después con lentitud progresiva, tendiendo a un valor asintótico que se puede considerar como el que corresponde al poder reflector de un lodo líquido o barro del polvo considerado. Cuando el exceso de agua es muy grande, las medidas no tienen sentido porque se hacen sobre una capa líquida más o menos separada de la fase sólida. La figura 6 da algún ejemplo del fenómeno.

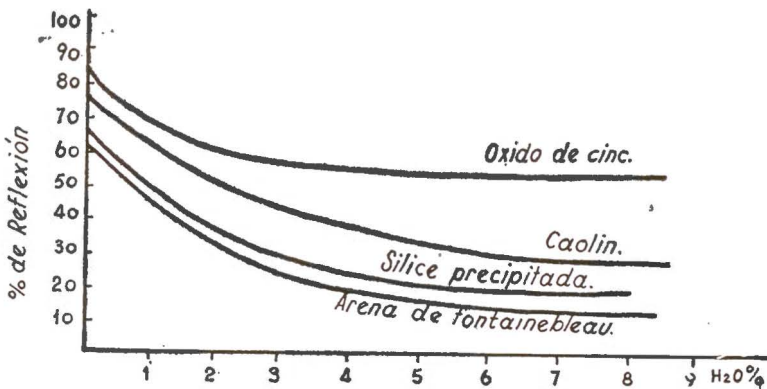


FIG. 6.

Si el agua se sustituye por un líquido cualquiera, la influencia de la fase líquida siempre es marcada, variando, según la naturaleza del líquido. Para una cantidad igual de líquido incluido, la disminución del poder reflector es tanto mayor cuanto mejor moja el líquido al sólido. En los estudios de reflectividad de los sólidos en el infrarrojo, habrá, pues, que tener siempre en cuenta la posibilidad de la presencia de pequeñas cantidades de líquido.

ESPECTROS DE ABSORCIÓN. TRANSMISIÓN

Cuando una sustancia es atravesada por una radiación infrarroja, la parte de flujo no reflejada o difundida por la superficie se transmite a la masa penetrando más o menos, según el poder de transmisión. La absorción es, pues, la inversa de la transmisión.

Ciertos grupos de minerales pueden ser estudiados analíticamente por su espectro de transmisión. En general, todas las sustancias sólidas presentan una absorción considerable aun bajo débiles espesores; cuando han rebasado algunas micras, la mayoría de las sustancias se hacen muy opacas y no es posible reconocerlas por transmisión; esta opacidad permite, por el contrario, obtener el espectro de absorción.

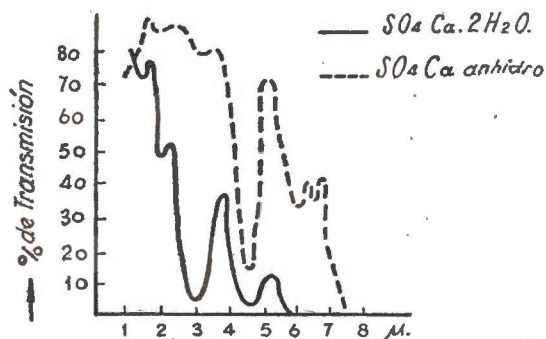


FIG. 7.
Transmisión de sulfatos.

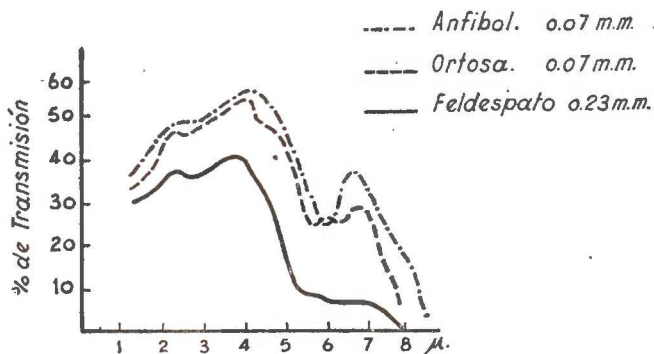


FIG. 8.
Transmisión de silicatos.

El estudio de los sulfatos por transmisión es interesante, porque ha permitido obtener una nueva vibración propia hacia las $4'5 \mu$ que no aparece en el espectro de reflexión. En la figura 7 tenemos un ejemplo en el yeso. En ella puede observarse cómo se diferencian las dos bandas características del grupo SO_4 en las $4'5 \mu$, en el sulfato cálcico cristalizado y en el anhídrido a causa del agua incluida. Se puede así estudiar el efecto del agua de cristalización, que como se ve, para igualdad en el espesor de la sustancia conduce a una disminución en el poder de transmisión. Puede hacerse además la comparación entre el espectro de transmisión del yeso y del agua.

Los silicatos estudiados por numerosos autores, especialmente por Coblenz, presentan bandas netas en las $2,87$, $4,7$, $5,7$ y $6,28 \mu$, para los silicatos anhidros. Para los silicatos hidratados los espectros son más complejos, llevando la banda característica del agua al lado de las anteriores. En la fig. 8 tenemos un ejemplo de transmisión de algunos silicatos con indicación de los espesores empleados.

Especialmente interesante es el grupo de las micas. Su laminado permite obtener fácilmente laminillas delgadas para la construcción de pantallas. En los límites de 1 a 2μ es interesante el empleo de la moscovita; más allá de este límite hay que tener en cuenta numerosas bandas de absorción. En la fig. 9 tenemos el espectro de trans-

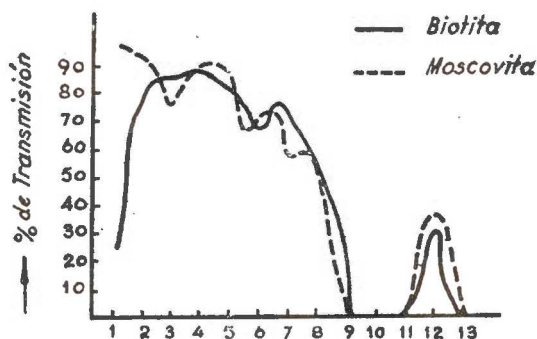


FIG. 9.
Transmisión de micas.

misión de dos micas. Como puede verse, la biotita transmite mal el espectro cercano infrarrojo, lo mismo que el visible, pero más allá es aproximadamente tan transparente como la moscovita.

TRANSMISIÓN DE MINERALES EN SUSPENSIÓN

Ultimamente se han estudiado los espectros infrarrojos de minerales en suspensión, o sea un sólido en un soporte líquido apropiado. La influencia del estado coloidal juega aquí un papel importante. Se han examinado, por ejemplo, suspensiones de forma pseudo-coloidal de bentonita en concentraciones crecientes, desde 0 hasta 2,5 por 100. El poder de transmisión ha disminuído desde 100 hasta un 2 por 100. Se ha puesto también aquí de manifiesto la influencia considerable que tiene el movimiento browniano en la transmisión por el infrarrojo, influencia que sólo puede ser explicada por el considerable efecto de difusión, más importante aún que el efecto Tyndall en la luz visible (4).

ABSORCION POR MINERALES SILICEOS

Son escasas las publicaciones sobre medidas hechas con minerales pulverizados; sin embargo, estas medidas son esenciales para compararlas con los estudios que se hagan sobre arcillas, las cuales forzosamente han de ser empleadas en forma pulverulenta. Por eso, antes de proceder a las medidas sobre minerales arcillosos se ha medido la absorción en el infrarrojo de varios minerales silíceos en forma pulverulenta. Además, muy pronto se echó de ver la necesidad de información acerca de las características de la absorción infrarroja por las capas de la red cristalina de los minerales arcillosos (tetraedros de sílice, octaedros de alúmina o de magnesio, agua y grupos OH⁻). La absorción del agua y grupos OH⁻ ha sido estudiada extensamente por químicos orgánicos; en cambio, son muy pocas las publicaciones existentes sobre medidas de absorción al infrarrojo por el cuarzo, brucita, gibbsita y otros minerales análogos (2).

En consecuencia, Keller y Pickett (9), el primero profesor de Geología de la Universidad de Missouri, y el segundo de Química agrícola y encargado del laboratorio espectrográfico de la misma Universidad, han estudiado recientemente la absorción de radiaciones infrarrojas en la zona de 2 a 15 μ por minerales silíceos pulverizados, de cuyo trabajo damos cuenta a continuación.

Dichos investigadores emplearon un espectrómetro infrarrojo

Beckman, modelo I-R-2. En este aparato, la radiación infrarroja procedente de un rico manantial se dispersa por medio de un prisma de sal gema, produciendo un espectro de bandas de longitud de onda relativamente limitada, las cuales se seleccionan y transmiten hasta un par termoelectrónico sensible.

La intensidad de la radiación transmitida puede medirse en la misma cámara de absorción, proporcionándonos así el tanto por ciento de transmisión. La elevada sensibilidad del aparato se consigue con una amplificación electrónica apropiada.

En este trabajo se emplearon de 5 a 10 gramos de mineral finamente pulverizado, los cuales se dispersaron en dos gotas de «Nujol» (aceite mineral medicinal, citado anteriormente), con lo que se llena la cámara o célula de absorción. Esta célula está formada por placas o láminas de cloruro sódico separadas por un marco de metal.

Se ha utilizado como medio de dispersión el «nujol», por su viscosidad satisfactoria, porque su índice de refracción disminuye la reflexión de las partículas minerales en suspensión y porque su espectro de absorción propio es relativamente sencillo. (Hay que hacer observar que los índices de refracción del «nujol» y el mineral disperso pueden ser radicalmente diferentes en el infrarrojo, aunque no lo sean en el visible.)

Respecto al empleo del «nujol» como medio de dispersión, algunos autores han sugerido que sería preferible utilizar una sustancia pura simple, la cual siempre sería purificable químicamente, y además exactamente reproducible, lo que no ocurre con el «nujol», que es una mezcla compleja. Aunque teóricamente esto es correcto, en la práctica no se conoce ningún líquido puro que tenga un espectro de absorción sencillo y que además posea las otras propiedades necesarias para el trabajo en el infrarrojo. En el «nujol», puesto que es una mezcla, aparecen muchos pequeños picos de absorción debido a los constituyentes individuales, lo que da a la curva un aspecto su-

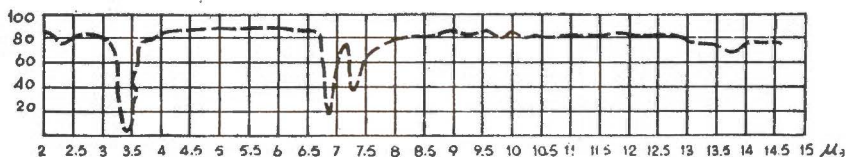


FIG. 10.

Espectrograma infrarrojo de nujol.

ficientemente llano para que la absorción debida al mineral suspendido en su interior se ponga de manifiesto.

En esta determinación se emplean aproximadamente cuatro horas para hacer una medida y trazar el gráfico correspondiente.

Resultados experimentales

En la fig. 10 aparece un gráfico con el espectro de absorción del «nujol» sólo en la cámara de experimentación. En la abscisa inferior se encuentran longitudes de onda de la radiación en micras de 2 a 15 μ , en intervalos de 0,5 μ . En las ordenadas tenemos el tanto por ciento de la transmisión de la radiación. Como puede verse, el líquido «nujol» es relativamente transparente a la mayor parte de las radiaciones infrarrojas y transmite del 80 al 90 por 100 en casi todo el espectro. Una pequeña absorción tiene lugar entre las 2,3 y 2,4 μ , y casi una absorción completa (opacidad) en una banda de aproximadamente 3,43 μ de longitud de onda. Una absorción menor tiene lugar en las 3,6 a 3,72 μ , y otra más pronunciada en 6,86 a 7,28 μ . Existen además numerosas y pequeñas absorciones que se extienden hacia las 11 μ de longitud de onda, y otros picos ya más prominentes en las 13,86 μ .

Este fondo de absorción se presentará inevitablemente en todas las medidas de minerales sumergidos en el líquido «nujol». En el gráfico de un mineral puede considerársele como el substrato del mismo en sus características de absorción.

A continuación damos cuenta de los resultados experimentales obtenidos con algunos minerales suspendidos en «nujol». Se ha estudiado la absorción al infrarrojo de distintos minerales silíceos pulverizados, con objeto de comparar sus características de absorción.

