

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Anal. Edaf. Tomo XIV. Número 5. Págs. 249-312. Madrid, Mayo 1955

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:

Estación Experimental de Aula Dei. Zaragoza.	Laboratorio de Caminos de la Escuela Especial de Ingenieros de Caminos.
Instituto de Aclimatación. Almería.	Misión Biológica de Galicia. Pontevedra.
Instituto de Biología del Tabaco. Sevilla.	Sociedad Española de Ciencia del Suelo.
Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas.	Sociedad Española de Mecánica del Suelo y Cimentaciones.

Ejemplar.....	20 pesetas
Suscripción anual (doce números) ..	160 »

Toda la correspondencia a

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

TOMO XIV

NÚMERO 5

SUMARIO

	<u>Páginas</u>
Imbibición de agua por silicatos de estructura laminar, por <i>J. Cano-Ruiz</i> y <i>J. de Dios López González</i> ,... ..	249
Espectros de absorción infrarroja de minerales de la arcilla obtenidos mediante la técnica de comprimidos de BrK, por <i>Antonio Hidalgo</i> y <i>J. M. Serratosa</i>	269
Experiencias con fertilizantes en suelos arcillo-limosos de la provincia de Sevilla. Cultivo de trigo en secano, por <i>M. Chaves Sánchez</i> y <i>F. González García</i>	295

INFORMACION

NOTAS.—Homenaje e inauguración.—Congreso de Microbiología.—Congreso de Patología Comparada	311
---	-----

IMBIBICION DE AGUA POR SILICATOS DE ESTRUCTURA LAMINAR

por

J. CANO-RUIZ y J. DE DIOS LOPEZ GONZALEZ

I) INTRODUCCIÓN

Las fuerzas de atracción entre las láminas en los silicatos de estructura laminar son relativamente débiles y, en consecuencia, al ser estos silicatos puestos en contacto con un líquido de suficiente polaridad las moléculas que lo constituyen pueden, en algunos casos, introducirse entre las láminas del mismo en grado que dependerá de la intensidad de las fuerzas de atracción entre láminas y de la polaridad del líquido. El proceso de sorción de moléculas polares en estos silicatos ha sido estudiado por varios autores (1, 2, 3), y muy especialmente investigado en el caso de la sorción o imbibición de agua por montmorillonita. Gutiérrez Ríos y Martín Vivaldi (4) han estudiado la imbibición de agua por montmorillonita y caolinita homoiónicas saturadas con cationes alcalinos; Hoyos y Rodríguez (5) investigan la influencia del tratamiento térmico en este proceso; nosotros, en un trabajo anterior (6), hemos estudiado el mecanismo de la imbibición de agua por montmorillonitas tratadas con disoluciones de ácidos fuertes.

En el presente trabajo se estudia el proceso de imbibición de agua por montmorillonitas homoiónicas con cationes de cambio alcalinotérreos y de una vermiculita con iguales cationes de cambio. Idénticas investigaciones se han realizado con una sepiolita, un caolín y una ilita naturales.

Los resultados obtenidos en este trabajo, unidos a los ya existentes en la bibliografía, referentes en su mayor parte a montmo-

rillonita, nos permiten enjuiciar de una manera general la naturaleza del proceso de imbibición de agua para el grupo de silicatos de estructura laminar, que presenta gran interés, ya que dichos silicatos son constituyentes esenciales de la arcilla.

II) MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

1) MATERIALES

Los materiales empleados en este trabajo han sido: una montmorillonita de Tidinit (Marruecos español) y otra de Volclay (U. S. A.), designadas, respectivamente, como B₁ y B₂; vermiculita de Beni-Uxera (Marruecos español), caolín de Tarayuelas (Cuenca), ilita de Vermilion County (U. S. A.) y sepiolita de Vallecas. Estos materiales han sido caracterizados previamente (7, 8, 9).

La preparación de las muestras homoiónicas de montmorillonita y vermiculita se verificó pasando sobre unos 5 grs. de muestra un litro de disol. 1/2 N de acetato del catión correspondiente, lavando dos veces con agua destilada y luego con alcohol de 60 por 100 hasta que el líquido de lavado no acusó la reacción del catión empleado en la preparación de la muestra. Para la preparación de las muestras H⁺ se empleó una disol. de ClH 1/30 N, eliminando el exceso de acidez mediante lavados con agua destilada.

2) MÉTODOS EXPERIMENTALES

a) *Imbibición*

Para determinar las curvas de imbibición se empleó el aparato descrito en un trabajo anterior (6), que consta en esencia de una placa porosa unida a una microbureta, en la que por desplazamientos del menisco se puede leer la cantidad de agua tomada por la substancia. Las determinaciones se han efectuado tomando una cantidad de muestra aproximadamente igual a 0,2 grs., después de haber alcanzado el equilibrio en la atmósfera de un desecador que contiene SO₄H₂ al 50 por 100. La muestra era colocada en

un tubito de vidrio de 0,7 cm. de diámetro y unos 3 cm. de altura, cerrado en su parte inferior por un trocito de tela de seda. Este tubito así preparado, conteniendo la substancia, se colocaba sobre la placa porosa, la cual se cubría con un tapón de goma provisto de un capilar, y todo el sistema quedaba aislado del exterior mediante un vaso Dewar.

b) Rayos X

Para medir el espaciado basal (001) de la vermiculita, sometida a imbibición durante un tiempo determinado, se usó la técnica de polvo en agregados planos (10, 11, 12), que consiste en extender la muestra sobre el portasustancias, colocando después éste a un ángulo conveniente con respecto al haz incidente de rayos X. Se utilizó cámara «Unicam» con 8 cms. de radio y radiación de Cu K_α .

III) RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las tablas I a XIV se presentan los datos obtenidos, donde se expresan los gramos de agua de imbibición por 100 grs. de muestra en función del tiempo.

TABLA I
Capacidad de imbibición de $B_1 H^+$ (Peso inicial, 0,200 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	80
1'	110
2'	140
5'	160
10'	165
30'	170
1 h.	170
24	190
96	200
144	215
168	220

TABLA II

Capacidad de imbibición de $B_1 Mg^{2+}$ (Peso inicial, 0,201 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	50
1'	70
2'	80
3'	90
5'	95
10'	105
30'	135
1 h.	160
2	175
24	210
48	225
96	245
144	260
168	265
216	280
240	285

TABLA III

*Capacidad de imbibición de $B_1 Ca^{2+}$
(Peso inicial, 0,200 grs.)*

TIEMPO	% de agua de imbibición
1'	30
2'	50
3'	70
10'	95
30'	120
1 h	140
3	140
8	155
24	165
48	185
120	200
168	210
216	220

TABLA IV
 Capacidad de imbibición $B_1 Ba^{2+}$
 (Peso inicial, 0,198 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	45
1'	65
2'	95
3'	110
5'	125
15'	135
30'	135
1 h	140
8	150
48	170
72	175
96	185
264	215
312	220

TABLA V
 Capacidad de imbibición de $Bv H^+$
 (Peso inicial, 0,203 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
1'	90
2'	110
3'	115
5'	125
10'	140
15'	150
30'	155
1 h	155
2	160
18	175
48	180
68	185
120	190
168	195
240	205

TABLA VI

*Capacidad de imbibición de Bv Mg^{2+}
(Peso inicial, 0,206 grs.)*

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	15
1'	30
2'	60
3'	70
5'	90
10'	110
15'	130
30'	145
1 h.	150
2	160
18	175
24	180
72	195
96	200
144	205
168	210

TABLA VII

*Capacidad de imbibición de Bv Ca^{2+}
(Peso inicial, 0,200 grs.)*

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	55
1'	80
2'	100
3'	110
5'	130
10'	150
15'	155
1 h	165
20	185
96	205
120	210
168	215
240	220

TABLA VIII

*Capacidad de imbibición de $Bv Ba^{2+}$
(Peso inicial, 0,200 grs.)*

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	45
1'	70
2'	95
3'	115
5'	125
10'	140
30'	150
1 h	150
18	165
24	170
72	175
96	175
120	180
168	185
192	190

TABLA IX

*Capacidad de imbibición de vermiculita H^+
(Peso inicial, 0,201 grs.)*

TIEMPO	% de agua de imbibición
1'	25
2'	100
3'	110
5'	125
30'	135
1 h	140
2	140
24	150
48	155
120	160
144	165
192	171
264	180

TABLA X

Capacidad de imbibición de vermiculita Mg^{2+}
(Peso inicial, 0,198 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	20
1'	35
2'	90
3'	115
5'	130
10'	145
30'	150
1 h	150
2	150
24	160
72	170
168	175
264	180

TABLA XI

Capacidad de imbibición de vermiculita Ba^{2+}
(Peso inicial, 0,108 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	20
1'	90
2'	95
3'	105
5'	115
15'	125
30'	125
1 h	130
2	130
24	140
72	145
96	150
168	150
240	155

TABLA XII

Capacidad de imbibición caolinita natural
(Peso inicial, 0,200 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	30
1'	45
2'	65
3'	80
5'	90
10'	100
30'	105
1 h	105
24	115
48	120
72	125
96	127
144	135
168	135
192	137

TABLA XIII

Capacidad de imbibición de illita natural
(Peso inicial, 0,201 grs.)

TIEMPO	% de agua de imbibición
0,5'	15
1'	25
2'	45
3'	65
5'	105
10'	130
15'	155
30'	165
1 h	170
3	175
4	175
24	185
48	190
72	195
120	205
192	212
240	217

TABLA XIV

*Capacidad de imbibición de sepiolita natural
(Peso inicial, 0,201 grs.)*

TIEMPO	% de agua de imbibición
1'	145
2'	215
3'	260
5'	285
10'	300
15'	305
1 h	305
2	310
18	320
72	335
96	340
144	345

En las figuras 1, 2, 3 y 4 viene representado el logaritmo del agua de imbibición en función del logaritmo del tiempo para los casos estudiados.

Los datos para el espaciado (001) de vermiculita obtenidos por difracción de rayos X se muestran en la tabla XV. En las figuras 5 y 6 se muestran dos de los diagramas obtenidos.