Cuarzo.—En la fig. 11 tenemos el espectro de absorción de distintas variedades de cuarzo, las cuales han sido finamente pulverizadas y suspendidas en «nujol». La muestra 86 corresponde a un cristal claro del Brasil. Omitiendo los picos de absorción debidos al «nujol», puede observarse que este polvo de cuarzo absorbe radiaciones infrarrojas en 5,0 y 5,3 μ , y con menor intensidad en 5,93 a 6,21 μ . Desde 4,5 hasta 6,5 μ puede observarse un incremento de absorción. A partir de la longitud de onda en que el «nujol» absorbe 7,9 μ , el

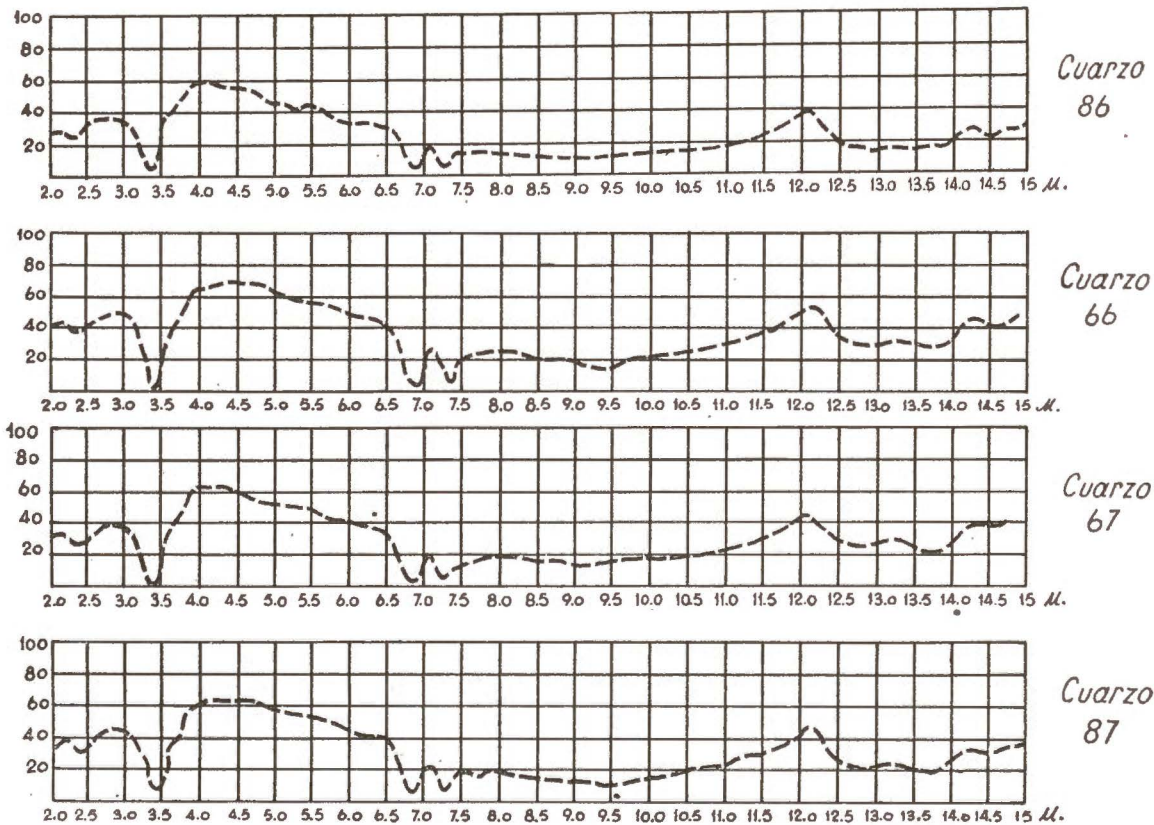


FIG. 11.
Espectrogramas de distintas variedades de cuarzo.

polvo de cuarzo absorbe uniformemente hasta aproximadamente $9,9 \mu$, donde comienza un gradual descenso en la absorción que culmina en un pico de alta transmisión aproximadamente a $12,08 \mu$. Este pico de transmisión—medida de carácter negativo—tiene algún valor secundario cuando se reconoce alguna curva de cuarzo. Otras absorciones tienen lugar aproximadamente en las $12,54$ y $12,9 \mu$, y más intensamente a $14,46 \mu$. Esta banda de absorción a $14,46 \mu$ se manifiesta como altamente característica de las estructuras parecidas a la del cuarzo. En ausencia de la α -cristobalita y de sílice fundida (cuya discusión se hará más adelante), indica que la absorción es una función de la estructura del cristal del tipo de cuarzo.

La muestra 66 es cuarzo pulverizado procedente de granito de grano grueso de Missouri; el gráfico es parecido al núm. 86, pero presenta además una absorción ligera en las $4,64 \mu$.

El núm. 67 es un cuarzo metamórfico de la cuarcita de Baraboco, y su gráfico es estrechamente paralelo con el del cuarzo del Brasil. También el cuarzo rosa familiar de Custer, Sur de Dakota núm. 87, muestra una absorción parecida a las observadas anteriormente.

Cristobalita.—La cristobalita preparada artificialmente, núm. 52, cuyo espectrograma aparece en la fig. 12, se desvía notablemente del cuarzo en su espectro de absorción. En general, la cristobalita carece del incremento de absorción en la zona de 4 a $6,5 \mu$, y lo más característico es que carece de los picos de absorción que posee el cuarzo en las $12,94$, $12,9$ y $14,46 \mu$.

Fué estudiada también la absorción por el ópalo hialino y la sílice fundida, encontrándose una gran semejanza en ambos espectros. La estructura semejante de ambos compuestos explica sus absorciones similares.

La *calcedonia* muestra un espectro de absorción análogo al del cuarzo, con la curva un poco más suavizada que en aquel mineral.

De las diferencias y analogías encontradas en la absorción infrarroja por diferentes minerales silíceos se deduce, pues, que la absorción, más que característica de la molécula del silicato, es función de la estructura del cristal.

Se ha estudiado también la influencia del tamaño de las partículas dispersas, encontrándose que aquél afecta en la absorción infrarroja

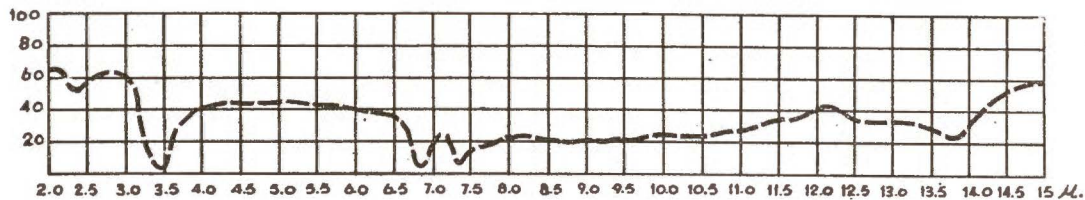
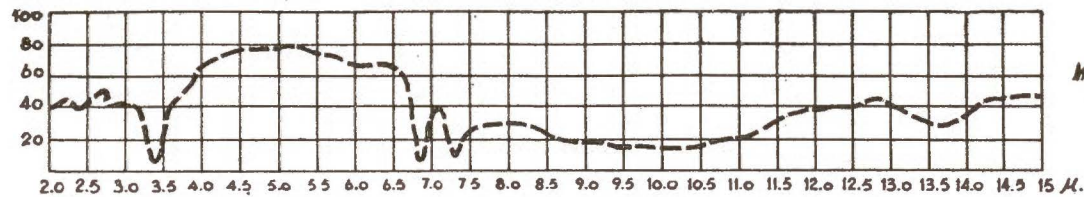
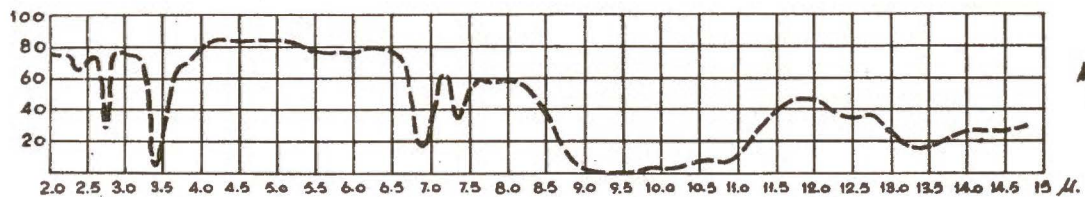


FIG. 12.
Cristobalita.



Moscovita
30



Moscovita
30 N.

FIG. 13.
Absorción de moscovita en láminas (30 N) y en polvo (30).

de una manera gradual, pero sin hacer variar la especie del espectrograma.

Por último, como las absorciones al infrarrojo por minerales se hacen generalmente empleando sólidos de una sola pieza, en forma de placas o rodajas, y las arcillas siempre han de ser empleadas en forma pulverulenta, se ha hecho un estudio comparativo entre los espectrogramas obtenidos con un mismo mineral en dos formas distintas: placa y polvo. Se ha encontrado que los gráficos obtenidos presentan, además de absorciones comunes, detalles distintos, según se trate de polvo o de láminas. En la fig. 13 tenemos los gráficos obtenidos con láminas de moscovita (30 N), y polvo del mismo mineral (30), ambos sumergidos en «nujol». La absorción, elevada en $2,72 \mu$ a $2,74 \mu$, es debida al grupo OH no ligado. La fuerte absorción en la región, de 9 a 11μ y de $12,48$ a $13,3 \mu$ en la lámina de mica, está suavizada en el caso el polvo. Los detalles más pronunciados de absorción que se observan en las placas de minerales aislados, en contraste con el polvo, no se sabe si son debidas primariamente a diferencias físicas en el tamaño, a orientación de la lámina, o a orientación irregular del polvo. De todos modos, la pulverización y propiedades cristalográficas del cristal han de jugar algún papel en la absorción. De las diferencias encontradas en ambas formas, se llega, pues, a la conclusión de que las características de absorción encontradas en una forma no pueden servir para predecir las de la otra.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL
Sección de Química Física de Madrid

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BARNES, R. 1944. Infrared spectroscopy. Industrial applications and bibliography, Reinhold Pub. Co.
- (2) DALY y SUTHERLAND. 1947. *Proc. Phys. Soc.* 59: 77.
- (3) DERIBÈRE, M. 1943. Medidas de reflexión y de transmisión en el infrarrojo. *Mesures*, LXXVII: 99.
- (4) ———. 1943. *C. R. Ac. Sciences*. CCXV: 210.
- (5) EARLE, K. 1949. Conferencias en el Inst. «Daza de Valdés», de Optica, del C. S. de I. C.
- (6) GREBE, L. *Spektroskopie*: 106.
- (7) GOLAY. 1947. *Rev. Sci. Inst.* 18: 357.
- (8) JAFRAY, J. 1943. Sobre la birrefringencia del yeso y la baritina en el rojo e infrarrojo. *C. R. Ac. Sciences*. CCXVI: 409.

- (9) KELLER, W. D. y PICKETT, E. E. 1949. Absorption of infrared radiation by Powdered silica minerals. *Am. Min.* 34: 856-868.
- (10) LAMBERT, P. y LECOMTE, J. 1936. Description d'un spectromètre enregistreur a réseau; son emploi pour la détermination des spectres d'absorption de dérivés benzeniques dans la région de 3000 cm^{-1} . *C. R. Acad. Sciences.* CCII: 164.
- (11) MATOSI y BLUSCHKE. 1938. *Zeits. Physik.* CVIII: 5.
- (12) RUBENS, H. 1905. La radiación de la lámpara Auer. *Ann. Phys.* XVIII: 725.

VIABILIDAD DE LOS ESPOROS DE *B. ANTHRACIS* EN SUELOS BAJO DISTINTAS CONDICIONES

por

GASPAR GONZALEZ Y GONZALEZ (*)

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se exponen los resultados previos obtenidos en el primero de una serie de experimentos destinados a dilucidar la influencia que ejerce el suelo en la aparición y desarrollo de ciertas enfermedades infecciosas.

Es bien cierto que actualmente ha alcanzado un extraordinario auge el estudio de un grupo de enfermedades del ganado que se presentan a consecuencia de deficiencias y excesos minerales en la dieta, derivándose de ello el que los investigadores hayan fijado preferentemente su atención en el suelo como causa prima en la aparición de estos trastornos. La constitución química del suelo, la proporción de los denominados elementos mayores (Ca, P, Mg) y de los microelementos, elementos menores, elementos vestigiales u oligoelementos (Cu, Mn, Co, Ni, Mb, etc.) y las relaciones que entre ellos se establecen, constituyen hoy día un ancho campo abierto a la investigación. En cambio, no es menos cierto que no puede decirse lo mismo en lo que se refiere a la patología infecciosa.

En general, la mayoría de los investigadores han mostrado poca preocupación por todo aquello que no fuera el germen mismo o el

(*) He de expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Lorenzo Vilas López, por sus consejos y asistencia durante la realización del presente trabajo, y al Dr. D. Fernando Guijo Sendrós, por haberme suministrado la cepa de *B. anthracis* con que se realizó el experimento.

organismo enfermo. Los bacteriólogos, por una parte, centran su atención en el germen, y así la estructura, fisiologismo, composición química, resistencia y otros muchos aspectos de aquél están siendo de continuo objeto de sistemáticos y cuidadosos estudios que puedan facilitar el ataque del agente morbosos, dado su mejor conocimiento. De otra parte, los fisiopatólogos, se fijan en el organismo enfermo, en las reacciones de éste frente al ataque del agente morbosos, con el fin de perfeccionar al máximo la resistencia de aquél.

No hay duda que estas dos direcciones son totalmente correctas; pero hay algo más. ¿Qué pasa con el germen patógeno fuera del organismo enfermo? He aquí una pregunta que lleva a multitud de consideraciones, algunas de las cuales en la actualidad no pueden ser contestadas.

Unas veces el paso del agente patógeno se realiza directamente, por contagio directo; pero otras, la enfermedad aparece en determinadas zonas, sin que pueda achacarse este brote a una transmisión directa desde un organismo enfermo. Entonces, el germen ha tenido que estar almacenado en lugares donde sus futuras condiciones de viabilidad no estuviesen menoscabadas, e incluso conservando su virulencia en ciertos casos.

En relación con esto sabemos que existen gérmenes patógenos que pueden vivir y habitualmente se encuentran en el organismo, sin que éste manifieste síntomas de enfermedad; pero esta explicación no puede ser aceptada para grupos de microorganismos que tienen una extrema virulencia. Este es el caso, por ejemplo, de alguna infección producida por anaerobios. Cabe, por lo tanto, pensar que el lugar donde estos agentes se conservan sin detrimento de sus propiedades patógenas sea el suelo, y cabe pensar también que el sistema heterogéneo polidisperso que constituye el suelo, condicione, por medio de alguna de sus variables, la supervivencia, desarrollo y virulencia de estos gérmenes.

Los microorganismos, como elementos vivos que son, no pueden escapar a la influencia más o menos activa del medio. Esto quiere decir que tienen también su «ecología», como los seres superiores, y precisamente en los estudios de ecología de los gérmenes puede hallarse la clave de muchos fenómenos biológicos que en la actualidad no tienen una explicación plausible.

La actuación de factores cósmicos, telúricos y atmosféricos, probablemente pueda ayudar a explicar la aparición de brotes enzoóticos

o endémicos de contagio, la extensión, marcha y desaparición de epidemias y epizootias, las anomalías que se encuentran en el transcurso de ellas, y otros muchos aspectos.

Por lo que se refiere al suelo, la influencia de éste en la patología infecciosa animal ya fué hecha notar por Pasteur en sus investigaciones en torno a los por él denominados «campos malditos».

Antes, aún, de Pasteur, ya se concedió al suelo gran importancia en el desarrollo de enfermedades; conocida es a este respecto la controversia que sobre el cólera sostuvieron Pettenkofer y Koch, en el año 1853. Para Pettenkofer, todavía después del descubrimiento por R. Koch, en 1883, del agente productor del cólera, todo el valor lo seguían teniendo los factores telúricos.

En la actualidad, es muy común encontrar en los manuales de Patología y Microbiología, frecuentes alusiones al carácter telúrico de ciertas enfermedades. Así se cita el efecto de la temperatura del suelo sobre las diarreas estivales Ballard (1889). Como enfermedades telúricas se consideran, por ejemplo, el tétanos, el carbúnculo y otras infecciones producidas por gérmenes esporulados, y como telúrica típica producida por un germen no esporulado, la roseola o mal rojo del cerdo (1).

A esta afirmación del carácter telúrico de la infección va unida muchas veces la de establecer nexos de causalidad con determinados valores de alguna de las variables del suelo, cierto grado de humedad, temperatura, composición química, formación geológica y reacción (pH) principalmente, sin que en apoyo de esta dependencia se citen datos experimentales suficientes.

Esta ausencia casi total de referencias experimentales nos hizo pensar que a la afirmación de aquellas influencias edáficas, tal vez se habría llegado simplemente por inducción, por el análisis de estadísticas más o menos perfectas que permitieron establecer una relación de causa a efecto plausible a primera vista. La búsqueda bibliográfica nos confirmó en esta sospecha.

De todas las enfermedades, en las que el suelo parece ejercer un papel de cierta importancia, y a las que por eso se les ha achacado con insistencia un carácter telúrico, dos llamaron en primer lugar

(1) En general, las enfermedades así denominadas inciden con mucha más frecuencia sobre los animales, que sobre el hombre, consecuencia lógica de la dependencia más directa y contacto más inmediato que aquéllos tienen con el suelo.

nuestra atención: el carbunco bacteridiano, también llamado antrax o simplemente carbunco (la forma cutánea), y la roseola o mal rojo del cerdo, producidas, respectivamente, por el *B. anthracis* y el *B. Erysipelothrix rhusiopathie*.

En lo que se refiere al primero de dichos gérmenes, objeto de nuestro trabajo, son bien conocidas las investigaciones de Pasteur en torno a los llamados «campos malditos», lugares donde el carbunco adquiere caracteres enzoóticos. Para Pasteur, la permanencia de los esporos en el suelo, procedentes de cadáveres o restos animales y su desplazamiento por los vermes de la tierra, sería la principal causa de la incidencia de la enfermedad en estas zonas.

El hecho de que la enfermedad se da con elevada constancia en las regiones pantanosas de poca altura, con terrenos sueltos y húmedos y en los meses cálidos, permitió sentar la conclusión de que dichas condiciones del suelo favorecen la esporulación y, por ende, la persistencia de la virulencia del germen. Esta afirmación se encuentra en la mayoría de los autores que se ocupan de esta enfermedad. Únicamente, Mc Fadyean, basándose en estadísticas británicas que dan un mayor porcentaje de casos en invierno, durante el cual el ganado está en estabulación mayor tiempo, niega esta influencia telúrica, afirmando que el suelo representa un papel poco importante en la propagación del carbunco en Inglaterra, aunque esto podría ser debido a que durante el invierno, los animales consumen una mayor cantidad de alimentos importados de zonas infectadas.

El problema ha sido abordado experimentalmente por dos autores: Pokschichewsky y Followin, en 1933. Estos autores realizaron sus estudios en el campo obteniendo que en las localidades infectadas y con terreno turboso y húmedo la infección se manifiesta si hay un grado de humedad en el terreno no inferior al 80 por 100 y una temperatura global mínima en la superficie del terreno entre 445 y 598 grados. Los límites de tolerancia para las diversas reacciones del terreno se presentaron muy amplias, lo que demuestra, según ellos, la escasa sensibilidad del bacilo carbuncoso con respecto a la acidez o alcalinidad del suelo.

A nuestro modo de ver, las deducciones de estos dos autores no son correctas, por lo que se refiere a la influencia directa de cada una de las tres variables objeto de nuestro estudio: humedad, temperatura y reacción, dado que éstas no fueron previamente individualizadas y porque no se tuvo en cuenta la microflora y microfauna habi-

tuales del suelo, las cuales, condicionadas a su vez por aquellas variables, pueden dar lugar a fenómenos de antagonismo biológico que pueden conducir a interpretar como acción directa lo que es más bien un efecto indirecto sobre los esporos de *B. anthracis*.

Más recientemente (1942), M. C. Minett y M. R. Dhanda, emprendieron una serie de investigaciones con el fin de esclarecer la cuestión de la vida saprofítica del *B. anthracis* y *C. chauvoei*. De sus experimentos, obtienen las siguientes conclusiones: la bacteridia carbuncosa es capaz de desarrollarse en la tierra estéril y húmeda a la temperatura de 25-30° C. Una cantidad de agua de 20 por 100 es favorable al desarrollo, pero varía con la calidad de la tierra, debiendo ser más grande cuanto más fina es la textura del suelo. La multiplicación cesa alrededor de la segunda semana, en cuyo momento comienza la esporulación. El germen se desenvuelve igualmente en suelo conteniendo abonos diversos, siempre y cuando que la tierra sea estéril. Por el contrario, no constataron ningún desarrollo en la tierra no esterilizada (enriquecida o no con abonos), o con una fina película de agua cubriendo la superficie. Concluyen que el *B. anthracis* es un parásito obligado, y que en el suelo no puede llevar una vida saprofita, donde, por lo demás, está expuesto a sufrir la acción antagonista de otros microorganismos.

Dado que son realmente las formas esporuladas las responsables de la mayor parte de las infecciones, nosotros tratamos de comprobar la influencia de algunas variables del suelo en la viabilidad del esporo del carbunco, para deducir las oportunas consecuencias epidemiológicas y epizootológicas.

De las variables del suelo cuya influencia sobre la microflora patógena está más generalmente admitida, elegimos en un principio tres: humedad, temperatura y reacción, utilizando tres valores de cada una: dos extremos y uno medio.

Reacción.—Pensamos utilizar un solo suelo para preparar todas las series, pero como sospechamos *a priori*, ello no fué posible, dado el poder amortiguador de los suelos que tiende a estabilizar el pH. En vista de ello, optamos por recurrir a la colección de suelos del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL (2), y allí elegimos

(2) Al utilizar estos distintos perfiles, no olvidamos que hacíamos intervenir otras variables, como la composición y estructura, circunstancia ésta que ha de ser tenida en cuenta al interpretar los resultados.

una serie, teniendo en cuenta distintos valores de pH, desde acidez muy acentuada (pH 5), hasta el lado muy alcalino (pH 8), y procurando siempre tomar horizontes muy superiores, A.

Para la comprobación de la serie de acidez, utilizamos el electrodo de hidrógeno, cuyas ventajas sobre el de quinhidrona, por lo que se refiere a las determinaciones en suelos, han sido hechas resaltar por diversos autores.

Por fin, se eligieron horizontes A de tres suelos que llamamos *a*, *b* y *c*, con un pH, respectivamente, de 5,1, 7,2 y 8,3.

El suelo *a* corresponde a una región húmeda (Santander), con cerca de un 4 por 100 de materia orgánica, una pequeña cantidad de carbonatos, 6,75 por 100, y una alta proporción de materiales finos (suelo muy desarrollado). Los suelos *b* y *c*, de Guadalajara y, por lo tanto, de una zona seca, dieron una proporción más baja de materiales finos, aunque *b* era más desarrollado que *c*, y éste, por el contrario, dió una proporción más elevada de carbonatos: 27,85 por 100, contra 25,46 por 100 el anterior.

Humedad.—Por lo que se refiere a la humedad, análogamente, tuvimos en cuenta tres valores: sequedad, encharcamiento y humedad del campo. Como partíamos de suelos secos, bastó la adición de agua en exceso para obtener el encharcamiento.

La humedad de campo fué calculada para cada suelo de manera aproximada, siguiendo la técnica descrita por Weaver y Clements.

Temperatura.—Para la tercera variable, la temperatura, operamos con valores oscilantes alrededor de las medias estacionales de Madrid; éstas, según datos, en los últimos veinticinco años son, aproximadamente:

Media invernal.....	6° C
» estival.....	19,5° C
» otoño-primavera.....	12° C

La nevera, la estufa y el ambiente (marzo a octubre), nos suministraron, respectivamente, estas temperaturas.

TÉCNICA Y RESULTADOS

Se utilizaron 27 vasos de vidrio de 10 cm. de altura por 5 cm. de diámetro, con la superficie externa del tercio superior esmerilada, al objeto de ajustar con la superficie, también esmerilada, de la cáp-

sula de vidrio y asegurar así un cierre hermético que evitase las contaminaciones. Estos vasos se dispusieron en grupos de nueve en tres gradillas, y a continuación se procedió a agregarles el suelo de tal manera que en cada gradilla se llenaron tres vasos con cada uno de los tres suelos elegidos (variable reacción). Una vez colocada la tierra se procedió a su esterilización en horno Pasteur a 180° C.

La eficacia de la esterilización se comprobó mediante siembras en caldo ordinario y en agar.

La humedad se elevó hasta los valores elegidos con agua esterilizada, de tal suerte que cada uno de los grupos de tres vasos representando cada uno de los tres valores de la variable reacción en cada gradilla, estaba simultáneamente sometido a sequedad, humedad de campo y saturación.

Para la contaminación de los suelos se utilizó un cultivo de *B. anthracis* muy virulento, la cepa 515 de Laboratorios Reunidos de características muy fijas. Este germen dió un crecimiento muy uniforme en caldo, esporulando al mismo tiempo que crece y hasta el 95 por 100 de gérmenes como mínimo. El recuento a las veinticuatro horas de cultivo dió alrededor de 400.000 gérmenes por c. c. La dosis mínima mortal resultó un centigramo.

A partir de un cultivo en caldo Martín, mantenido durante veinticuatro horas a 36° C. se sembró un matraz con 150 c. c. de agua de peptona al 2 por 100 (3). A las veinticuatro horas de incubación en la estufa a 36° C. se separó una fracción de 10 c. c., y el resto se agregó a los vasos de tierra distribuyéndolo por la superficie de manera uniforme y a razón de 5 c. c. de cultivo a cada uno. Las gradillas se colocaron a continuación en las condiciones de temperatura acordadas.

Con los 10 c. c. separados se realizaron tinciones y determinación de dosis mínima mortal, utilizando cobayos de 350 grs. Se probó que en el agua de peptona el germen no había perdido ninguna de sus características y que mantenía plenamente su virulencia. La dosis mínima mortal fué igualmente de un centigramo.

A los cuarenta y dos días de verificada la contaminación se hizo la primera comprobación en los vasos de la gradilla sometida a con-

(3) Se utilizó peptona como medio de cultivo para evitar la adición al suelo de una proporción elevada de elementos extraños como hubiera ocurrido en el caso de emplear caldo ordinario.

diciones ambientales de temperatura. Otras dos comprobaciones de virulencia se realizaron en los vasos de las tres gradillas a los ciento ocho y a los doscientos diez días de realizadas las contaminaciones. A partir de los suelos se hicieron siembras en agua de peptona y en agar; después de veinticuatro horas en la estufa a 36 grados se inocularon subcutáneamente cobayas con la dosis mínima mortal previamente calculada, un centígramo de cultivo. Los cultivos en medio sólido sirvieron para comprobar las características del germen. Como consecuencia de la inoculación, un cierto número de cobayas murieron; en los cadáveres se comprobaron las lesiones y se hicieron frotis, extensiones y siembras en agua de peptona y agar.

Los resultados se muestran en la tabla adjunta. Con el signo + se representan todos aquellos casos en los que los cobayos murieron dentro de los tres días de la inoculación y se comprobó que la muerte se debía a infección carbuncosa.