TABLA XV

Espaciado (001) en Å de la vermiculita con distintos cationes de cambio y diferente tiempo de imbibición

MATERIAL	ESPACIADO (001) (Å)	
	2 horas imbibición	144 horas imbibición
Vermiculita - H ⁺	13,8	14,5
Vermiculita - Mg ²⁺	14,7	14,8
Vermiculita - Ba ²⁺	16,4	16,4

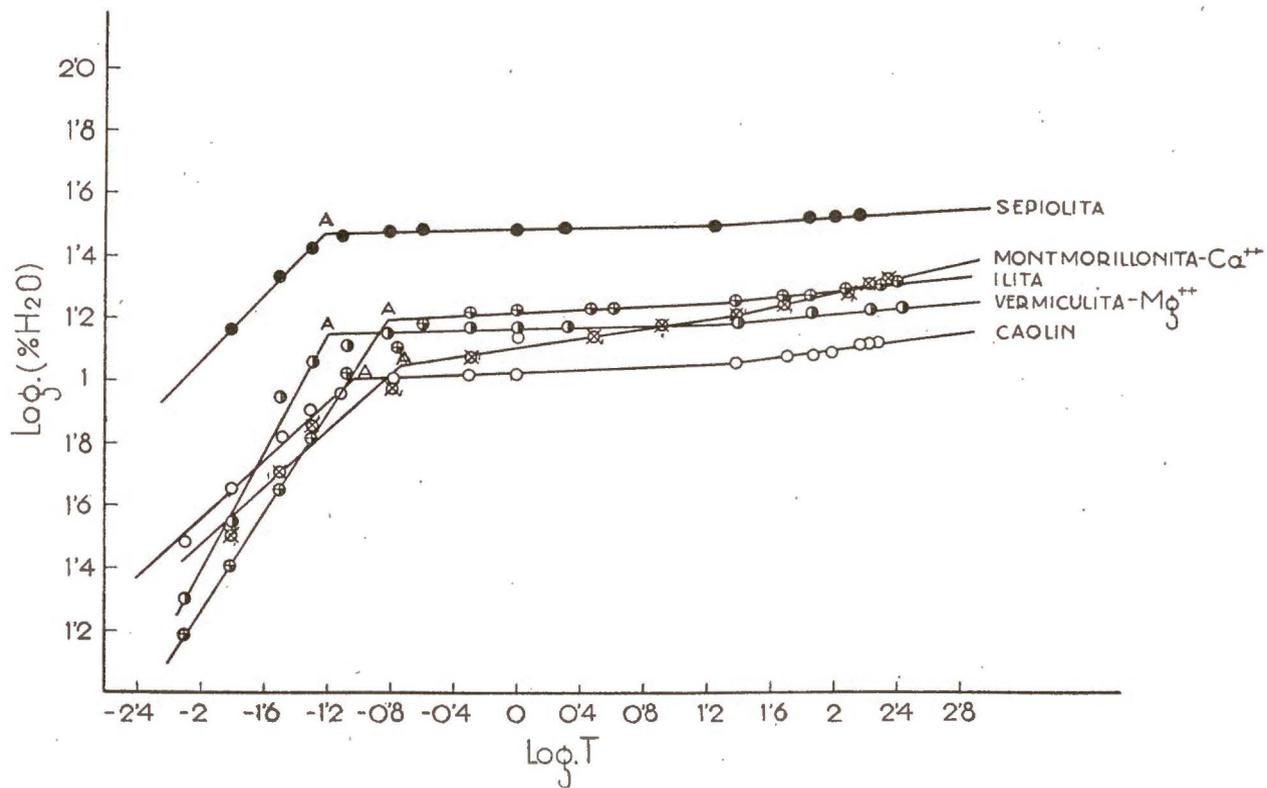


Fig. 1

Representación log de la imbibición de agua en función del log del tiempo para la Illita, Vermiculita, Montmorillonita, Caolín y Sepiolita.

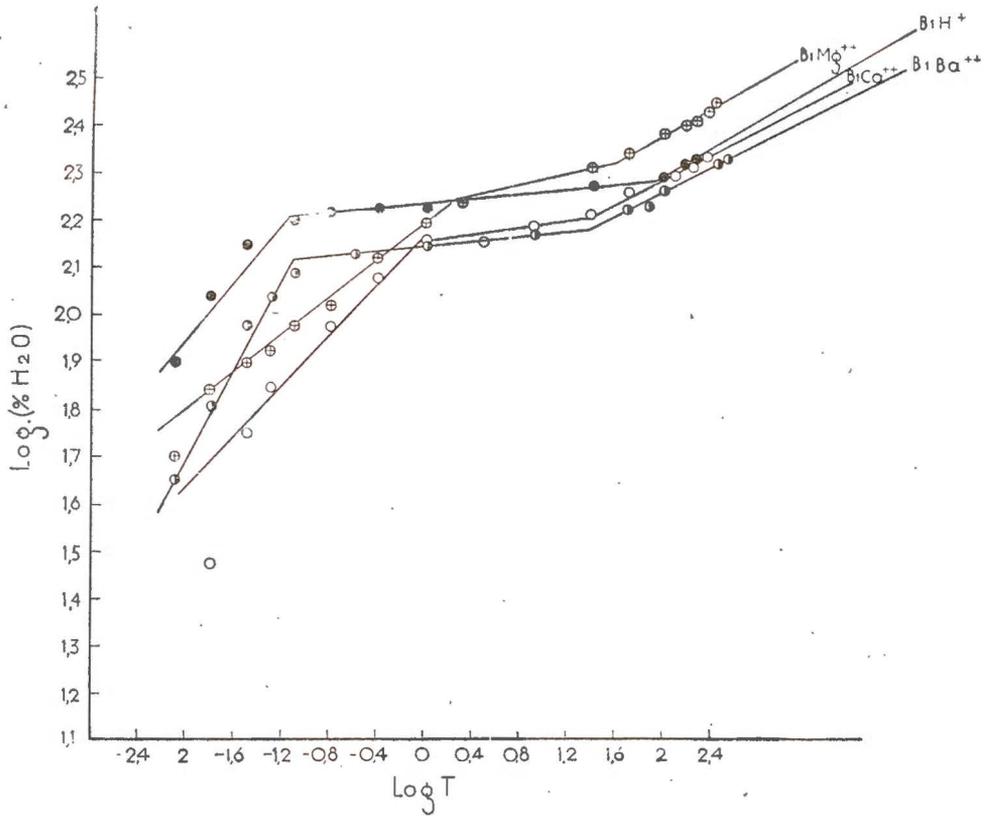


FIG. 2

Representación log de la imbibición de agua en función del log del tiempo para Montmorillonita B_1 con cationes de cambio alcalinotérreos e H^+ .

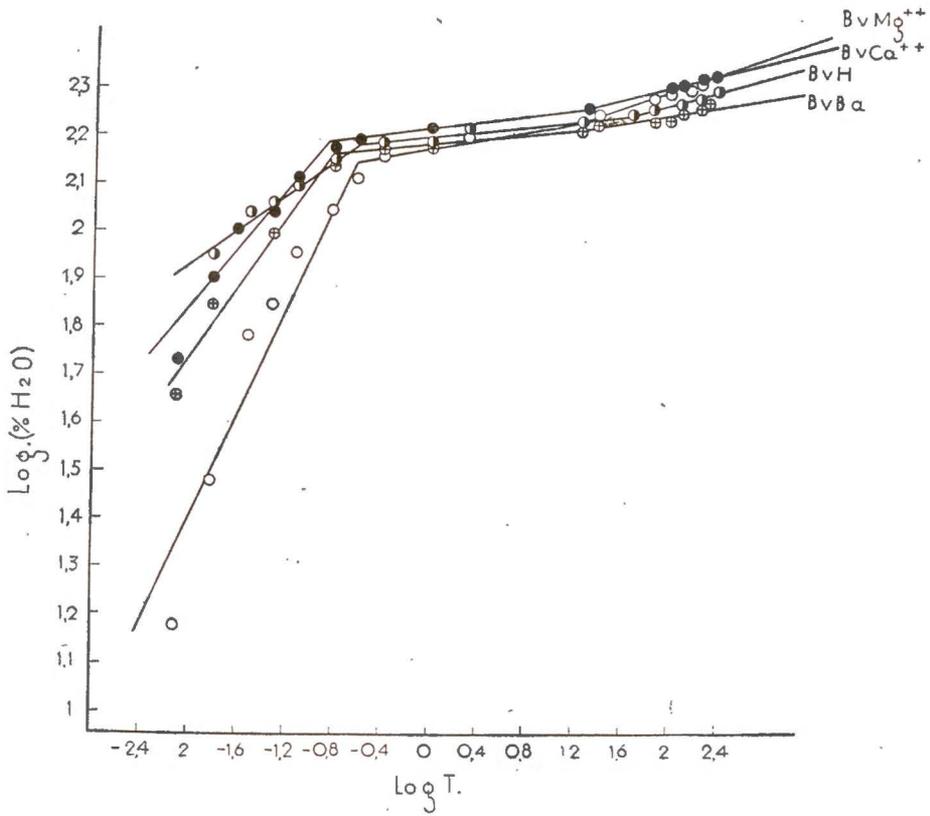


FIG. 3

Representación log de la imbibición de agua en función del log del tiempo para Montmorillonita Bv con cationes de cambio alcalinotérreos e H⁺.

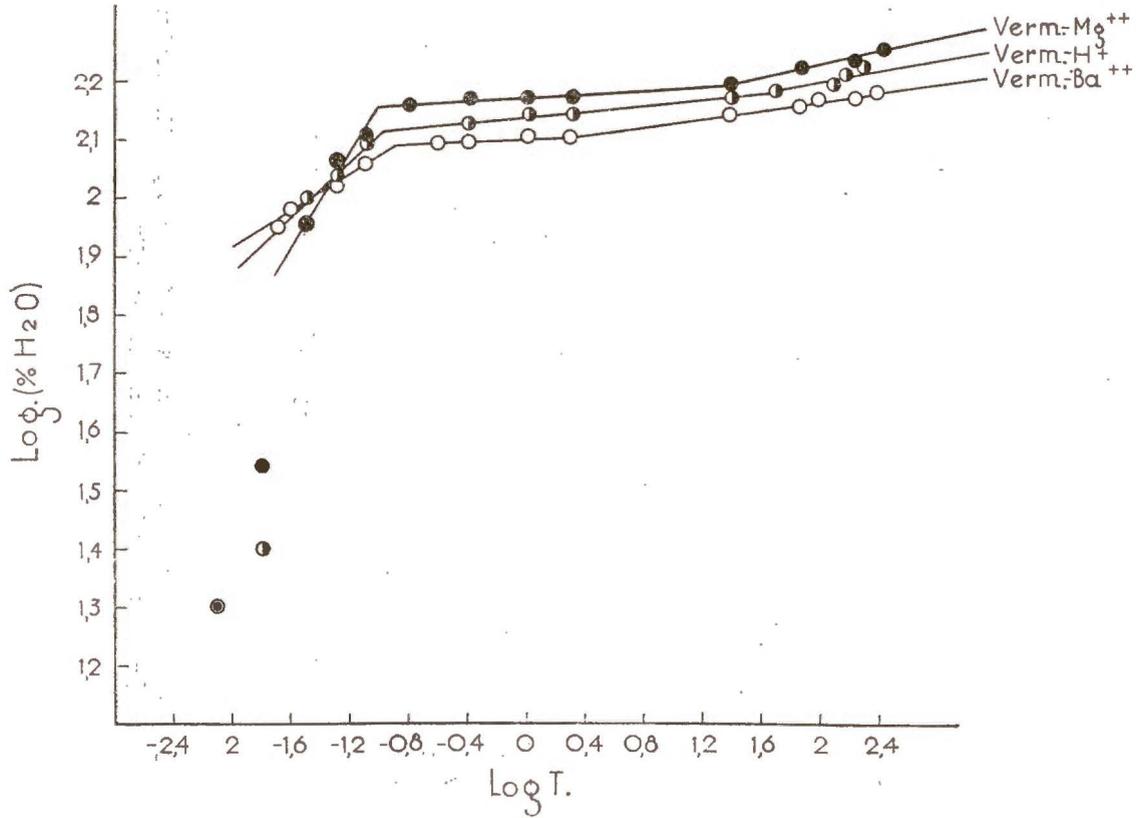


FIG. 4
Representación log de la imbibición de agua en función del log del tiempo para Vermiculita con cationes de cambio alcalinotérreos e H⁺.