La primera comprobación, realizada sólo en los vasos bajo condiciones ambientales, mostró que después de mes y medio de la contaminación de los suelos, el germen conservaba toda su virulencia, cualquiera que fuera su reacción y grado de humedad; en vista de estos resultados no se hizo ninguna comprobación en las otras dos gradillas. Las otras dos comprobaciones mostraron que en algunos vasos el germen había perdido virulencia, dado que la inoculación subcutánea de una dosis mínima normal al cobaya de 350 grs. dió resultado negativo.

TABLA (*)

	Sequedad			Humedad de campo			Encharcamiento		
	RESULTADOS DE LAS INOCULACIONES								
	1.ª	2.ª	3.ª	1.ª	2.ª	3.ª	1.ª	2.ª	3.ª
<i>GRADILLA A</i> (4°-8° C)									
Suelo <i>a</i> (pH = 1,5).....		—	—		—	—		—	—
» <i>b</i> (pH = 7,2).....		+	+		+	+		—	—
» <i>c</i> (pH = 8,3).....		+	+		+	+		—	—
<i>GRADILLA B</i> (temp. ambiente)									
Suelo <i>a</i>	+	—	—	+	—	—	+	—	—
» <i>b</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
» <i>c</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	—
<i>GRADILLA C</i> (12°-15° C)									
Suelo <i>a</i>		+	+		+	—		+	—
» <i>b</i>		+	+		+	+		+	+
» <i>c</i>		+	+		+	+		+	—

(*) 1.ª inoculación: después de cuarenta y dos días de infectado el suelo (sólo gradilla B).—2.ª inoculación: después de ciento ocho días de infectado el suelo (todas las gradillas).—3.ª inoculación: después de doscientos diez días de infectado el suelo (todas las gradillas).

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia de la temperatura, reacción y humedad del suelo sobre la resistencia de los esporos de *Bacillus anthracis* obteniéndose los siguientes resultados: el pH 5,1 resultó letal después de ciento ocho días en cualquier grado de humedad y a baja temperatura o condiciones ambientales; un grado de humedad del suelo muy elevado (saturación) es letal para el germen después de ciento ocho días a bajas temperaturas y después de doscientos diez días en las otras dos temperaturas estudiadas si la reacción no es neutra.

VIABILITY OF *B. ANTHRACIS* SPORES ACCORDING TO DIFFERENT CHARACTERISTICS OF THE SOIL

INTRODUCTION

In this paper we discuss the influence of three soil variables: humidity, temperature and reaction in the viability of the anthrax spores, using three values of each variable: two extreme and one average values.

Reaction.—We used three horizons A from three soils, which we called *a*, *b* and *c*. Their pH, employing the hydrogen electrode, were respectively 5.1, 7.2 and 8.3. Soil *a* belongs to a humid region (Santander) and had about 4 % organic matter, a small amount of carbonates 6.75 %, and a high proportion of fine materials (highly developed soil). Soils *b* and *c*, from Guadalajara, which lies in a dry region, had lower proportion of fine materials, *b* was more developed than *c*. In the latter, on the other hand, the proportion of carbonate was greater, 27.85 % against 25.46 % respectively.

Humidity.—The three values chosen were: dryness, water excess and field humidity. Sterile distilled water was used.

Temperature.—The average temperature of the season in Madrid and the environment conditions were chosen. In short:

Average temperature in Winter	6° C
» » Spring	13° C
Environment conditions	(from March to October)

TECHNIQUE AND RESULTS

27 flashes, 10 cm high and 5 cm diameter and emery polished glass stoppers were used to secure hermetical closure and to avoid contamination.

These flashes were distributed in three test-tube-stands, 9 in each: of the nine flashes always three of them contained the same soil type

(variable reaction). The soils were sterilized at 180° C. The humidity was raised to the chosen values in such a way that each of the three series in each stand was simultaneously submitted to dryness, field humidity and water excess.

The flasks were infected with *B. anthracis* culture of the strain 515 of the *Laboratorios Reunidos*. Parting from a culture in Martin broth of 24 hours, at 36° C. in a flask with 2 % peptone water.

After 24 hours a fraction of 10 c. c. was separated and the rest was distributed uniformly on the surface of the flasks filled with soil, 5 c. c. for each. The three stands were distributed in three temperature conditions.

The 10 c. c. fraction removed was used to check the characteristics of the germen, m. l. d. being also determined. This was 1 centigramme as subcutaneous inoculation to a guinea pig weghing 350 gr.

After 42 days the first virulency test in the flasks of the stand placed in normal temperature was carried out. The second virulency test took place after 108 days, for the three series and finally a third test after 210 days, also for the three series.

Two days after the first inoculation the Guinea pigs represented by sign + died. The first test showed that after one month and a half of the contamination of the tubes, the germ conserved all its virulency. In view of these results no test was made for the other two flasks. Later tests showed that in some flasks the germen had lost its virulency (sign —) as the subcutaneous inoculation of a M. L. D. to a Guinea pig weghing 350 gr. gave a negative result.

TABLE (*)

	Dryness			Field humidity			Water excess.		
	INOCULATION RESULT								
	1. ^a	2. ^a	3. ^a	1. ^a	2. ^a	3. ^a	1. ^a	2. ^a	3. ^a
<i>SERIES A (4°-8° C)</i>									
Soil <i>a</i> (5,1 pH).....		—	—		—	—		—	—
» <i>b</i> (7,2 pH).....		+	+		+	+		—	—
» <i>c</i> (8,3 pH).....		+	+		+	+		—	—
<i>SERIES B (environment temp)</i>									
Soil <i>a</i>	+	—	—	+	—	—	+	—	—
» <i>b</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
» <i>c</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	—
<i>SERIES C (12°-15° C)</i>									
Soil <i>a</i>		+	+		+	—		+	—
» <i>b</i>		+	+		+	+		+	+
» <i>c</i>		+	+		+	+		+	—

(*) 1st. inoculation.—After 42 days of soil contamination (only series B). 2nd. inoculation.—After 108 days of soil contamination (in the three series). 3rd. inoculation.—After 210 days of soil contamination (in the three series).

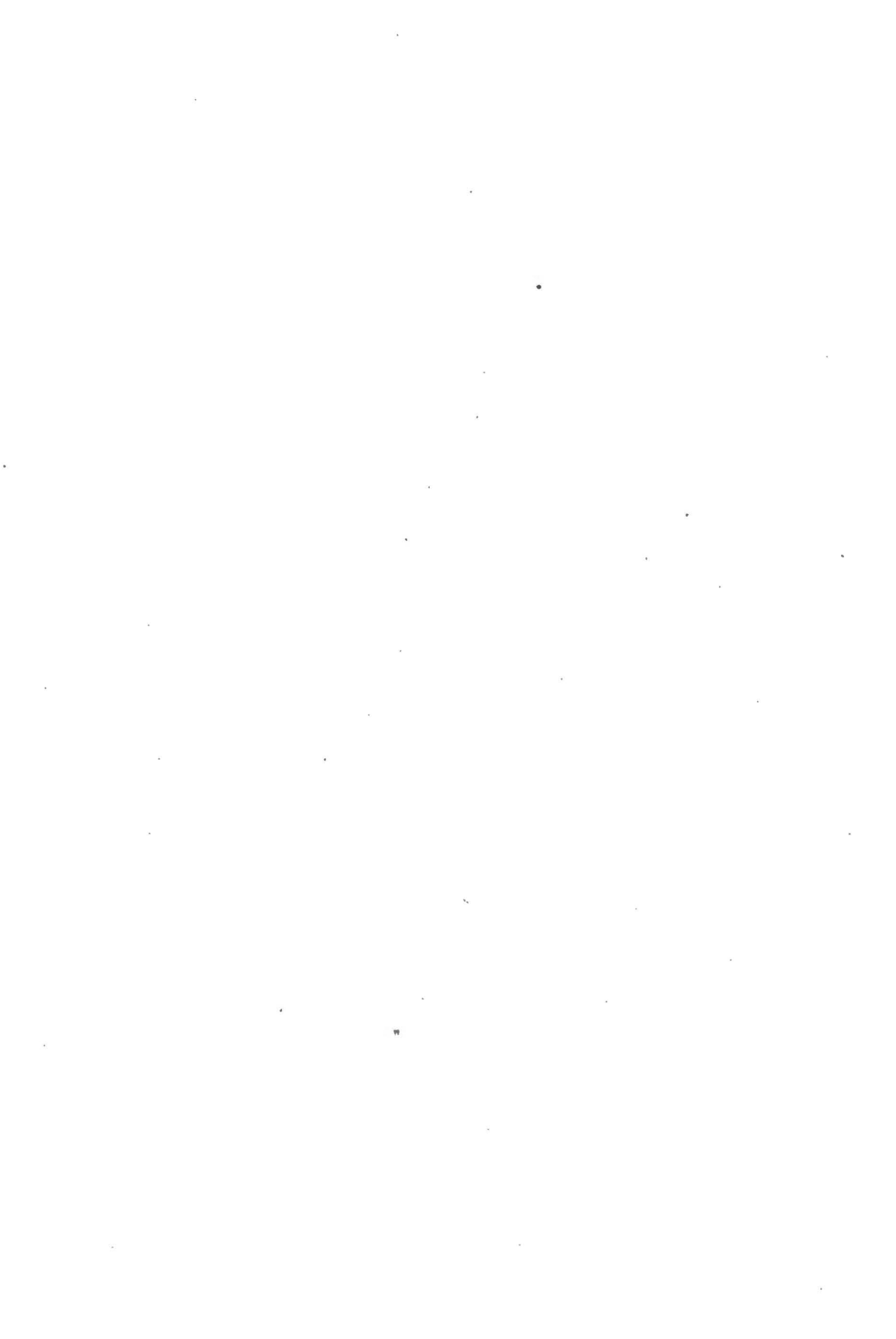
SUMMARY

There were studied the influence of temperature, reaction and of soil humidity on the resistance of the *B. anthracis* spores. The following results were obtained: pH 5.1 is lethal after 108 days at any humidity and low temperature or in the open air; the saturation humidity is lethal after 108 days at low temperatures and after 210 days at any temperature, if the reaction is not neutral.

BIBLIOGRAFÍA

- BALLARD, E. 1887. *17th. Rep. loc. Gout. Bd. M. O.'s Spec. Suppl.*: 1887. Citado por TOLLEY y WILSON. 1942. *Bacteriología e Inmunidad*: 1.224.
 MAC FADYEAN. Cit. por F. V. HUTYRA, J. MAREK y MANNINGER. 1947. *Patología y*

- Terapéutica Especiales de los animales domésticos. T. I. Enfermedades infecciosas. (Trad. de P. FARRERAS). Barcelona.
- MINETT, F. C. y DHANDA, M. R. 1942. Multiplication of *B. anthracis* and *C. chauvoei* in soil and water. *Ind. J. Vet. Sc.* 11: 308.
- PASTEUR. Oeuvres de Pasteur. 1930. Vol. VI: 273-275. París.
- POKSCHICHEWSKY, N. A. y FOLLOWIN, A. D. 1933. El carbunco como infección del terreno. *Zeit. für Infektionskrankheiten*: 93. Citado en *La Carne*. IV: 399.
- WEAVER, J. E. y CLEMENS, F. E. 1944. *Ecología Vegetal*: 384-390. Buenos Aires.



S·U·E·L·O Y P·L·A·N·T·A

ALGUNAS APORTACIONES MODERNAS A SU CONOCIMIENTO

Dada la complejidad del suelo, es difícil una definición exacta del mismo. Si en un principio se consideró el suelo como un producto de la erosión geológica, posteriormente se fué ampliando tal concepto en direcciones, cada vez más, con un criterio biológico. Dentro de la Escuela rusa de Edafología, Dokuchaef, a últimos del pasado siglo, establecía que el suelo es una función del clima, vegetación y otros organismos, roca madre y edad. Unos años más tarde, la topografía era añadida como un quinto factor.

Los factores de la formación del suelo son variables. De ello se deduce lógicamente los cambios evolutivos del mismo al cambiar el medio que le rodea. La idea de la evolución del suelo es expresada de una manera clara por Kossovich, que establece que los suelos existentes en el momento representan solamente la etapa actual del proceso continuo de su desarrollo. Pueden haber tenido características diferentes con anterioridad y pueden sufrir cambios fundamentales en el futuro, aunque éstos no ocurran en el ambiente. Es Kossovich, probablemente, el primero en adoptar la idea de la evolución autogénica del suelo o desarrollo de éste por sí mismo, independientemente del medio.

En la línea expuesta, otros autores han desarrollado el concepto de un proceso universal y continuo de formación del suelo, cuyas sucesivas etapas vienen representadas por diferentes tipos de suelos. Las etapas gradualmente se suceden unas a otras, tanto en el tiempo como en el espacio. La formación del suelo consiste en una sucesión de ciclos evolutivos, durante cada uno de los cuales reaparecen las etapas anteriores, bien que en cada una de ellas el suelo adquiere ciertas características permanentes que le diferencian de su condición en la misma etapa del ciclo anterior. Los ciclos no son simplemente

una repetición sin fin, sino que se desarrollan según una a modo de espiral evolutiva.

Una de las principales aportaciones de la Escuela rusa de edafólogos a la génesis y la geografía de los suelos es el establecimiento del concepto de formación del suelo como una sucesión de cambios continuos de la materia, que hace imposible la estabilización de etapa alguna del proceso. Ello ha hecho abandonar el concepto de unos tipos estables de suelos en un equilibrio determinado con el ambiente, y ha dado lugar a la iniciación del estudio del suelo en su perspectiva histórica mejor que reducirse simplemente a analizar su morfología y composición. También ha variado el concepto de la geografía edáfica, ya que los cambios del suelo en el espacio son inseparables de los efectuados a través del tiempo. Así dicha geografía adquiere categoría histórica o una suerte de cuarta dimensión.

Más recientemente se admite que el suelo es parte de un amplio complejo (biogeocenosis) que abarca el suelo, capas inferiores de la atmósfera, aguas superficiales o subterráneas y organismos vivientes, particularmente la vegetación.

La formación del suelo es considerada como un proceso cíclico sujeto a fluctuaciones rítmicas que dependen de la variante intensidad de la radiación solar, cuyos más importantes ciclos son los diarios y anuales. Estos ciclos nunca se cierran, debido a la acción continua de otros procesos irreversibles y no cíclicos, el principal de los cuales es la meteorización de los minerales, que causan cambios permanentes en el suelo, cuyo resultado es conocido como evolución del suelo. A los cinco factores anteriormente citados se añaden otros tres: gravitación, aguas superficiales y subterráneas y agricultura.

Nikiforoff establece que de los elementos del medio son el clima, lavado y vegetación los que experimentan más importantes cambios; cambios que constituyen el principal factor de la evolución de los suelos. En un ambiente estable, tanto los suelos como la roca madre alcanzan un estado fijo y permanecen en él en tanto se mantienen asimismo estables las condiciones del medio. Además, los cambios evolutivos del suelo no se reducen solamente a un desarrollo de nuevas características, sino también a una eliminación de las previamente adquiridas. Es insostenible, en consecuencia, afirma Nikiforoff, que ciertas características edáficas sean permanentes, ya que solamente podrían existir en un material también a su vez fijo permanentemente, condición que no existe en la naturaleza. Sólo algunas huellas

de los cambios en los suelos puede esperarse que se conserven. Aun así, estos testimonios (pleistoceno, postpleistoceno) no permiten un completo análisis del curso de la evolución edáfica, quedando reducidos a meros conceptos dialécticos los de ciclo o espiral evolutivo.

También modernamente, se define el suelo como el producto de la interacción de los organismos vivientes con las rocas minerales, y se hace notar la gran influencia que la formación del suelo ha tenido sobre la química de la superficie terrestre. Las proporciones relativas de los elementos del suelo cambian gradualmente debido a la acción de los organismos y a la separación diferencial o acumulación por lavado, de los elementos de la roca madre. Así, mientras, según la teoría fisicoquímica, el desplazamiento relativo de los elementos potasio, sodio, calcio y magnesio en la superficie terrestre debía efectuarse por el orden indicado, de hecho la mayor parte de las veces es de calcio, sodio, magnesio y potasio. Esta diferencia es causada en parte por la naturaleza de los coloides edáficos y en parte por fuerzas biológicas, que impiden la separación total del suelo de estos elementos por estar contenidos en los organismos que habitan el suelo. La relativamente alta movilidad del calcio en los suelos es una consecuencia directa de la naturaleza biológica de los procesos de formación de ellos.

Es posible explicar muchas de las características de los tipos de suelos, ya por los principios geomorfológicos o por las relaciones planta-suelo o bien por ambos. La movilidad relativa del calcio y silicio en los suelos de chernosem está en relación con el alto contenido de estos elementos en la vegetación natural. La ausencia de podsolización y la riqueza en sesquióxidos de las tierras rojas de la zona húmeda subtropical están en relación con la fácil absorción de hierro y aluminio por las plantas subtropicales y el período de crecimiento casi ininterrumpido, que mantiene los sesquióxidos en continua circulación.

El concepto de cadena o asociación de tipos de suelos topográficamente relacionados se generaliza, indicando Polynov que aunque las formas superficiales de la tierra resultantes de la acción del agua como factor de formación del suelo son muchas y variadas, pueden ser todas clasificadas en uno de los tres tipos básicos, que él denomina: transluviales, superácueos y subácueos. Dichos tipos mantienen relaciones entre ellos.

Un buen ejemplo de estas interrelaciones ofrecen las asociacio-

nes de suelos en las regiones áridas. Los miembros transluviales de la asociación están caracterizados por una escasa vegetación xerofítica, lo que se traduce en una débil influencia de la vida orgánica sobre la evolución del suelo. Su más fuerte influencia se representa por el ciclo del calcio, que circula a través de la vegetación y la superficie del suelo, pero no emigra a profundidad. Los suelos serosems son calcáreos, pero no salinos o sólo débilmente. Los iones cloruro y sulfato, por otro lado, han sido extraídos por lavados, saturando las aguas subterráneas y acumulándose en los suelos superficiales, que son salinos y llevan una vegetación halofítica. Los suelos subácuos se presentan en depresiones y valles cerrados.

Análogas asociaciones de tipos de suelos se presentan en las zonas de chernosem y de podsol. En las primeras los suelos están caracterizados por la completa desaparición de los sulfatos y cloruros del perfil y por la alta movilidad de calcio en el mismo, determinada ésta por la fuerte actividad biológica de la cubierta vegetal. En la zona de podsol, el calcio ha desaparecido en gran parte del perfil del suelo, y la formación de éste está caracterizada por la movilidad de los sesquióxidos, los cuales están inmovilizados en las zonas de chernosem y serosem.

El desarrollo de los principales tipos de suelos está relacionado no solamente con el clima y la topografía, según se ve, sino también con la edad. En la serie serosem-chernosem-podsol, cada uno representa una etapa distinta en el proceso general del desarrollo del terreno. El primero está caracterizado por la movilidad de los sulfatos y cloruros, cuyo índice de movilidad en la naturaleza es diez veces el del calcio, sodio, magnesio y potasio; estos índices son cien veces los del hierro, aluminio y titanio. Ya anteriormente había sido desarrollada la idea de un proceso universal de erosión, cuyos estados sucesivos estaban caracterizados por la separación progresiva de grupos de sustancias de insolubilidad creciente a partir de la cubierta de erosión, extendiéndose ahora el concepto a la acción de la materia viviente sobre la roca en erosión y explicándose la evolución de los tipos de suelos genéticamente relacionados en el tiempo.

Por otra parte, el estudio del efecto de la materia viviente sobre el movimiento y acumulación de las sales en los suelos, muestra que grandes cantidades de sales intervienen en el ciclo biológico de la formación de ellos por medio del crecimiento y muerte de las plantas. En la vegetación de estepa el calcio, potasio y fósforo predomi-

nan y contribuyen en gran parte a la fertilidad de los suelos. En las regiones áridas, los cloruros y sulfatos de sodio y de calcio intervienen principalmente. En las zonas de los suelos salinos con un nivel de agua alto, el acceso de las sales a través de la actividad de la vegetación es insignificante, sin embargo, comparada con la que reciben a través de las aguas subterráneas. Si el nivel de agua es bajo, la vegetación se transforma en otro tipo, en el cual predominan sulfatos y fosfatos de calcio, ayudando con ello al proceso de desalinización. La cantidad de sales que intervienen en el ciclo biológico anual en las áreas de las estepas es del orden de 150 a 600 kg. por hectárea.

Ya Jenny, en 1946, había publicado su trabajo «La ordenación de los tipos y series de suelos según las funciones de los factores formadores de suelos». Más recientemente, Stephens desarrolla una expresión matemática de la formación del suelo, en la que éste se representa por una serie de diferenciales, siendo las variables el clima, organismos, topografía, altura del agua freática, roca madre y edad. Estas variables pueden ser dependientes o independientes entre sí. Cada suelo es una síntesis de las funciones de todas las variables, y es posible por medio de simples diagramas mostrar las interrelaciones genéticas de todos los tipos de suelos que se encuentran en un área que abarca, por ejemplo, 600 millas cuadradas. Stephens indica que aunque el tiempo transcurrido desde el principio de la formación del suelo es una medida de la edad de éste, no lo es de su madurez, ya que esta característica del suelo mismo debe ser mirada como una variable dependiente que entra en la integral representativa del suelo en su totalidad.

* * *

En un trabajo reciente de la Escuela americana se presentan los resultados obtenidos en una serie de ensayos, con sustancias reguladoras del crecimiento, sobre la respiración. Los ensayos se han efectuado con diversos tejidos, entre los que se encuentran pertenecientes a raíces y tallos de maíz y judías, tomate, etc., con ácido indol-3-acético y 2-4-diclorofenoxiacético a una concentración de 0,002 M. Las sustancias más efectivas en la disminución de la actividad respiratoria fueron aquellas que tienen un anillo aromático y un grupo carboxilo libre. Las sustancias de constitución análoga a las reguladoras del crecimiento, pero sin efecto sobre éste, tal como los ácidos nico-

tínico, salicílico y benzoico, producían un efecto análogo sobre la respiración. El efecto del ácido indol-3-acético era máximo a un pH 5, reduciéndose cuando llegaba a, o pasaba de 6. El cociente respiratorio no era afectado por este ácido.

El efecto de la baja tensión de oxígeno sobre la acción inhibitoria del ácido indol-3-acético ha sido también examinada. En ausencia de esta última sustancia, se ve que bajando la concentración de oxígeno de un 20 a un 5 %, baja también el cociente respiratorio. Con el ácido el efecto inhibitorio se reduce mucho con las bajas tensiones de oxígeno, pareciendo ser proporcional a la presión del gas. Sugieren los autores que esto indica que el sistema inhibido por los reguladores del crecimiento es inhibido también por la baja tensión de oxígeno. En vista del papel que se supone juegan en la respiración varios sistemas enzimáticos oxidantes, es interesante encontrar la oxidasa del citocromo, la del ácido ascórbico, la del catecol y la del glicólico; todas ellas parecen no ser afectadas por los ácidos indol-3-acético, naftalenacético y 2-4-diclorofenoxiacético.

En relación con el efecto de la concentración de los reguladores de crecimiento, establecen que con trozos de tallos de tomate la reducción de la respiración aumenta al aumentar la concentración. Con raíces de judías se ve que con el ácido 2-4-diclorofenoxiacético a una concentración de 10^{-6} M. el cociente respiratorio era alrededor de un 10 % más alto que el del testigo. A partir de este elevado cociente había una continua disminución, hasta que a una concentración de 10^{-2} M. el cociente respiratorio era solamente un 34 % del del testigo.

El efecto del 2-4-diclorofenoxiacético sobre la respiración de semillas de trigo y mostaza ha sido examinado por Taylor. En concentraciones de la sustancia reguladora que varían de 0,25 a 10 partes por millón había una disminución progresiva, tanto en la toma de oxígeno como en el desprendimiento del anhídrido carbónico, al aumentar la concentración. En otros laboratorios, y trabajando con tejidos de coleoptilos de avena y tallos de guisantes cultivados, se encuentra que a concentraciones de 2-4-diclorofenoxiacético que varían de 0,3 a 200 miligramos por litro (o partes por millón), el ácido daba lugar a un aumento en el cociente respiratorio de los coleoptilos superior al del testigo, con el aumento de la concentración; pero que a mayores concentraciones, por ejemplo, con 1.000 miligramos por litro, el cociente respiratorio se reducía claramente. Con los tallos de guisantes,

el efecto estimulante es producido por concentraciones entre 0,0001 y 10 miligramos por litro, siendo la concentración necesaria para producir un aumento de un 18 a un 20 % del cociente respiratorio sobre el testigo, sólo alrededor de una milésima del necesario para los coleoptilos. El dinitrocresol y el dinitrofenol tienen un mayor efecto que el 2-4-dicloro en el aumento de la respiración de los coleoptilos y la inhibición se efectúa a una concentración menor.

Se conoce poco acerca del efecto de la concentración de oxígeno sobre la intensidad de la respiración. Se ha estudiado esta cuestión en los limones, empleando concentraciones de oxígeno que varían entre 0,02 y 99,2 %. El curso de la respiración, medido por el desprendimiento del anhídrido carbónico, era muy afectado por la concentración de oxígeno del medio ambiente. Al aire, durante un largo período, de tres meses o algo mayor, el coeficiente respiratorio disminuye gradualmente. Con concentraciones de oxígeno más altas que las del aire, el cociente respiratorio asciende a un máximo y luego baja, siendo los cocientes más altos que los de los limones en el aire. Con concentraciones de oxígeno más bajas que las del aire, la actividad respiratoria declina con la disminución de la concentración de oxígeno, hasta que alcanza un mínimo a una concentración crítica de oxígeno que varía con las diferentes clases de frutos, pero que generalmente está comprendida entre límites de 0,5 y 5 %. Con cifras de oxígeno inferiores a este valor crítico, la actividad respiratoria aumenta. El cociente más bajo (0,66) se obtiene con 5,3 y 11 % de oxígeno. Con más bajas concentraciones de oxígeno el cociente asciende rápidamente, y con más altas concentraciones, más gradualmente; pero es, en general, de manera considerable, más bajo que la unidad, aunque se obtiene un valor de 1,08 con 0,54 % de oxígeno. La mayor duración de los limones, en almacén, se obtiene con un 5 % de oxígeno.

Por último citaremos, dentro de este artículo, el empleo de la *Leucaena glauca* contra la erosión del suelo. Esta leguminosa, oriunda de Méjico y que se supone introducida en Filipinas e Indonesia por los españoles, se emplea actualmente mucho en este último país.