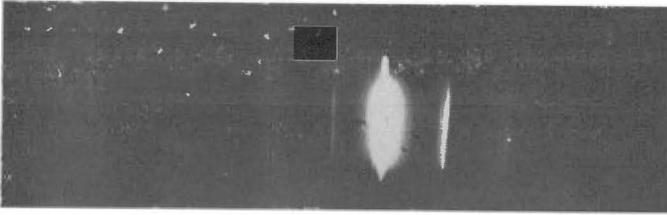


FIG. 5

Diagrama de rayos X de la Vermiculita-Ba²⁺ a las 2 horas de imbibición.

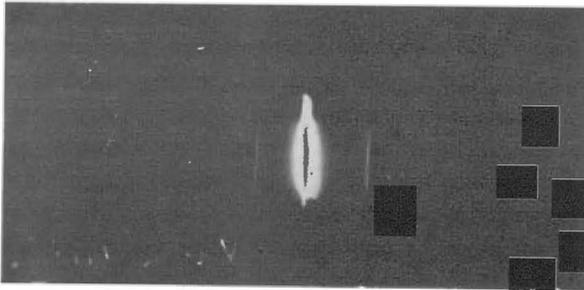


FIG. 6

Diagrama de rayos X de Vermiculita-Ba²⁺ a las 144 horas de imbibición.

IV) DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En la figura 1 puede observarse que la imbibición de agua en los silicatos de estructura laminar es un fenómeno constituido por tres procesos diferentes, que corresponden, en su representación logarítmica, a tres rectas de diferente pendiente. Este hecho había sido ya observado para la montmorillonita y caoín (4, 6), y puede ahora ser extendido a todo el grupo de silicatos de estructura laminar. En la tabla XVI se resumen los valores de las ordenadas A (agua intermicelar y capilar) y de las pendientes del agua interlaminar (causante del hinchamiento de los paquetes de láminas) y osmótica.

TABLA XVI

MATERIAL	PUNTO A (% H ₂ O)	PENDIENTE INTERLAMINAR	PENDIENTE OSMÓTICA
Montmorillonita B ₁ Ca ²⁺	115	0,16	0,25
Vermiculita Mg ²⁺	140	0,05	0,10
Ilita	160	0,05	0,15
Caolinita	105	0,05	0,15
Sepiolita	300	0,03	0,10

En la figura 1 y tabla XVI puede observarse una marcada diferencia entre los silicatos hinchables y los no hinchables con respecto al agua. Como es sabido, a los primeros pertenece la montmorillonita, cuya gráfica se caracteriza por la marcada presencia de los tres tramos ya estudiados. Se puede observar que los valores de las ordenadas de los puntos A (figura 1 y tabla XVI), que corresponden al agua intermicelar y capilar, son de igual orden de magnitud en todos los silicatos estudiados, excepto en la sepiolita; este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta la especial estructura de la sepiolita, en cierto modo tridimensional y con canales interestructurales (*) por los cuales puede penetrar el agua con facilidad, dando lugar a un valor excesivamente alto para la ordenada A.

El tramo interlaminar en la montmorillonita presenta una gran pendiente, tres veces mayor que la de los silicatos no hinchables; análogamente, la pendiente osmótica es aproximadamente el doble de la de los demás, como consecuencia de la fácil dispersión de las láminas. En los silicatos no hinchables (vermiculita, ilita, caolinita y sepiolita) la pendiente del agua interlaminar es prácticamente nula, lo cual indica que, en las condiciones de que se parte, el silicato ya posee todo el agua que es capaz de admitir

(*) Recientemente (1954) Bradley ha propuesto para la sepiolita una estructura análoga a la atapulgita. (Comunicación al III Congreso Internacional de Cristalografía. París. 1954.)

entre sus láminas, sin que se produzca ulterior hinchamiento; la pendiente osmótica es también pequeña, ya que no se ha producido dispersión de láminas, sino de micelas, cuya carga negativa externa parece ser la responsable del proceso osmótico. Es interesante hacer constar que la pendiente osmótica de estos silicatos no hinchables es del mismo orden de magnitud que la de un gel de sílice preparado e investigado por nosotros (6).

La altura del punto A y las pendientes interlaminares y osmóticas pueden constituir un auxiliar valioso en la caracterización de los citados silicatos.

Por otra parte, para investigar la influencia de los cationes de cambio en la hidratación de estos silicatos se estudió la imbibición de agua en montmorillonitas B_1 y B_v homoiónicas H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} y en vermiculita H^+ , Mg^{2+} y Ba^{2+} , por ser estos dos silicatos los de mayor capacidad de cambio. A partir de los valores de las pendientes del agua interlaminar y osmótica (tabla XVII)

TABLA XVII

MUESTRA	PENDIENTE INTERLAMINAR				PENDIENTE OSMOTICA			
	H^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	H^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
B_1	0,08	0,15	0,10	0,06	0,30	0,30	0,25	0,25
B_v	0,10	0,10	0,06	0,05	0,15	0,20	0,15	0,10
Vermiculita	0,05	0,05	—	0,05	0,10	0,10	—	0,10

y del nivel de los tramos en las gráficas (figuras 2, 3 y 4), se deduce que la capacidad de hidratación crece en el orden $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ tanto en la montmorillonita como en la vermiculita. Gutiérrez Ríos y Martín Vivaldi encuentran para la serie alcalina en la montmorillonita el orden $Cs < Rb < K < Na < Li$. Todo esto está de acuerdo con lo que era de esperar teniendo en cuenta el radio de los iones.

En cuanto a la hidratación de las muestras homoiónicas H^+ —situadas entre las Mg^{2+} y Ca^{2+} —, no pueden establecerse normas concretas debido a una posible destrucción parcial de la red en la preparación de las mismas, especialmente en la vermiculita.

La gran capacidad de hidratación de diversas montmorillonitas homioónicas ha sido investigada por diversos autores (13, 14) mediante determinaciones del espaciado basal, las cuales están de acuerdo con la gran pendiente observada en las gráficas de imbibición. La pendiente osmótica sigue el orden señalado anteriormente, lo cual indica que los cationes de cambio influyen, en la forma que era de esperar, en la dispersión de las láminas de la montmorillonita, las cuales, al dispersarse, forman un gel con espaciados relativamente grandes entre las láminas (13).

La capacidad de hinchamiento de la vermiculita queda saturada, en exceso de humedad, con dos capas de moléculas de agua interlamínar, según Barshad (15). Nosotros hemos sometido vermiculitas homioónicas H^+ , Mg^{2+} y Ba^{2+} a imbibición durante dos y ciento cuarenta y cuatro horas, respectivamente, y en dichas muestras, pese al exceso de agua, no se han encontrado variaciones en el espaciado basal para el mismo catión, como puede observarse en la tabla XV; los espaciados encontrados corresponden en todos los casos a dos capas de moléculas de agua interlamínar, lo cual justifica la pequeña pendiente de agua interlamínar obtenida; al no producirse dispersión de láminas también es pequeña la pendiente osmótica (tabla XVII).

Los autores agradecen al Dr. Douglas M. C. MacEwan las orientaciones y sugerencias recibidas durante la realización de este trabajo.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL
Estación Experimental del Zaidín. Granada

*Laboratorios de Química Inorgánica de la
Facultad de Ciencias de Granada*

RESUMEN

Se estudia el proceso de imbibición de agua en los silicatos de estructura lamínar (montmorillonita, vermiculita, ílita, caolinita y sepiolita), y se ha observado la existencia de tres procesos diferentes, cuya intensidad viene definida por las pendientes de las rectas que se obtienen en la representación logarítmica del fenómeno. En los silicatos no hinchables la pendiente del agua interlamínar es muy pequeña ($\approx 0,05$), siendo para los hinchables unas tres veces mayor ($\approx 0,16$); relaciones análogas se encuentran para la pendiente osmótica.

También se ha investigado la influencia de los cationes (alcalinotérreos) de cambio en la hidratación de la montmorillonita y vermiculita, habiéndose encontrado que la influencia es acusada en la montmorillonita por su gran capacidad de hinchamiento; en la vermiculita, a pesar de mantenerla en contacto con gran exceso de agua durante ciento cuarenta y cuatro horas, el espaciado encontrado siempre es el que corresponde a dos capas de moléculas de agua interlaminares.

SUMMARY

The imbibition of water on the silicates of layer structure (montmorillonite, vermiculite, illite, kaolinite and sepiolite) has been studied. Three different processes are observed, which correspond to the three straight lines obtained when imbibition water is plotted against time in log. scale. The slopes for the interlamellar and osmotic water are greater for swelling silicates than for nonswelling ones.

The influence of the exchange cations on hydration (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) has been investigated in montmorillonite and vermiculite. This influence is greater for montmorillonite than for vermiculite; in the last, the limiting swelling corresponds to a double layer of water molecules. This has been tested in contact with water for 144 hours in which the basal spacings were measured.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BAVER, L. D. y WINTER KORN, H. 1934. *Soil Sci.* 38, 291.
- (2) FNSMINGER, L. E. y GISEKING, J. E. 1939. *Soil Sci.* 48, 467; 1941. *Soil Sci.* 51, 125.
- (3) MACÉWAN, M. C. 1951. X-Ray Identification and Structure of Clay Minerals. Cap. IV, pág. 86. Mineralogical Society of Great Britain Monograph. London.
- (4) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y MARTÍN VIVALDI. 1949. *Anal. de la R. S. E. Fis. y Quím.* 45 B, 343.
- (5) HOYOS DE CASTRO, A. y RODRÍGUEZ, J. 1952. *Anal. Edaf.* 11, 125.
- (6) LÓPEZ GONZÁLEZ, J. DE D. y CANO RUIZ, J. 1955. *Anal. Edaf.* 14, 85.
- (7) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1948. *Anal. Edaf.* 7, 605.
- (8) HOYOS DE CASTRO, A., GONZÁLEZ GARCÍA, F. y MARTÍN VIVALDI, J. L. 1950. *Anal. de la R. S. E. de Fis. y Quím.* 46B, 715.
- (9) MARTÍN VIVALDI, J. L. y CANO RUIZ, J. 1953. *Anal. Edaf.* 12, 827.
- (10) BRADLEY, W. F., GRIM, R. E. y CLARK, G. L. 1937. *Zeit. Krist.* 97, 216.
- (11) BRINDLEY, G. W. y ROBINSON, K. 1936. *Min. Mag.* 27, 242.
- (12) MACÉWAN, D. M. C. 1946. *J. Soc. Chem. Ind.* 65, 298.
- (13) NORRISH, K. y QUARK, J. P. 1954. *Nature.* 173, 255.
- (14) MOONEY, R. W., KEENAN, A. G. y WOOD, L. A. 1952. *Jour. Am. Chem. Soc.* 74, 1371.
- (15) BARSHAD, I. 1950. *Am. Min.* 35, 225.

ESPECTROS DE ABSORCIÓN INFRARROJA DE MINERALES DE LA ARCILLA OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE COMPRIMIDOS DE BrK

por

ANTONIO HIDALGO y J. M. SERRATOSA

La aplicación de los espectros de absorción infrarroja a la caracterización de silicatos (1) se conoce desde que, en 1900, Co-blentz (2 y 3) obtuvo los espectros de varios de estos minerales tallados en láminas.

Recientemente, Keller y Picket (4 y 5) y Adler y sus colaboradores (6) han publicado una colección de espectros de absorción infrarroja de varios minerales de la arcilla obtenidos con células de absorción en polvo. Hunt y sus colaboradores (7 y 8) han utilizado el mismo método para caracterizar los minerales constituyentes de algunas rocas y, por último, Launer (9) ha intentado una interpretación de las bandas registradas.