Tiene la *Leucaena glauca* buenas propiedades para fijar el nitrógeno, siempre que la bacteria que forma los nódulos fijadores del mismo esté presente en el suelo, ya que en otro caso quitará a otras plantas dicho elemento. De raíz central vigorosa, de rápido desarro-

llo, la *Leucaena* crece fácilmente y prospera en las pendientes agudas y pedregosas, penetrando sus raíces por grietas profundas. Estos caracteres hacen a la planta especialmente útil para evitar la erosión del suelo y para conservar el agua.

Parte de los alimentos que la *Leucaena* obtiene de las capas más profundas se depositan gradualmente en la capa superficial al descomponerse sus hojas caídas. Las hojas maduras muestran un contenido de nitrógeno que varía del 1,5 al 2,5 % del peso seco, y en las hojas tiernas hasta el 4 %. Como las hojas se desprenden con regularidad, forman una capa excelente de materia orgánica superficial. Para la mejora del suelo con la *Leucaena* se emplean dos métodos en Indonesia. Dejándola a su libre albedrío, la cantidad de materia orgánica depositada depende del desprendimiento natural de las hojas. Este método es el más económico, y se emplea cuando se trata de mejoras a largo plazo, como en el caso de la replantación de bosques o en la regeneración de terrenos pobres. Así, por ejemplo, para restaurar los pastos de la *Imperata cilíndrica*, en las Filipinas y sur de China. El segundo método se emplea en las plantaciones. En el caso del té, las plantaciones más viejas tienen más de setenta años, y como la producción continúa aumentando, los elementos químicos que extraen del suelo las hojas del té tienen que ser reemplazados rápidamente, para lo cual la *Leucaena* ha demostrado ser un buen abastecedor de nitrógeno. De todas maneras, las experiencias muestran que los elementos que no suministra la *Leucaena* y que se añaden mediante fertilizantes se aprovechan más económicamente cuando el suelo se mantiene en óptimas condiciones físicas y biológicas merced a esta leguminosa; la ausencia de ella implica una baja en los rendimientos.

La estación de Bessoki, en el este de Java, calcula que 1.000 ejemplares de *Leucaena* por hectárea producen anualmente el nitrógeno equivalente a 1.000 kg. de sulfato amónico, y el ácido fosfórico que contienen, 100 kg. de superfosfato doble. En condiciones normales de suelo y clima, 1.000 plantas de *Leucaena* en pleno desarrollo, cuando se podan y descopan cada dos meses, dan aproximadamente 36.000 kilogramos de hojas y ramitas verdes por hectárea al año. Esta materia orgánica ayuda a mejorar las condiciones físicas y químicas de la tierra y la vida macro y micro-orgánica de la misma.

Esta planta crece igualmente en las regiones húmedas y en las

áridas de Indonesia, siempre que no se produzcan prolongados períodos de inundación y que sus raíces puedan llegar al nivel de la capa freática. Se utiliza tanto en zonas con pluviosidades de 4.000 milímetros de lluvia como en otras con 700 mm.

Los suelos desgastados por la erosión pueden aprovecharse para la obtención de forraje, de la *Leucaena*.

Más información puede verse en:

Soil Sci., 61 (1946).

Soil. Sci., 67 (1949).

Sci. Prog., 38 (1950).

La Hacienda, 1950.

EL VII CONGRESO INTERNACIONAL DE BOTANICA

(Estocolmo, 1950)

En el VII Congreso Internacional de Botánica celebrado en Estocolmo del 12 al 20 de julio, participaron, comisionados por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, los profesores siguientes: Por el Instituto Botánico «Antonio José de Cavanilles», Doctor Salvador Rivas Goday, Dr. Florencio Bustinza Lachiondo, Dr. Elena Paunero Ruiz y Dr. Manuel Jordán de Urrés, y por el INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISILOGÍA VEGETAL, Dr. Arturo Caballero López.

Independientemente asistieron, además, los profesores Dr. Fernando Galán Gutiérrez y Dr. Emilio Guinea López.

La apertura del Congreso se realizó solemnemente a las diez de la mañana del día 12 en el «Konserthuset» de la capital, bajo la presidencia de, entonces, S. A. el Príncipe Heredero de Suecia.

Aunque los congresistas estaban invitados aquella tarde a una recepción en el Palacio Real de Drottningholm, las sesiones comenzaron a las dos aprovechando el tiempo intermedio, y en la sección de *Fisiología Vegetal* se trataron distintos temas de absorción y permeabilidad. Todas las intervenciones fueron cortas, y varias se refirieron a problemas investigados en partes escindidas de la planta. Así, por ejemplo, Eric C. Humphries, en «The absorption of ions by excised root systems», comunicó los estudios realizados con el fin de averiguar los factores determinantes de la absorción o cesión iónica en raíces de cebada cultivadas en disoluciones nutritivas completas, después que fueron separadas de plantas mantenidas en diversas disoluciones completas o deficientes en nitrógeno, fósforo o potasio, y bajo distintas iluminaciones. Especialmente se analizaron los resultados con el potasio y se llegó a establecer que las concentraciones

iónica y glucídica eran, en general, los factores principales. También se demostró que la toma o la cesión de agua dependían del contenido glucídico.

El día 13 se destinó a excursiones por el Archipiélago de Estocolmo, participando casi toda la comisión española en una algológica-liquenológica que contenía las materias más afines y que tuvo por base la isla Huvudskär.

En la sesión matinal del día 14 comenzaron los temas acerca de la fotosíntesis. De esta materia se presentaron numerosas comunicaciones, especialmente en los aspectos que más interés ofrecen hoy día. Así, por ejemplo:

1) Aplicación de los isótopos radioactivos para desentrañar las fases intermedias de las síntesis orgánicas primarias, así como las transformaciones sucesivas y problemas relacionados.

En este sector, Melvin Calvin presentó, bajo el título «The path of carbon in photosynthesis», los métodos de estudio utilizados y las conclusiones obtenidas en experimentos con anhídrido carbónico radioactivo suministrado a varias plantas. Los resultados permiten suponer la existencia de un ciclo tetracarbonado que incluye dos carboxilaciones sucesivas y que da origen a la materia prima que va sirviendo de base para la constitución de glúcidos, lípidos y prótidos. (El mecanismo de este ciclo ha sido publicado por este investigador y por Benson, Hass, Aronoff, Hall, Bassham y Weigl en el capítulo 19 de «Photosynthesis in plants», Iowa St. Coll., 1949.)

Otras comunicaciones referentes al empleo de los isótopos en estos estudios se debieron a Hartt, C. E. y Burr, G. O.

2) Relaciones de los pigmentos y la fotosíntesis.

James H. C. Smith, en «Chlorophyll formation and its correlation with the development of photosynthetic activity», expuso estudios analíticos realizados, al enverdecer plántulas cloróticas, con la intención de aclarar los conocimientos acerca del papel desempeñado por la clorofila en la fotosíntesis. Los resultados indican que son necesarias reacciones fotoquímicas y no-fotoquímicas para que las hojas puedan desarrollar su capacidad de liberar oxígeno.

Un extenso estudio acerca del espectro de fluorescencia y su relación con la actividad fotoquímica de los pigmentos del cloroplasto, fué debido a French C. S. y Koski V. M.

3). Relaciones energéticas, «quantum», termodinámica, etc.

Evert Wassink presentó «On phosphate exchanges accompanying

photosynthesis», en el que se confirman y amplían en *Chlorella* las investigaciones de este autor y colaboradores en *Chromatium* (1949), acerca de la participación de los fosfatos en los procesos de consumo y liberación de energía en la fotosíntesis.

Emerson, R. trató extensamente del «quantum» y Burk, D. de los aspectos termodinámicos.

4) Procesos enzimáticos.

Daniel Arnon, en «Extracellular reactions of chloroplast», explicó la teoría de que la reacción lumínica en la fotosíntesis implica una catálisis debidas a una enzima metal-proteínica y cuyo metal, del tipo del hierro o del cobre, sería capaz de óxido-reducción. Se apoyaron estas conclusiones en experimentación realizada con fragmentos de cloroplastos de *Beta vulgaris*, en la que se compararon los cambios respiratorios en la luz y en la oscuridad, así como la acción de los inhibidores enzimáticos selectivos.

Aparte de los aspectos citados, también se presentaron diversas comunicaciones referentes a la fisiología de los estomas en su relación con la fotosíntesis, como las de Heath, C. V. S. y Alvim, P. T.

En la sección de *Ecología Experimental* se discutieron también temas de fotosíntesis, como los debidos a Muller, D., a Blackman, C. E. y a Huber, B. En esta misma sección se presentaron algunas comunicaciones acerca de la transpiración, tema éste que tuvo poco desarrollo en la de *Fisiología*. Destacamos la expuesta por Alfred Heilbronn, «Über die ökologische Bedeutung der ätherischen Öl». Según este autor, el significado ecológico de los aceites esenciales producidos por las hojas no consistiría en una protección contra radiaciones, sino en una inhibición de la permeabilidad hídrica en el límite aire-membrana celular embebida.

En la mañana del día 15 se reunió la segunda sesión plenaria del Congreso, y durante el mediodía se visitó el Jardín Botánico Bergius y el Museo de Historia Natural.

Al día siguiente, domingo, se realizó una excursión a Uppsala donde, después de visitar el Jardín Botánico y la Casa de Linneo, se recorrieron los centros universitarios y de investigación botánica. Llamó poderosamente la atención el nuevo Instituto de Fisiología Vegetal (Institutionen för fysiologisk botanik), dirigido por el profesor Elías Melin.

A los temas de fotosíntesis sucedieron los de respiración.

Lucien Plantefol y Alexis Moyse, en «Les oxidations cellulaires

et la respiration», presentaron una revisión general de las oxidaciones celulares, señalando las que correspondían a necesidades fisiológicas para así definir la respiración vegetal.

David R. Goddard, en «The terminal oxidases in respiration», disertó ampliamente acerca de la existencia y función como oxidasas terminales, en las plantas superiores, de las citocromooxidasas, citocromo *c* y otros, de las fenolasas, etc.

Henrik Lundegårdh trató de la respiración salina y de su teoría de la acumulación iónica en «The anion respiration».

Otras contribuciones interesantes fueron la de Robertson, R. N. y Wilkins, M. J., referente a los efectos del 2,4-dinitrofenol en la acumulación salina y en la respiración, y la de Laties, G. G., en relación con un sistema oxidativo, insensible al cianhídrico, en los cloroplastos de las plantas superiores.

En el campo del metabolismo nitrogenado se hicieron algunas destacadas aportaciones como la de Hans Burström, «Problems in the assimilation of nitrate», en donde se expusieron las conclusiones obtenidas de estudios realizados con el fin de aislar fisiológicamente la asimilación del nitrato en raíces con la ayuda de ácidos orgánicos que interfieren específicamente distintas partes del metabolismo y del crecimiento. La absorción del nitrato estaría en conexión con la fracción aeróbica de la absorción iónica, confirmándose que está regulada por el Mn, pero no el que también lo esté por el Mo, y sí, en cambio, por el Fe, aunque de manera secundaria.

Las micorrizas y problemas relacionados fueron tratados en las secciones de *Botánica Forestal* y *Micología*, a propósito de lo cual intervinieron Melin, E., Peyronel, B. y otros.

En la sesión del día 19 se comenzaron los estudios de procesos de crecimiento con temas referentes al mecanismo de acción de las sustancias reguladoras, interviniendo Kenneth V. Thimann, que desarrolló «The biochemistry of growth and inhibition in isolated plant parts», donde expuso una teoría según la cual la auxina influiría en el metabolismo de los ácidos orgánicos, con lo que mediatizaría el crecimiento y la toma de agua. A esta conclusión se llegaba por diferentes caminos. Otras comunicaciones presentadas fueron la de Veldstra, H., referente a la relación de la estructura de las sustancias y su acción fisiológica de crecimiento, y la de Weintraub, R. L., en la que se mantuvo el criterio de que las sustancias de crecimiento sintéticas ejercen sus efectos interfiriendo con el metabolismo auxínico normal de la planta. También en estas cuestiones, Bouillenne-

Walrand, R., expuso «La theorie de la rhizogenese», en la que se adapta la teoría de la rizocalina (Bouillenne, R. y Went, F., 1933) a los conocimientos actuales.

Las sesiones sucesivas presentaron programa más heterogéneo.

Arthur W. Galston, en «Riboflavin as a photoreceptor and its relation to the light-growth reactions of plants», ofreció una nueva visión en el ya debatido campo de la fisiología del fototropismo. Según este investigador, la riboflavina constituiría el fotoreceptor más importante en la destrucción lumínica de la auxina en las células vegetales. La I. A. A.-oxidasa comprendería una flavoenzima fotoactivable y una peroxidasa que utilizaría el H_2O_2 , producido por la primera, para la oxidación del indolacético.

También respecto a la fisiología de las vitaminas, Sérgio Tonzig, en «The significance of ascorbic acid in plants», hizo sugestivas apreciaciones en las que aparece el ácido ascórbico como antiauxina en la regulación del crecimiento. Williams H. Schopfer, en «Les equilibres vitaminiques chez les microorganismes» (en la sección de *Micología*), se refirió a la importancia del equilibrio vitamínico en microorganismos y plantas superiores (cultivos «in vitro» de raíces) y a las consecuencias que se originan al romperlo, citando casos concretos provocados por paralización de la biosíntesis de una vitamina y por la acción de antagonistas vitamínicos específicos.

Otros trabajos concernientes a los tropismos se debieron a Brauner, L. y a Werner, G. Johannes Fitting, en «Über die Umkehrung der Polarität bei Laubmoosen», explicó detalladamente la inversión de la polaridad que sufren los protonemas de algunos musgos al introducir determinados cambios en el medio, principalmente en el pH.

Acerca de la inhibición del crecimiento, en concreto, se discutió algún tema, como el de Torsten Hemberg, «The role of growth inhibiting substances in the potato rest-period», que constituyó una ampliación de los estudios últimamente publicados por este investigador. Sin embargo, en la sección de *Botánica Agrícola* se expusieron varios problemas relacionados con la inhibición del crecimiento y destrucción de malas hierbas. Así en las disertaciones de Ebert Åberg, «Biology of weeds and hormone weed killers», de Lee Ling, «Weed control by growth regulating substances» y de Sigurd Andersen, «Using hormone derivatives at different stages of development of the cereals».

Al fotoperiodismo se dedicaron escasos trabajos en esta sección de

Fisiología. Hendricks, S. B., Borthwich, H. A., y Parker, M. W., en «Action spectra and pigment type for photoperiodic control of plants», se refirieron a la posibilidad de controlar la iniciación floral en plantas de día largo y de día corto por irradiación conveniente hacia la mitad de los adecuados períodos de oscuridad. Medidas cuantitativas de la energía incidente necesaria para obtener respuesta, demostraron que el mecanismo básico era idéntico en ambos tipos de plantas. El sistema implicado controlaba diversas respuestas de crecimiento, algunas de ellas no fotoperiódicas. El pigmento responsable poseía espectro de absorción semejante al de la C-ficocianina, y se pudo demostrar incluso en plantas albinas. Resultó curioso que la energía requerida en la región de máxima efectividad para la iniciación floral, fuera del mismo orden de magnitud que la necesaria para una extensa variedad de respuestas en algunos animales, como, por ejemplo, el control de su actividad reproductora.

En las secciones de *Botánica Agrícola y Ecología Experimental* se presentaron también algunos temas de fotoperiodismo, como los de Fausto, L. y Chouard, P.

En el problema del cultivo de tejidos vegetales se hicieron varias aportaciones. Roger J. Gautheret, en «La nutrition des cultures de tissus vegetaux», disertó en general acerca de la nutrición y su relación con los fenómenos de crecimiento y diferenciación. Georges Morel, en «Recentes advances in callus tissue culture», expuso cómo se pueden cultivar indefinidamente, «in vitro», masas de tejidos indiferenciados obtenidos de todas las plantas en general, incluso monocotiledoneas y pteridofitas. El suministro de un medio nutritivo adecuado y evitar la influencia reguladora del organismo, serían las condiciones más precisas.

Otros trabajos de esta misma materia, principalmente en relación con crecimientos tumorales, se discutieron en la sección de *Fitopatología*.

El autor de esta nota informativa del Congreso, presentó la comunicación «Relations entre les substances de croissance et la fertilité de plantes supérieures», donde se resumieron sus estudios acerca de casos de fertilidad logrados por tratamientos hormonales en plantas estériles.

Destacaremos, por último, entre los trabajos de tema especial presentados en estas sesiones, el de Franz Moewus, «Physiologie und Biochemie der Selbststerilität bei Forsythia», en el cual, el conocido

investigador de la fisiología y bioquímica de la sexualidad en *Chlamydomonas*, extiende sus estudios a las plantas superiores en casos de autoesterilidad. En este de *Forsythia* demuestra la importancia de los pigmentos glucosídicos flavonólicos del polen en la inhibición de la germinación del mismo, y aclara los mecanismos que permiten la fecundación en la polinización cruzada.

Los temas de *Edafología* presentados en este Congreso fueron escasos y únicamente relacionados con otras materias, como la *Ecología Experimental* y la *Micología*. En estas dos secciones, varios trabajos se refirieron al aspecto ecológico de los antibióticos en el suelo. Así, David Gottlieb y Paul Siminoff en «The activity of antibiotics in soil», estudian la actividad y el comportamiento de antibióticos de carácter básico, neutro y ácido en distintos suelos, y los resultados indican que en general los básicos no presentan en ellos actividad biológica, mientras que los neutros o ácidos permanecen activos y, si se producen en suficiente cantidad, pueden inhibir organismos susceptibles. La inactivación se explicaría por adsorción en la fracción coloidal del suelo.

Edward G. Jefferys presentó «Antibiotics in soil ecology», en el que se determina la estabilidad de algunos antibióticos (gliotoxina, griseofulvina, patulina, etc.) en contacto con varios tipos de suelos. Se dedujo que el pH es el factor más importante para determinar la estabilidad y que en los suelos de donde se aislaron los microorganismos productores de los antibióticos ensayados, éstos resultaban más estables que en otros.

Otras contribuciones en este mismo aspecto se debieron a Grossbard, E., a Starkey, R. L. y a Pramer, D.

Dada la diversidad y la extensión de las materias comprendidas por este Congreso, necesariamente tuvieron que ser tratadas de manera desigual y muchas de ellas muy ligeramente. Con el fin de evitar en lo posible el excesivo acúmulo de progresos en todas las ramas botánicas, se acordó, en la clausura verificada el día 20, que el próximo Congreso se realizara dentro de tres años. La comisión encargada designó París como sede del VIII Congreso Internacional de Botánica.

ARTURO CABALLERO LÓPEZ

NOTAS

I CONGRESO INTERNACIONAL DE PIRENEISTAS

Entre los días 22 al 26 del pasado septiembre se celebró en San Sebastián, según el programa ya recogido oportunamente en estas páginas, un primer Congreso Internacional organizado por el Instituto de Estudios Pirenaicos del C. S. I. C.

A la reunión, en la que se consideraron los distintos aspectos que implica el estudio de la vida del Pirineo, asistieron dos centenares de investigadores venidos de 24 Universidades extranjeras y de ocho españolas, presentándose en conjunto 76 comunicaciones, que fueron ampliamente discutidas; citamos a continuación algunas de las que, por sus temas, juzgamos de mayor interés para nuestros lectores:

ARQUÉ, PAUL: Les gisements d'hydrocarbures dans les Pyrénées Françaises.

BIROT, PIERRE: Sur quelques contrastes fondamentaux dans la structure et la morphologie des Pyrénées.

BRAUN-BLANQUET, J.: La végétation de l'étage alpin des Pyrénées Orientales comparée à celle des Alpes.

BOLÓS, ORIOL DE: La cartografía de la vegetación en los Pirineos.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA: Estudio de los suelos del Pirineo.

LAMARE, PIERRE: La structure géologique des Pyrénées Basques.

LLOPIS LLADÓ, N.: Problemas de tectónica alpídica del Pirineo.

SEGUY, JEAN: Toponymes du versant nord des Pyrénées d'origine botanique.

TAILLEFER, F.: Projet d'une carte de l'érosion dans les Pyrénées.

WOLFF, PH. y VICENS, J.: Principios de un método para la elaboración de los mapas históricos de un atlas pirenaico.

Entre las conclusiones del Congreso figuran las siguientes: Preparación de un atlas del Pirineo; información y unificación bibliográficas; una serie de obras y *corpus* sobre aspectos determinados del Pirineo, y, para continuar la obra iniciada, la creación de una Unión Internacional que abarcará a los investigadores y entidades de diversos países, especialmente a los españoles y franceses. Una de las tareas de esta Unión, de la que se eligió el Comité Permanente presidido por los Profesores Albareda y Gausson, será la de organizar, dentro de tres o cuatro años, el Congreso próximo en una localidad francesa.

Los asistentes al Congreso fueron obsequiados por los Ministros de Educación Nacional y Asuntos Exteriores y asimismo por las Autoridades Provinciales y Municipales de Guipúzcoa. Terminado el Congreso, algunos Profesores extranjeros realizaron una excursión final por Pamplona, Zaragoza, Huesca y Jaca.

EL PROFESOR BURRIEL EN PARIS

Del 20 al 24 de noviembre último se han celebrado en París las «Journées Internationales de l'Analyse et des Essais», organizadas por la «Société de Chimie Industrielle», con asistencia de más de un millar de congresistas llegados de diferentes países. Entre los profesores extranjeros invitados especialmente a pronunciar una conferencia plenaria, se encontraba el Jefe de Sección del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA y Catedrático de la Universidad de Madrid, Prof. Burriel Martí, que desarrolló el tema «Enriquecimiento previo de elementos traza en espectroanálisis», tema sobre el que viene trabajando con su colaborador Dr. Ramírez desde hace algunos años; en una de las sesiones del Congreso presentó asimismo el Prof. Burriel otro trabajo, realizado en colaboración con el Dr. Lucena, sobre «Nuevas aplicaciones del nitrato mercurioso como reductor volumétrico», e intervino también en la sesión de clausura en nombre de los científicos españoles.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CIENCIA DEL SUELO

Sesión del día 28 de noviembre de 1950

En el Salón de Actos de la Escuela Especial de Ingenieros de Montes se celebró esta sesión bajo la presidencia del Prof. Albareda y del Director de la Escuela Prof. García Escudero.

Primeramente el Prof. García Escudero pronunció unas palabras de bienvenida para los miembros de la Sociedad, a las que contestó el Prof. Albareda con otras de gratitud para la Escuela y su Director. A continuación el Catedrático de Montes Prof. Nicolás Isasa pronunció una conferencia sobre el tema «La conservación del suelo en el Congreso Internacional de Amsterdam y en España».

Seguidamente fueron presentadas las siguientes comunicaciones:

ALBAREDA, J. M.; ALEIXANDRE, V., y SÁNCHEZ CALVO, C.: Suelos formados sobre pizarras silúricas.

CAVANILLAS, L.: Principales causas de perturbación que, en relación con los suelos, deben ser consideradas en los trabajos de las Estaciones de Lisímetros.

ALEIXANDRE, V. y GARCÍA VERDUCH, A.: Propiedades físico-químicas y técnicas de algunas arcillas empleadas en las industrias españolas.

ALBAREDA, J. M. y MARTÍN RETORTILLO, N.: Determinación de humus en diversos suelos españoles.

PÉREZ MATEOS, J.: El análisis mineralógico de sedimentos aplicado a una serie de muestras del Sáhara meridional español.

BIBLIOGRAFIA

JERZY FABIJANOWSKI: «Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Exposition, Relief, Mikroklima und Vegetation, in der Fällätsche bei Zürich». *Beitr. z. geobot. Landesaufnahme d. Schweiz*, 29, Bern, 1950.

Se basa este trabajo en aclarar las relaciones entre la exposición, relieve, microclima y vegetación, para poder ser aplicadas como normas fundamentales en la técnica de repoblación forestal. Fue elegido un lugar próximo a Zurich, el barranco de erosión denominado Fällätsche, cuya vegetación natural ha sido muy poco modificada. La gran climax climática corresponde a la región de *Fagion silvaticae*, pero por lo escarpado e inclinación del terreno la asociación final es la *Taxeto-fagetum* y, por lo tanto, la serie de suelos de rendzina (substrato calizo), queda detenida en el tipo de rendzina madura, no pasando a tierras pardas centroeuropeas.

En primer lugar, estudia el lugar desde el punto de vista sinecológico, estableciendo los estadios o fases de sucesión y sus correspondientes asociaciones. La fase primera de desarrollo, sobre suelo desnudo es la presidida por la *Leontodon hispidus* var. *hyoseroides*, con una variante húmeda de *Saxifraga mutata*, *S. aizoides* y una seca de *Anthyllis Vulneraria-Hippocrepis comosa-Thymus Serpyllum*. A este estadio pionero, le sigue por sucesión, la de *Carex flacca-Molinia litoralis*, que lleva como características diferenciales a las *Pinguicula* en la var. húmeda y *Brachypodium pinnatum* en la seca. Posteriormente, invaden los pinos (*Pinus silvestris* y *montana*), estableciéndose el *Molinieto litoralis-Pinetum*, que en la variante húmeda le caracteriza la *Tofieldia calyculata*, y en la seca la *Carex humilis*. Por último, se establece la climax de *Taxeto-Fagetum*. También son frecuentes en los dos primeros estadios las poblaciones de *Populus tremula*.

Las mediciones microclimáticas fueron realizadas en los diversos medios ecológicos, seleccionando, claro es, los más importantes y destacados. Según la orientación, la expuesta al Norte, al Sur y en las suborientaciones Este y Oeste. Topográficamente, en las faldas de las laderas y en la zona de cumbre cacuminal. Según la vegetación, en las superficies desnudas y formaciones pioneras del pri-

mer estadio de sucesión, en la formación de gramíneas del segundo estadio, en las poblaciones de chopos (*Populus*), en el *Pinetum* y en la climax topográfica de *Taxeto-Fagetum*.

Las medidas lo fueron: de temperatura del aire a distintas alturas de la superficie del suelo (a 0, 10 y 50 cm.), y la temperatura del suelo a —2 y —10 cm. De la humedad relativa del aire, a 50 cm. de altura, y de la humedad del suelo, a 0-1 y a 5-6 cm. de profundidad. De evaporación, también a 50 cm. de altura. Como determinaciones complementarias, ensayos de germinación de semillas de coníferas idóneas para repoblación en la comarca y de marchitez de las jóvenes plantas, según la humedad y naturaleza del suelo. También realizó el autor ensayos de determinación de la actividad biológica del suelo, siguiendo la técnica propuesta por F. Richard. Para las determinaciones de temperatura de larga duración, fué empleado el método de Pallmann, que utiliza soluciones tamponadas de azúcar. (1940). Para las determinaciones de evaporización fueron empleadas esferas de Livingston de 87,4 cm² de superficie. La humedad del aire, con higrómetros de cabello contrastados.