En un trabajo anterior (10) nosotros dimos a conocer los espectros de absorción infrarroja de una serie de minerales silícicos e hicimos una asignación de las bandas encontradas. Las células de absorción entonces utilizadas se prepararon mediante las sustancias en polvo, y en los casos en que fué posible se obtuvieron films que fueron utilizados como células de absorción.

En el presente trabajo se repite la obtención de un cierto número de los espectros ya publicados y se dan otros originales utilizando una nueva técnica en la preparación de las células de absorción, lo que ha permitido mejorarlos.

Los minerales estudiados son los siguientes:

1. Caolín de Lage (Galicia).
2. Caolín de Liria (Valencia).
3. Caolín de Chelva (Valencia).
4. Caolín de S. Bernardo (Cuenca).
5. China Clay (Londres).
6. Arcilla blanca de Sangra, S. A. (La Cañada de Verich, Teruel).
7. Arcilla de Maaza (Marruecos).
8. Bentonita de Tidinit (Marruecos).
9. Bentonita de Almería.
10. Arcilla esméctica de Sierra Gádor (Almería).
11. Atapulgita (Attapulgis, Georgia, U. S. A.).
12. Sepiolita de Cabañas de la Sagra (Toledo).
13. Talco de Somontín (Almería).
14. Talco de Tijola (Almería).
15. Talco de Purchena (Almería).
16. Arcilla de Norah (Villaverde, Madrid).
17. Arcilla de Pinilla (Alcalá, Madrid).
18. Pirofilita (North Caroline, U. S. A.).
19. Vermiculita de Badajoz.
20. Vermiculita de Beni-Buxera (Marruecos).
21. Moscovita.

Estos minerales han sido estudiados e identificados con anterioridad (11) por otros métodos físico-químicos.

Las muestras números 5 y 6 son caolinitas; la muestra número 7, haloisita; la número 10, montmorillonita, y las números 16 y 17, ilitas.

En estos últimos años se ha dado a conocer una nueva técnica para la obtención de espectros de absorción infrarroja, que es probablemente el método más perfecto para el estudio de las sustancias en estado sólido. Se ha encontrado que es posible preparar comprimidos diluyendo el sólido en bromuro potásico, y sometiendo luego a presión; estos comprimidos son transparentes y de concentración conocida, pueden utilizarse fácilmente como células

de absorción y eliminan de este modo las dificultades e interferencias que resultan del uso de disolventes y de nujol.

Este método ha sido propuesto por Stimson (12) y Schiedt (13). Este último lo ha estudiado con detalle y lo ha desarrollado posteriormente. En el presente trabajo se utiliza por primera vez para la obtención de los espectros de los minerales de la arcilla, por lo que ha tenido que ajustarse a los problemas propios de estas sustancias.

Una de las dificultades mayores en la preparación de muestras para la obtención de espectros de absorción infrarroja estriba en el problema de encontrar disolventes orgánicos apropiados. Si no se encuentran hay que recurrir a preparar las células de absorción en polvo o por la técnica del nujol. Las células de absorción así obtenidas tienen el inconveniente de producir pérdidas por difusión, y en las últimas se presenta, además, la interferencia de las bandas propias del nujol, por lo que no pueden aplicarse a trabajos cuantitativos.

Según el nuevo método, la muestra, finamente triturada, se mezcla con bromuro potásico y se coloca en un molde apropiado, donde se somete a presión en una prensa hidráulica. Se han ensayado varios haluros, siendo el bromuro potásico el que tiene mejor transmisión.

Esta nueva técnica presenta las siguientes ventajas:

1. No existen pérdidas por difusión, especialmente en la región de longitudes de onda corta.
2. No hay oscurecimiento en ninguna región espectral debido al medio de suspensión, ya que el bromuro potásico es transparente hasta 25μ .
3. Mejor separación y delimitación de las bandas, ya que se obtiene una dispersión casi molecular.
4. El análisis cuantitativo se simplifica mucho y es más preciso, ya que sólo es necesario conocer la proporción de la muestra con relación al bromuro potásico, no existiendo efectos de fondos ni bandas que interfieran con la absorción de la muestra.
5. Este método permite conservar la muestra para referencias posteriores, sin evaporación del disolvente o cambio en la composición.

PARTE EXPERIMENTAL

Nos hemos servido, para la obtención de los espectros registrados, de un espectrómetro «Hilger» D. 209 con haz sencillo. Para cubrir toda la región espectral estudiada se ha utilizado un prisma de fluoruro de litio entre 5.000 y 2.000 K., y otro de cloruro de sodio entre 2.000 y 500 K.

El método de separación de la fracción coloidal del mineral se ha realizado de la siguiente forma:

Se han dispersado las muestras en agua, a las que se había añadido unos centímetros cúbicos de amoníaco, con objeto de favorecer dicha dispersión. A continuación se ha separado por sedimentación, aplicando la ley de Stokes, la fracción menor de 1.12μ . La suspensión así obtenida se pasó sucesivamente a través de tres columnas que contenían:

- 1.^a Amberlita IR 105 en forma ácida.
- 2.^a Amberlita IR 400 en forma básica; y
- 3.^a Amberlita IRC 50 potásica.

En cada caso se determinó la concentración de la suspensión.

Para formar la célula de absorción se añadió a un gramo de bromuro potásico Merk R. A. la cantidad de suspensión necesaria para obtener concentraciones que fueran del 0,1 al 0,5 por 100. La mezcla se secó en la estufa a 100° C., se trituró en un mortero de ágata y se pasó a continuación por tamiz de 40 mallas por centímetro. La pastilla se obtiene por presión en el dispositivo que describimos a continuación.

El molde utilizado es evacuable y se basa en el ideado por Schiedt (fig. 1). Consta de una parte troncocónica (C) dividida en dos mitades, lo que permite extraer fácilmente la pastilla una vez formada. A una tercera parte de su altura total lleva interiormente un canal que comunica con el conducto de evacuación, donde se acopla una bomba de vacío. La pieza cónica va en el interior de un cuerpo central (D) de fundición que descansa sobre una base (G) mediante una goma circular (F). La compresión se realiza mediante un pistón (E) y una pieza (A), unida también al cuer-

po central por medio de otra junta de goma (B) de menor diámetro que la anterior. Las dos gomas tienen por objeto conseguir

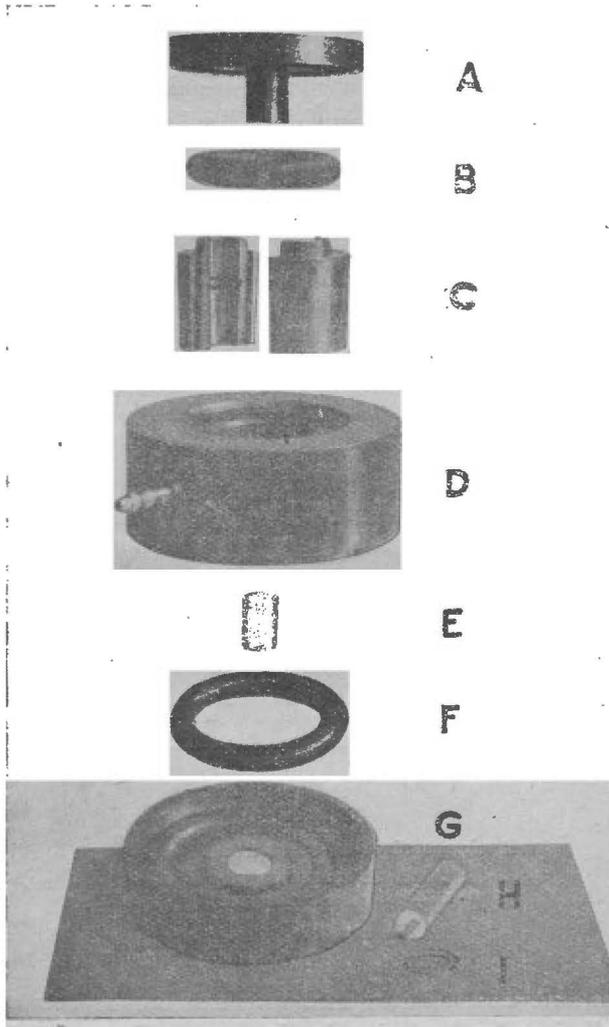


FIG. 1.

Molde para la obtención de los comprimidos de bromuro potásico.

un cierre hermético de la cámara de compresión. Las dimensiones del molde son tales que permiten obtener discos de 22 mm. de diá-

metro, cuyo espesor, utilizando un gramo de BrK, es aproximadamente de 1 mm.

La forma de operar es la siguiente: la muestra, finamente pulverizada y seca, se coloca en el interior del molde, y mediante un pistón de material plástico (H) se procura repartirla lo más homogéneamente posible. Se ajusta la parte superior y se coloca el conjunto en la prensa, sometiéndolo a una presión ligera. Se hace

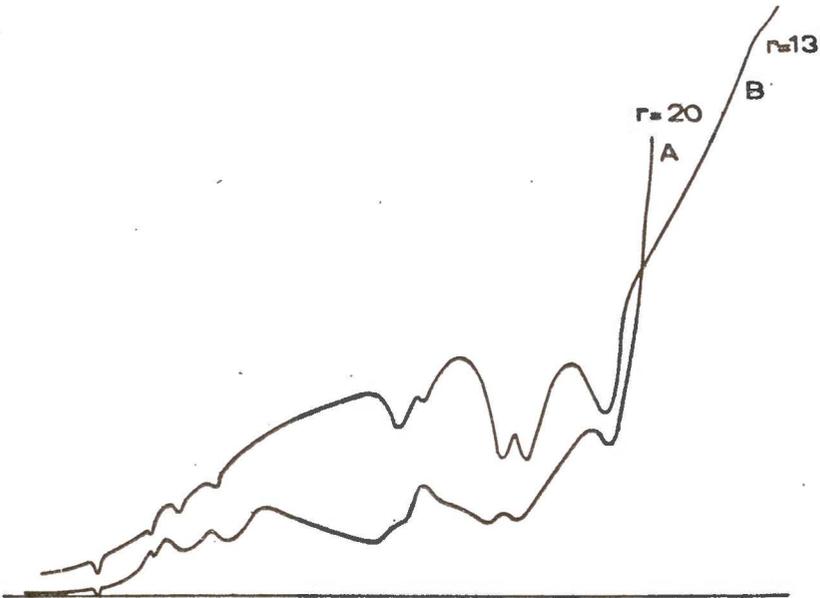


FIG. 2.

Registros directos del caolin de Lage.

A, célula de absorción en polvo.

B, pastilla de BrK.

r, rendija utilizada.

el vacío durante dos minutos mediante una bomba rotatoria, con el fin de eliminar las burbujas de aire que pudieran quedar ocluidas en la lámina. A continuación se aumenta la presión hasta 32 toneladas (ocho toneladas por centímetro cuadrado, aproximadamente), se deja actuar durante otros dos minutos sin dejar de hacer el vacío. Para extraer la pastilla se desarma el molde, se in-

tercala entre la base y el cuerpo central un anillo de materia plástica (I) de dimensiones convenientes y se somete el conjunto a una presión suave para extraer la pieza cónica. Una vez conseguido esto, al abrir la pieza cónica se desprende fácilmente la pastilla formada.

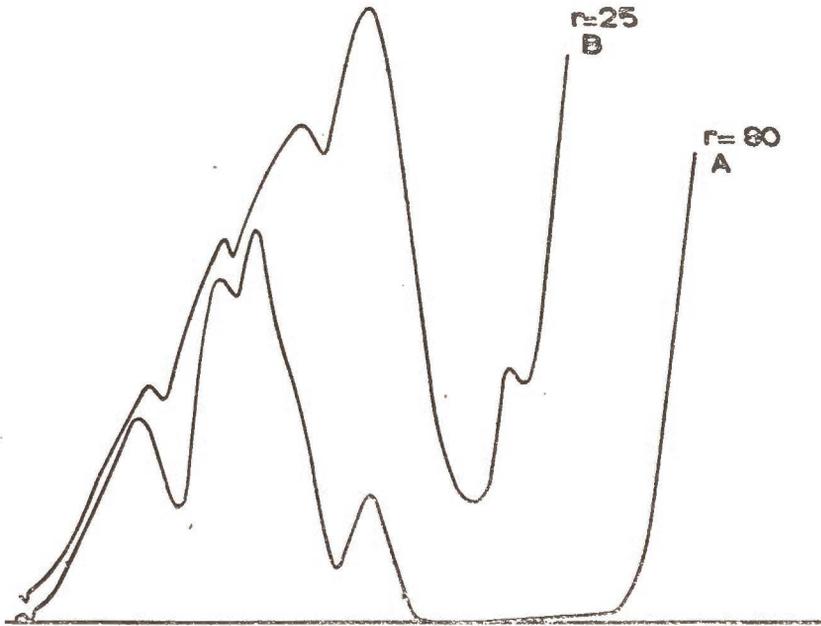


FIG. 3.

Registros directos de la bentonita de Almería.

A, film.

B, pastilla de BrK.

r, rendija utilizada.

Las láminas así obtenidas son perfectamente transparentes y claras. La concentración ideal para la obtención de buenos espectros, en el caso de los minerales de la arcilla, es de 0,1 por 100, pues, en general, cuando se sobrepasa esta concentración la célula resulta demasiado absorbente.

Es muy importante que la muestra se encuentre perfectamente seca y pulverizada lo más finamente posible. Si la pastilla aparece

transparente inmediatamente después de formada y va perdiendo transparencia con el tiempo, es debido a que no se efectuó el vacío correctamente.

Los espectros obtenidos mediante esta técnica se han mostrado claramente superiores a los obtenidos con células en polvo solo y con nujol, e incluso a los obtenidos mediante films. La transmisión está notablemente mejorada y las bandas resultan más netas al permitir el uso de rendijas más finas. Como ejemplo de los resultados obtenidos damos en las figuras 2 y 3 los registros directos de un caolín y una bentonita en los que se ha utilizado células de absorción en polvo, film y pastillas de KBr . En los registros se indica la rendija utilizada en cada caso para que pueda apreciarse la ganancia de transmisión obtenida.

La posición de las bandas de absorción ha sido apreciada sobre curvas de calibrado determinadas con las bandas de absorción del benceno en estado líquido, poliestireno (en una película de 25μ), vapor de agua y anhídrido carbónico atmosférico.

La intensidad de las bandas ha sido apreciada sobre las curvas de absorción comparadas con una curva de emisión realizada a través de una pastilla de bromuro potásico de un gramo obtenida en idénticas condiciones.

RESULTADOS

En los gráficos de las figuras 4 a 24 y en la tabla I se consiguen la posición en número de ondas e intensidades en tantos por ciento de absorción de las bandas registradas. En la parte inferior de cada curva figura también la longitud de onda en μ .

DISCUSIÓN

Cuando se estudian los espectros registrados se observa que los correspondientes a minerales de la misma clase presentan una gran semejanza y, aunque en ciertos casos tienen pequeñas diferencias, completamente lógicas por tratarse de minerales y no de sustancias puras, son lo suficientemente característicos para que puedan constituir un método de identificación. Es particularmente

TABLA I

Números de onda en kayser de las bandas registradas.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
Caolín de Lage.....	3680		1112	1038	1015	940	918			790	757				
Caolín de Liria.....	3670		1112	1035	1013	940	917			791	752				
Caolín de Chelva.....	3675		1112	1035	1013	940	917			798	759				
Caolín de S. Bernardo.....	3670		1112	1035	1013	940	917			798	759				
China Clay.....	3670		1112	1035	1013	940	916			795	751				
Arcilla blanca de Sangra.....	3685		1112	1038	1015	940	916			799	753				
Arcilla de Maza.....	3675	3490	1093	1038			915			793	723				
Bentonita de Tidinit.....	3620	3420	1088	1030			918	880		795					
Bentonita de Almería.....	3610	3465	1085	1033			915		837						
Arcilla de Sierra Gádor.....	3612	3400	1090	1038			917	875	838						
Atapulgita.....	3575	3130	1195	1125	1100	1035	990	915							
Sepiolita.....	3650	3405	1063	1027						798					
Talco de Somontín.....	3595		1049	1023							670				
Talco de Tijona.....	3600			1023				881	847	791					
Talco de Purchena.....	3600			1023				881		791					
Arcilla de Norah.....	3560	3200	1109	1022			915								
Arcilla de Pinilla.....	3558	3210	1109	1022			917								
Pirofilita.....	3600		1125	1058		952		856	837	801	781				
Vermiculita de Badajoz.....	3600			1017											
Vermiculita Beni-Buxera.....	3600			1017											
Moscovita.....	3610			1023						800					
	m	d	m	m	f	f	f	m	m	d	d	d	d	d	d

f., banda fuerte; m., banda media; d., banda débil.

notable la exacta coincidencia en posición e intensidades relativas de las bandas registradas en las seis caolinitas.

Las bandas de absorción obtenidas pueden agruparse en once series, tal como lo hemos hecho en la tabla I. La serie 4, de acuerdo con la asignación hecha por Launer (9), supondremos está producida por las oscilaciones del grupo Si-O contenido en los tetraedros de sílice; o sea, corresponderá a una vibración de valencia «stretching» del referido oscilador. La serie presenta una gran regularidad y un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores en las illitas, vermiculitas y moscovita, producido por la sustitución parcial de Si por Al.

Si consideramos las vibraciones correspondientes a un modelo tetraédrico regular, según Kolrausch (14) debe producir cuatro vibraciones, tres de las cuales son degeneradas. Estas vibraciones se pueden agrupar, según el referido autor, como pertenecientes: la n_1 a la clase A_1 , la $n_{2,3}$ a la clase E y las $n_{4,5,6}$ y $n_{7,8,9}$ a la clase F_2 ; de todas ellas tan sólo las de la clase F_2 son activas en infrarrojo. Ahora bien, de estas vibraciones la $n_{4,5,6}$ corresponde a una vibración de deformación y la $n_{7,8,9}$ de valencia; por la posición que las bandas ocupan en los espectros de moléculas similares parece lógico atribuir a la $n_{7,8,9}$ la serie 4. Naturalmente, en el caso de un mineral no se trata exactamente de una molécula tetraédrica regular; por tanto, puede haber variaciones de esta estructura ideal que al modificar la simetría haga desaparecer la degeneración, desdoblándose las bandas; éste pudiera ser el origen de la serie 5, que con gran regularidad se presenta en los registros de las caolinitas.

La serie de bandas 3 puede asignarse a la vibración de valencia «stretching» del grupo Al-OH, contenido en los octaedros de alúmina. Esta frecuencia se desplaza hacia longitudes de onda mayores en las betonitas, efecto producido por la sustitución parcial de Al por Mg. Este desplazamiento es más acusado en la sepiolita y mayor aún en el talco, donde la sustitución es total. Hasta el extremo que la banda se confunde con la 1023 K de tal manera que de los tres espectros obtenidos sólo en el talco de Somontin ha podido medirse ésta. La posición que esta banda presenta en la

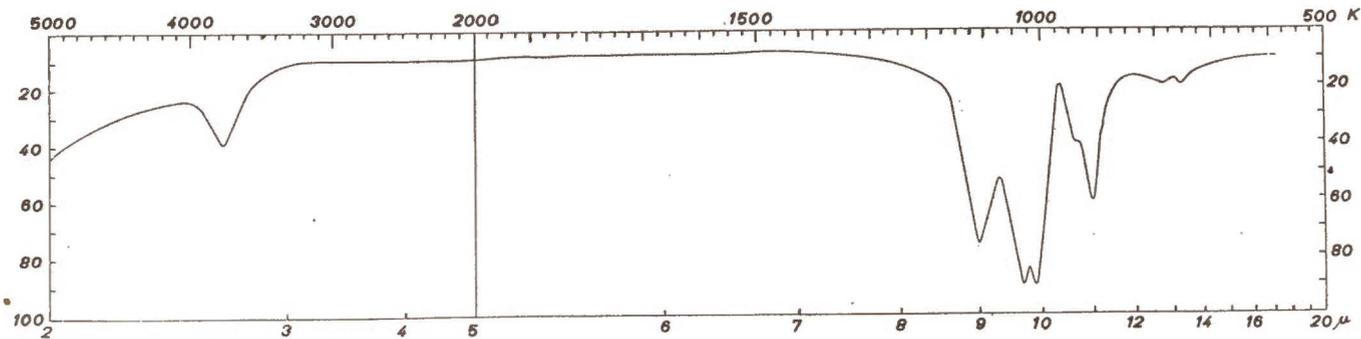


FIG. 4.—Caolín de Lage (Galicia).

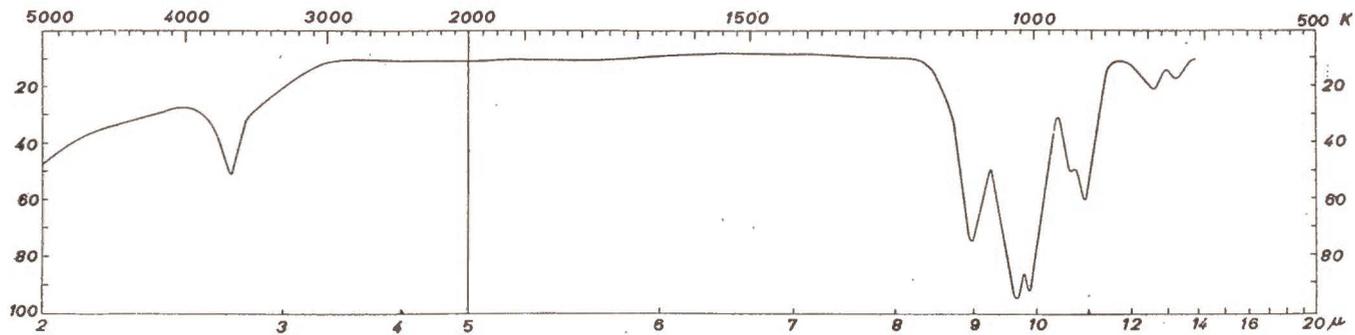


FIG. 5.—Caolín de Liria (Valencia).