Resultados.—De las mediciones de temperatura de larga duración, se destaca en primer lugar las considerables mayores temperaturas a todas las alturas, y profundidades del suelo, en las orientaciones al Sur (solanas), en comparación a las obtenidas en las exposiciones al Norte (umbrías). En solanas, la temperatura desciende al separarse del suelo la medición; en cambio, en las umbrías la temperatura permanece casi constante. La temperatura en las superficies desnudas y con gramíneas de las solanas, son las más altas, en comparación de las pobladas con árboles.

En las medidas de temperatura de corta duración, interesan sobre todo por las oscilaciones de temperatura. En las solanas las oscilaciones son mucho mayores que en las umbrías:

VEGETACION Y EXPOSICION	LUGAR DE MEDIDA Y DISTANCIA DE LA SUPERFICIE DEL SUELO				
	- 10 cm.	- 2 cm.	0 cm.	+ 10 cm.	+ 50 cm.
Superficie desnuda, Sur.....	12,9°	18,4°	23,5°	21,0°	17,5°
Stadio <i>Carex flaca</i> -Molinia, Sur....	12,3	21,8	24,5	27,0	16,5
Superficie desnuda, Norte.....	2,4	4,2	6,0	8,5	9,0
Stadio de <i>Pinetum</i> , Sur.....	2,5	9,1	9,0	15,5	13,5
Stadio de <i>Pinetum</i> , Norte.....	1,0	2,2	5,5	9,0	9,0

De este cuadro se deduce la acción amortiguadora de la vegetación arbórea en las oscilaciones térmicas diarias; hacen excepción las gramíneas, que incluso la aumentan en la superficie, a 10 cen-

tímetros de altura, circunstancia de gran interés para la técnica de repoblación forestal.

Las medidas de humedad relativa del aire dieron escasas diferencias entre las solanas y umbrías. Durante las veinticuatro horas, dió en las superficies desnudas un valor en las solanas del 61,5 por 100; en los campos de gramíneas, de 62,5 por 100; en las poblaciones de chopos, de 63,5 por 100, y en las de pinos, de 64 por 100.

La humedad del suelo fué determinada en períodos de sequía y después de épocas de grandes lluvias. En el primer caso, la menor humedad correspondió a los campos de gramíneas, algo mayor en las superficies desnudas, y bastante mayor en las poblaciones de pinos y de chopos. En las umbrías, la humedad del bosque es mucho mayor, aunque en el suelo desnudo poco mayor que en la solana. En tiempo lluvioso las diferencias son mucho más escasas.

La evaporización media por hora es mayor en las solanas que en las umbrías, y mayor en superficie desnuda, que en el campo de gramíneas y que en lo bosques.

En los ensayos de germinación de semillas de *Pinus silvestris*, *P. montana*, *Larix europaea* y *Picea excelsa*, ha deducido el autor que la naturaleza del suelo no tiene apenas influencia en el tanto por ciento de germinación, pero sí una decidida influencia en la velocidad de germinación y resistencia a la marchitación. En suelos margosos la velocidad es mucho más rápida que en los arenosos; en cambio, en los primeros, a igualdad en contenido en humedad, se marchitan mucho antes las plantitas que en los segundos.

Los resultados de las determinaciones de la actividad biológica del suelo, medida en la superficie, a dos, cinco, diez y veinte centímetros de profundidad, fueron: en la pendiente Sur, y bajo pinos y gramíneas, la actividad biológica aumenta hasta los 10 cm. de profundidad, disminuyendo a mayores profundidades. La mayor actividad correspondió a los campos de gramíneas. En la pendiente Norte, decrece la actividad desde la misma superficie y, en general, es bastante menor que en las solanas. La vegetación aumenta la actividad.

Conclusiones y consecuencias prácticas para el cultivo de bosque y técnica de repoblación forestal.—Las medidas microclimáticas demuestran las estrechas relaciones entre la temperatura del ambiente, evaporización, humedad del aire y suelo, por una parte, y exposición y vegetación, por otra; es decir, que cada exposición determinada posee unas condiciones microclimáticas peculiares, que determina por sucesión una serie de estadios de vegetación, que asimismo modifican aquéllas; resultando, por lo tanto, un sinnúmero de medios microclimáticos, de las series topográfica, edáfica y fitográfica.

La influencia de la vegetación y orientaciones al Norte (umbrías), se manifiesta por un rebajamiento de los valores medios de las cifras microclimáticas, un ensuavizamiento en los extremos, una dis-

minución de las oscilaciones y una creciente humedad, que determinan, por lo tanto, un tono oceánico microclimático local, dentro del gran clima. Superficies desnudas y exposiciones al Sur (solanas), por el contrario, grandes oscilaciones, altos grados de desecación del suelo, que ocasionan un matiz microclimático continental en el gran clima comarcal. Por sucesión natural de la vegetación, la climax comarcal es idéntica, o casi idéntica, de *Taxeto Fagetum*, siendo, en cambio, en los estadios I y II distintos, siendo, por lo tanto, necesarias distintas medidas de repoblación. En las solanas las recomendadas para las variantes secas, y en las umbrías, de las húmedas.

Cuando el suelo esté desnudo o en el estadio I de *Leontodon hispidus* var. *hyoseroides*, lo primero será fijar el suelo, de tipo de «suelo bruto inicial», con cordones trenzados de cauces: *Salix appendiculata*, *S. incana* y *S. purpurea*; en variante seca plantaciones de chopos, y en las húmedas de *Alnus incana*, y en especial de *Salix nigricans*. En los suelos desnudos es conveniente cubrirlos con cepellones de:

VARIANTE SECA

Anthyllis vulneraria, *Agrostis alba*, *A. stolonifera*, *Hippocrepis comosa*, *Carex flacca*, *Brachypodium pinnatum*, *Molinia litoralis*.

VARIANTE HUMEDA

Agrostis alba, *A. stolonifera*, *Carex flacca*, *Molinia litoralis*, *Calamagrostis varia*.

En el estadio II de *Carex flacca*-*Molinia litoralis*, ya con suelos más hechos, pero todavía brutos de rendzina, se aconseja la plantación de pinos, con mezcla de *Sorbus Aucuparia* en la variante seca, y de *Alnus incana* en la húmeda. En el estadio III, de *Pinetum*, la repoblación en la mayoría de los casos no es necesaria, únicamente una protección adecuada y repoblación de los claros. En las variantes muy húmedas, prácticas de drenaje. En el *Taxeto-Fagetum*, cuidados y protección, como bosque en explotación.

La técnica de repoblación forestal, fundamentada en la sinecología, como es el deseo del Inspector General forestal de Suiza, doctor H. Hess, ha sido plenamente justificada por las investigaciones de Fabijanowski; por lo tanto, son indispensables un perfecto conocimiento botánico de los diversos medios, estadios de sucesión, suelos y factores microclimáticos. En donde el desarrollo natural de la vegetación no conduce con la celeridad deseada la repoblación, habrá que buscar e intentar eliminar las causas que lo motiven, y de este modo acortar en lo posible el lento proceso de sucesión natural. Los esfuerzos y gastos de los estudios preliminares sinecológicos de una comarca a repoblar, siempre resultarán remuneradores; de tal modo, que ahora resulta adecuado recordar el lema que dice: «Lo bien planeado, es ya medio construído.»—S. RIVAS GODAY.

MICHEL VACHER: *Techniques Physiques de Microanalyse Biochimique*.—1949. Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 13, quai Anatole-France, Paris (7^e), V + 216 págs.

Cada día es más extensa la aplicación de los métodos físicos de análisis en las diversas ramas del ancho campo de la química. Esto se evidencia especialmente cuando nos referimos a la bioquímica, en la cual la suavidad, selectividad y precisión de esos métodos ha permitido el descubrimiento, estudio y determinación cualitativa y cuantitativa de numerosas sustancias de gran importancia e inaccesibles por los métodos químicos, demasiado groseros para ellas. De ahí el interés de libros como éste de Michel Vacher, Encargado de Investigaciones y Jefe del Laboratorio de Física de la Inspección Técnica de Subsistencias del Ministerio de la Guerra de Francia.

El primer capítulo del libro está dedicado a un estudio breve de los métodos de análisis inmediato o preliminares por este orden: destilación molecular, cromatografía, cromatografía de partición y disolución fraccionada.

Los cuatro capítulos restantes tratan de los métodos ópticos basados sobre la fluorescencia, la absorción y la difusión de la luz, cuyo estudio ocupa, pues, la mayor parte del libro. Aquí se exponen con más extensión tanto los fundamentos teóricos como el aspecto práctico e instrumental. He aquí su contenido más detalladamente:

Capítulo II. Espectrofotometría (espectrógrafos, fotometría general, fotográfica y eléctrica); capítulo III. Estudio somero de los fenómenos fundamentales (absorción, efecto Raman, fluorescencia); capítulo IV. Condiciones fisico-químicas de las medidas (difusión de la luz, importancia eventual de la fotoquímica, cubetas de observación); capítulo V. Selección de una molécula en una mezcla (fotometría heterocroma en banda estrecha, virajes, destrucción fotoquímica, reacciones coloreadas).

El libro está escrito con la claridad y concisión expositivas tan características de las obras científicas francesas a fin de que, como dice el autor en el prólogo, sirva para que los jóvenes investigadores descubran en él su vocación.

La bibliografía, inserta al final del libro, comprende 17 citas.—AGUSTÍN PRIETO.

Sol et vitalité. París, 1950.

Publicada por la asociación *L'homme et le sol*, recoge esta revista en su primer número los trabajos presentados a las jornadas de estudio que, convocadas por dicha entidad, se celebraron el pasado marzo en París en la Sociedad Nacional de Horticultura. Objeto fundamental de la Asociación, según declara su Secretario M. Birre, es el mejoramiento del hombre por medio del suelo. Se pretende asegurar al hombre una producción agrícola de alta calidad, lo que re-

dundará en el desarrollo armónico de sus cualidades y al par transmitir a las generaciones sucesivas un suelo regenerado. Para ello, técnicos y consumidores, edafólogos y médicos, agrónomos y labradores y, en general, todos aquellos interesados en los objetivos expuestos, son invitados a agruparse en las filas de *L'homme et le sol*. Si el mundo creyó que había dejado de ser labrador, ello ha constituido tan sólo un falso espejismo: *L'homme de l'avenir*—afirma M. Birre—*celui sur qui repose le destin de l'humanité c'est encore et toujours, et ce sera demain plus que jamais, le paysan.*

La nueva publicación aparecerá cada tres meses.

7

1

2



OTRAS REVISTAS DEL PATRONATO «ALONSO DE HERRERA»

Anales de la Estación Experimental de Aula Dei.—Publicación de la Estación Experimental de Aula Dei (Zaragoza).

Estos «Anales», de reciente aparición, presentan anualmente el conjunto de los trabajos y estudios, publicados o no con anterioridad, que sobre temas propios de Biología Vegetal sean llevados a cabo por los miembros de este Centro. Precio del tomo anual, 30 pesetas.

Anales del Jardín Botánico de Madrid.—Publicación del Instituto «Antonio J. de Cavanilles».

Publica trabajos y notas científicas que abarcan todos los campos de la Botánica. Precio del tomo anual, 100 pesetas.

Collectánea Botánica.—Publicación del Instituto Botánico de Barcelona.

Dedicada a la Botánica en general, viene a ser un órgano exterior de la actividad del Instituto Botánico de Barcelona, elemento de enlace con los demás centros de investigación.

Publica trabajos sobre las distintas disciplinas de la Botánica Sistemática, florística, fitosociología, fisiología, micología, briología, algología, etc.

Dedica una parte a reseñas bibliográficas y a la información.

Semestral. Ejemplar, 15 pesetas. Suscripción, 25 pesetas.

Farmacognosia.—Publicación del Instituto «José Celestino Mutis».

Esta revista está dedicada al estudio de los problemas de Farmacognosia tal como se concibe en el momento presente, siendo sus finalidades una propiamente científica, que trata de botánica, análisis químico, experimentación fisiológica y clínica, y otra de orden práctico, relativa al cultivo y recolección de materias primas idóneas, no sólo para la Medicina, sino para la Dietética y la industria.

Cuatrimestral. Ejemplar, 23 pesetas. Suscripción, 60 pesetas.

Genética Ibérica.—Publicación del Instituto «José Celestino Mutis».

Publica trabajos sobre Citología, Citogenética y Genética de los diversos materiales que constituyen el tema específico de investigación en los distintos Centros colaboradores de la revista, en España y Portugal, y los relacionados con la mejora de las especies vegetales que interesan en la Farmacognosia.

Trimestral. Ejemplar, 20 pesetas. Suscripción, 70 pesetas.

Microbiología Española.

En esta revista aparecen originales microbiológicos españoles y extranjeros, siendo el órgano de publicación de los trabajos leídos en las reuniones de la Sociedad de Microbiólogos Españoles y de los efectuados en el Instituto de Microbiología General y Aplicada.

Trimestral. Ejemplar, 22 pesetas. Suscripción, 80 pesetas.

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
ANALES DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL

Precio: 20 ptas.

Tomo IX. Núm. 6. ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISIOLOGIA VEGETAL noviembre-diciembre 1950