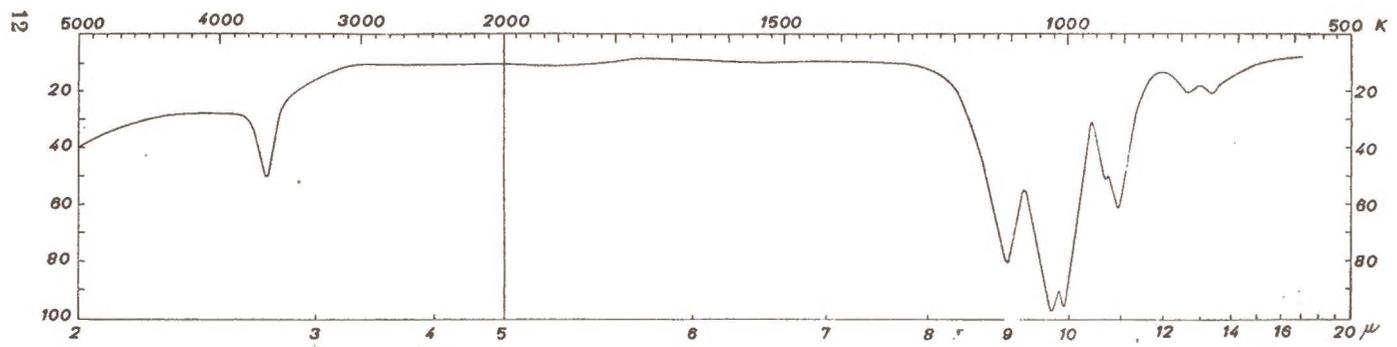


FIG. 6.—Caolín de Chelva (Valencia)

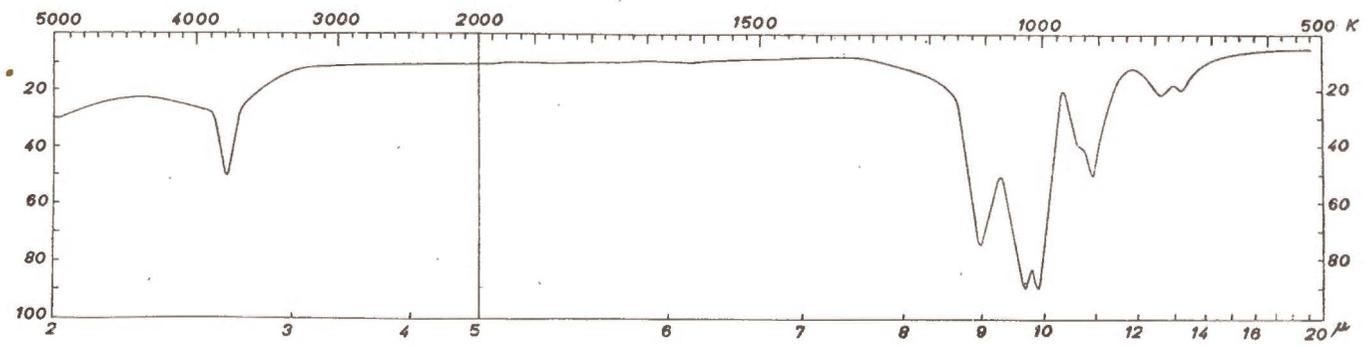


FIG. 7.—Caolín de San Bernardo (Cuenca).

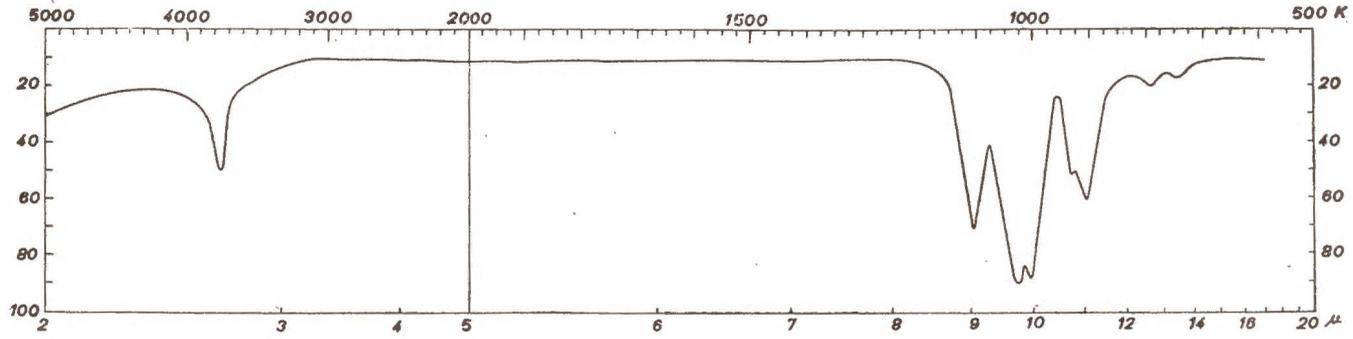


FIG. 8.—China Clay (Londres).

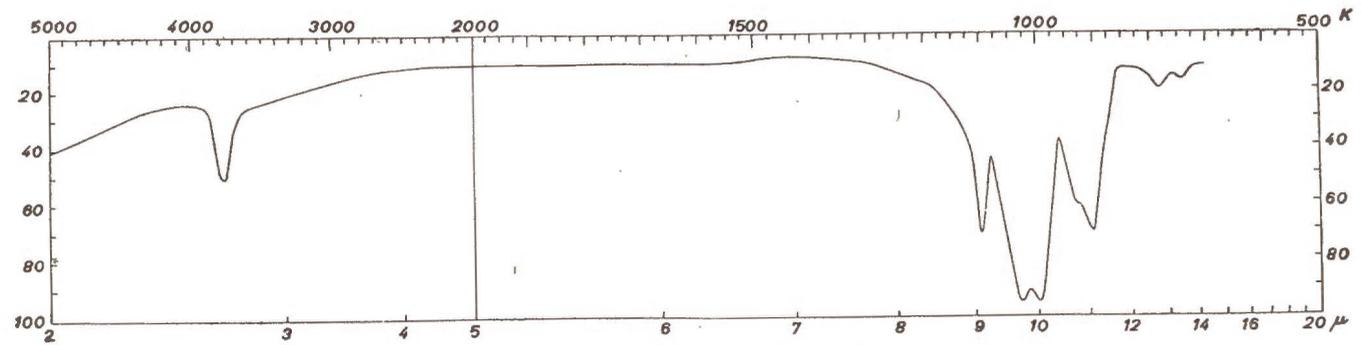


FIG. 9.—Arcilla blanca de Sangra, S. A. (La Cañada de Verich, Teruel).

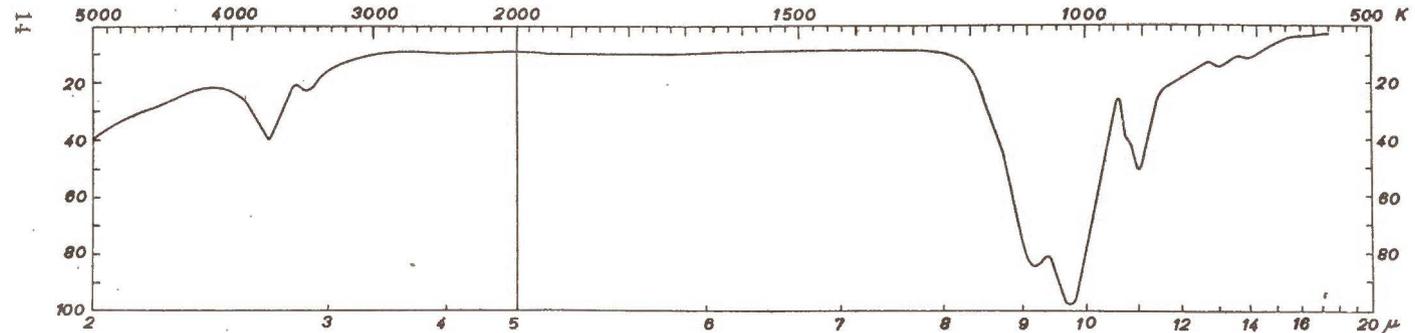


FIG. 10.—Arcilla de Maaza (Marruecos)

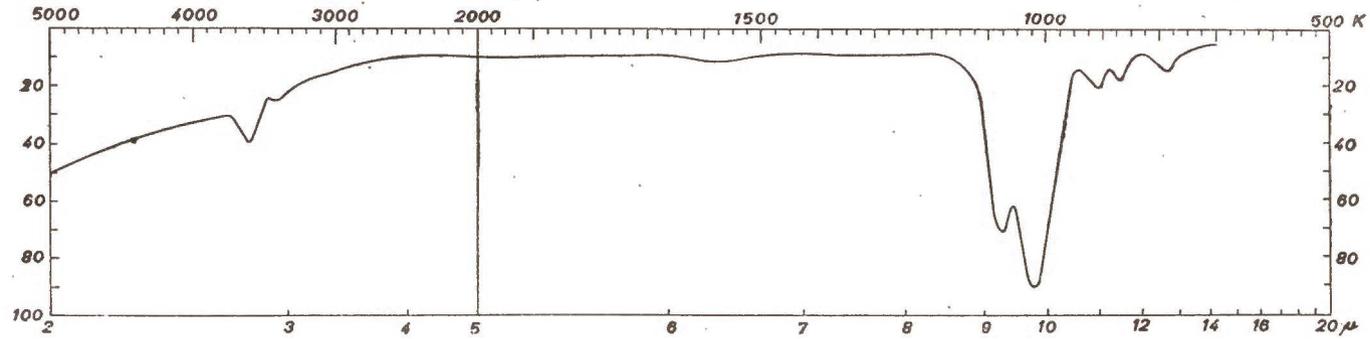


FIG. 11.—Bentonita de Tidinit (Marruecos).

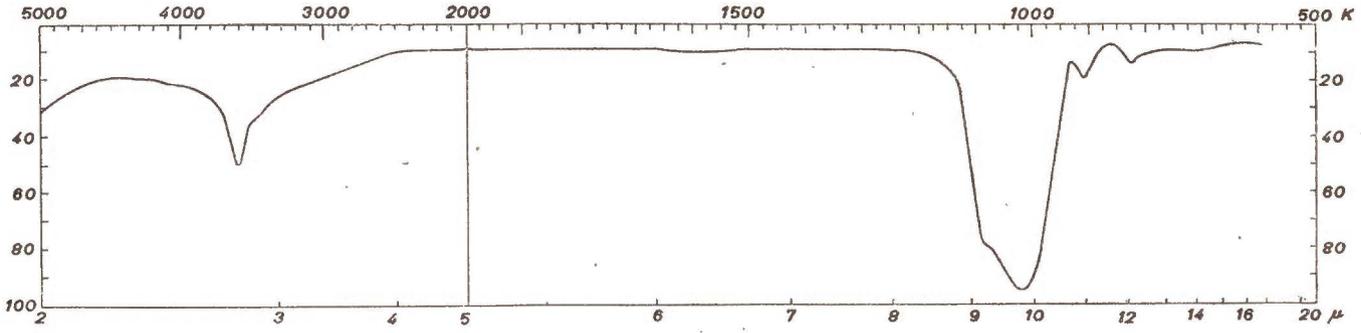


FIG. 12.—Bentonita de Almería.

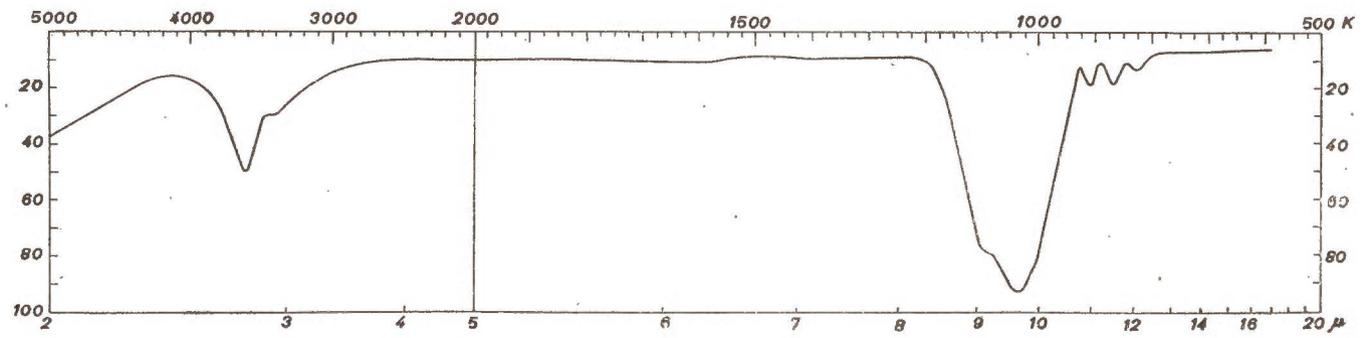


FIG. 13.—Arcilla esmética de Sierra Gádor (Almería).

16

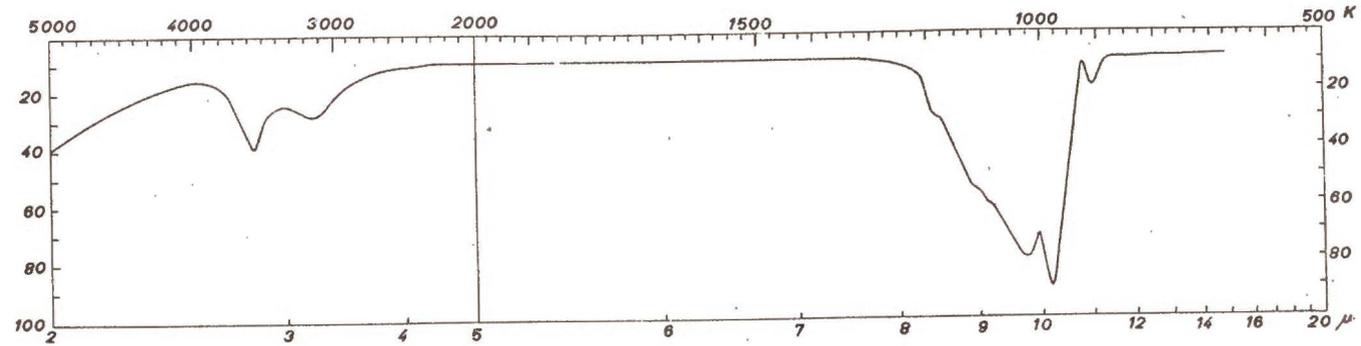


FIG. 14. Atapulgita (Atapulgos, Georgia, U. S. A.).

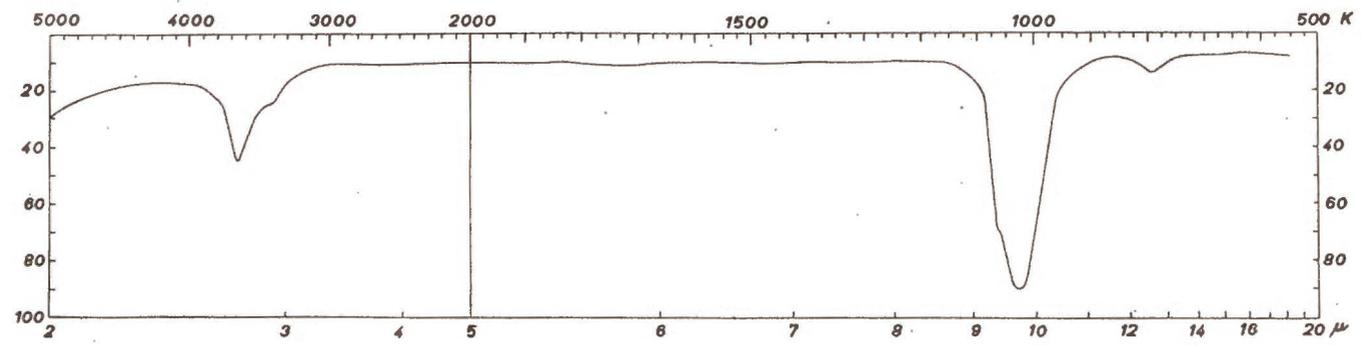


FIG. 15.—Sepiolita de Cabañas de la Sagra (Toledo).

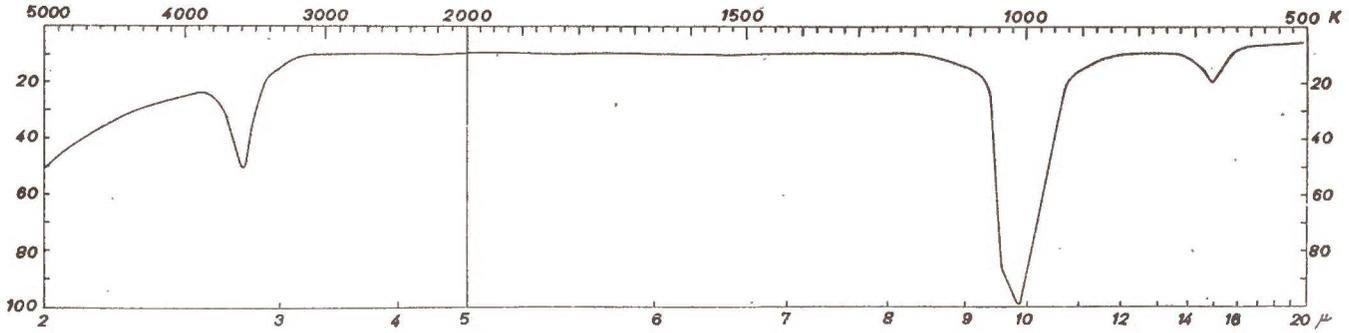


FIG. 16.—Talco de Somontín (Almería).

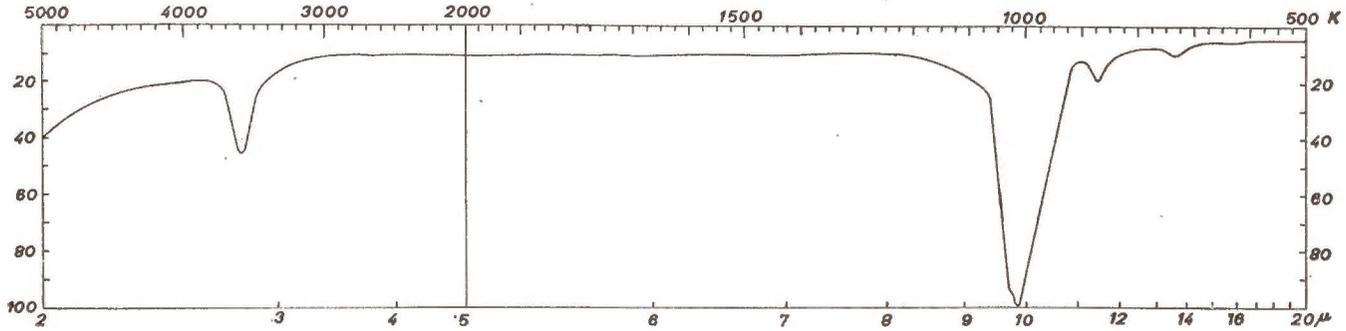


FIG. 17.—Talco de Tijola (Almería).

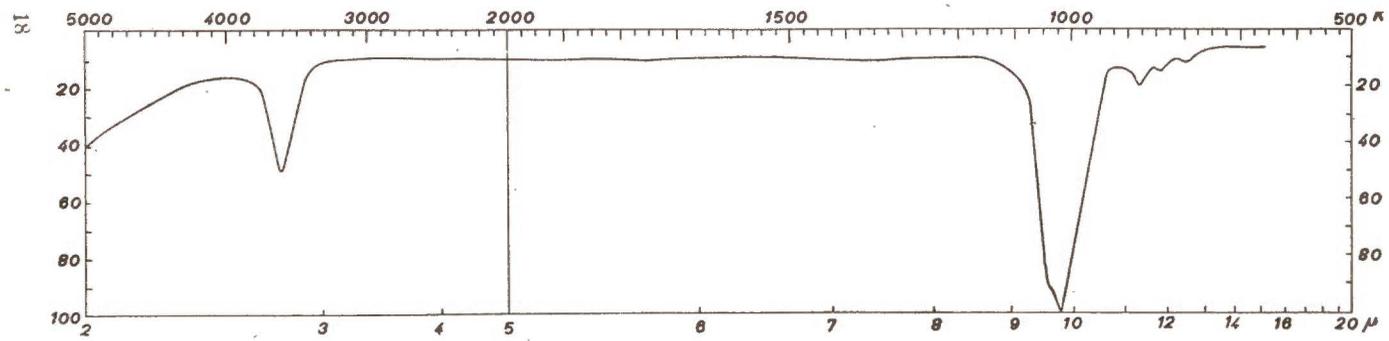


FIG. 18.—Talco de Purchena (Almería).

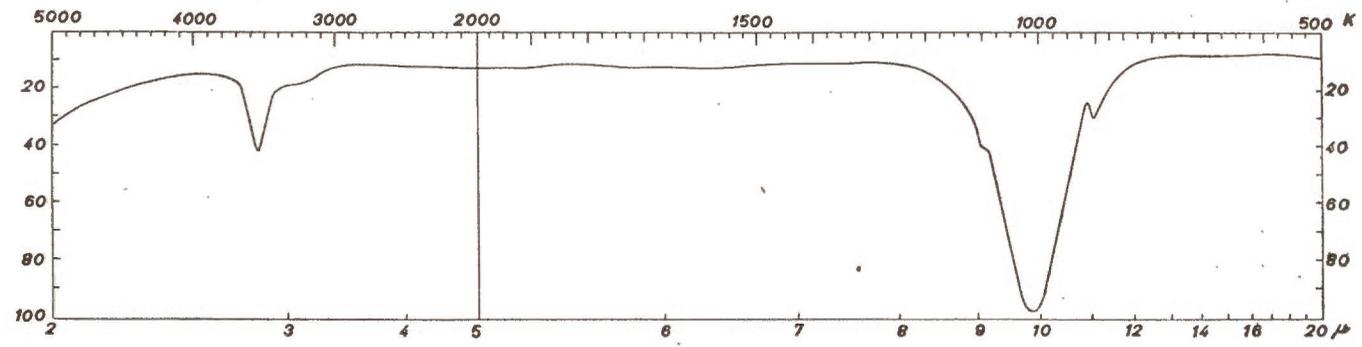


FIG. 19.—Arcilla de Norah (Villaverde, Madrid).

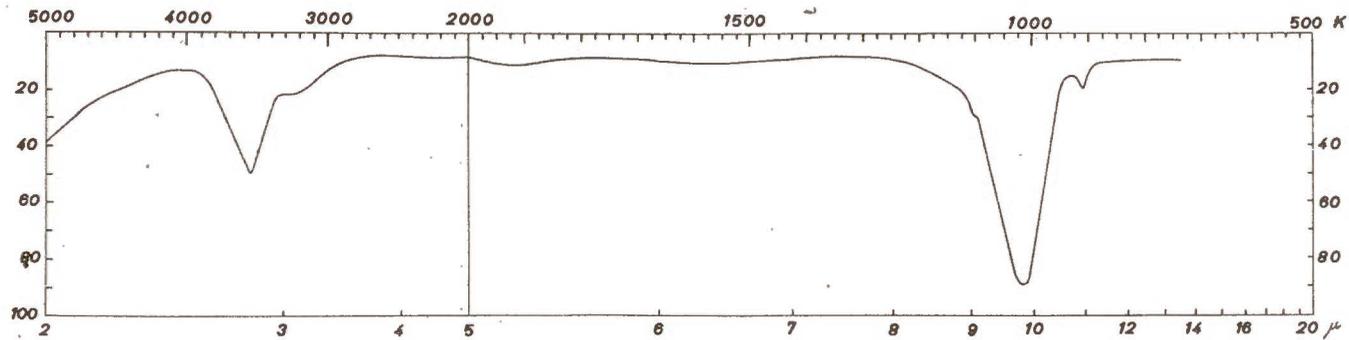


FIG. 20.—Arcilla de Pinilla (Alcalá, Madrid).

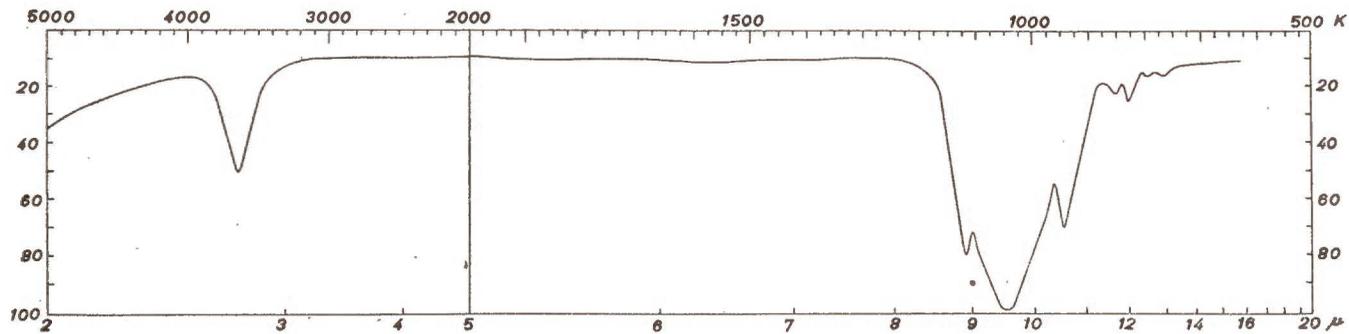


FIG. 21.—Pirofilita (North Caroline, U. S. A.).

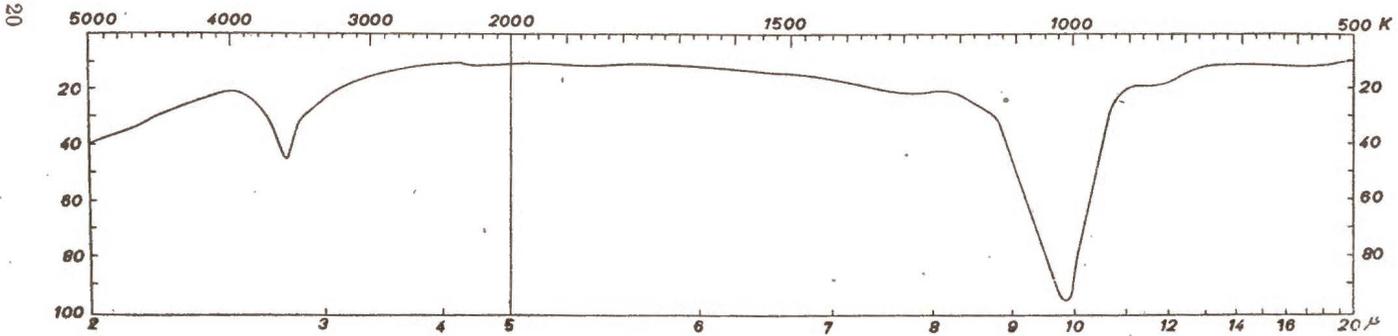


FIG. 22.—Vermiculita de Badajoz.

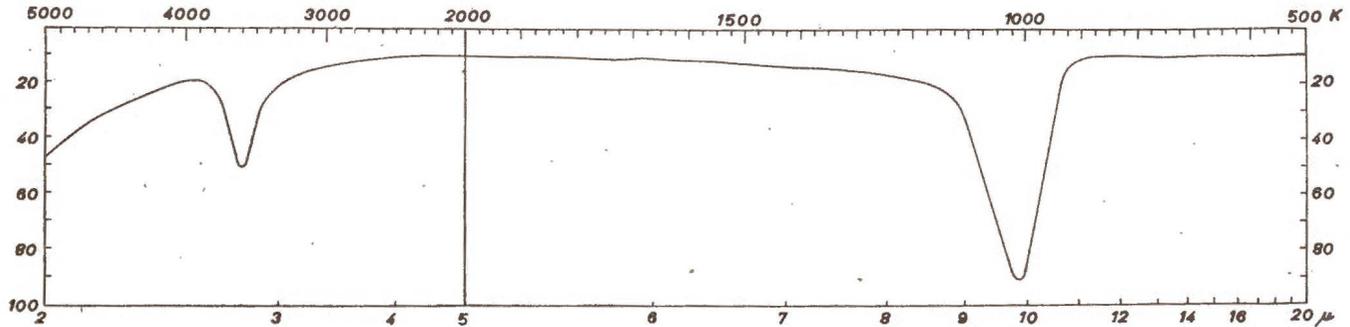


FIG. 23.—Vermiculita de Beni-Buxera (Marruecos).

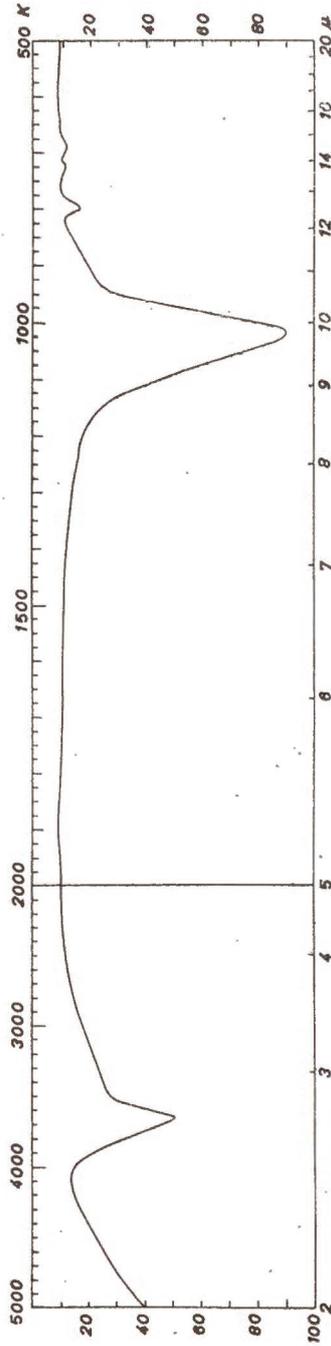


FIG. 24.—Moscovita.

pirofilita debe corresponder al caso en que no existe ninguna sustitución isomorfa.

Los grupos OH se traducen, como es sabido, por dos bandas de absorción; una aguda, que caracteriza a los OH libres, y otra ancha, que se relaciona con los asociados situadas alrededor de 3600 K y 3380 K, respectivamente.

En las sustancias sólidas que contienen agua se observan desplazamientos en la posición de estas bandas que pueden indicar modificaciones en la asociación molecular. Cobletz (15) distingue el agua de cristalización y la asimila a dos bandas situadas alrededor de tres y seis micras y el agua de constitución, o sea la que no puede eliminarse sin demoler la estructura de la sustancia y en la que sólo aparece la banda de tres micras, desapareciendo la de seis micras.

En nuestros registros no hemos podido nunca medir la banda de seis micras y la correspondiente a los OH ligados situada alrededor de 3380 K aparece siempre débil. El hecho tiene fácil explicación si se recuerda que para preparar las pastillas de bromuro potásico se han calentado las muestras a 100 grados, con lo que la mayor parte del agua absorbida debe haber sido eliminada. Si tenemos en cuenta, además, que la banda de seis micras se encuentra en la región donde aparecen las del vapor del agua atmosférico se comprenderá por qué esta banda no ha podido ser observada.

De acuerdo con las consideraciones anteriores y con las propiedades que se derivan del conocimiento de la estructura cristalina de los minerales estudiados, podemos asignar la serie 1 a los OH libres, y la 2, a los ligados.

El resto de las bandas no identificadas y que aparecen con regularidad en los espectros registrados deben corresponder a las vibraciones de deformación de los grupos tetraédricos de sílice y octaédricos de alúmina, que constituyen los componentes fundamentales de las redes cristalinas de estos minerales.

Es lógico atribuir las pequeñas bandas que diferencian los espectros de los minerales del mismo grupo a impurezas que normalmente deben contener las muestras de diferentes procedencias.

La muestra número 6, que anteriormente fué identificada como

arcilla haloisítica, nos dió un espectro típico de caolinita; para confirmar esta nueva clasificación hemos recurrido al microscopio electrónico, y en la figura 25 se reproduce la microfotografía obtenida, no habiéndose observado las formas tubulares típicas de la haloisita.

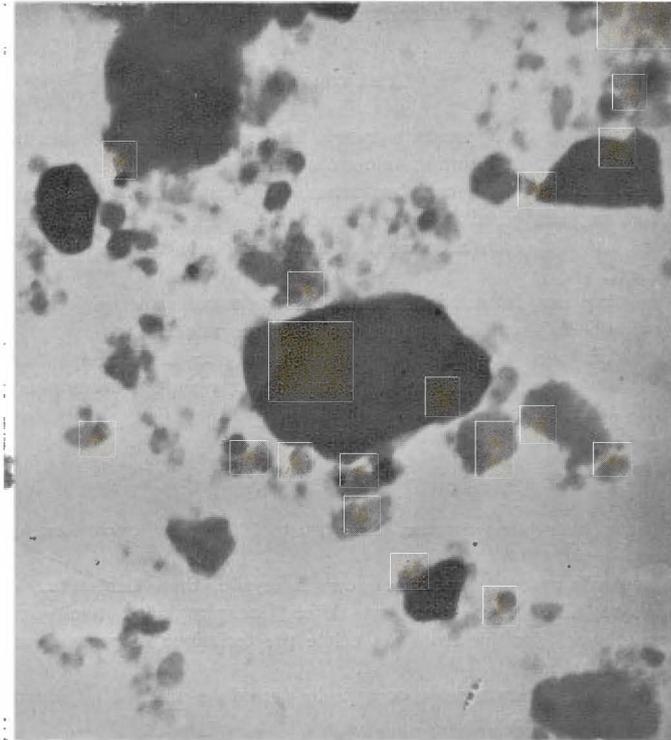


FIG. 25.

Microfotografía de la arcilla blanca de Sangra (16.500 aumentos).

Este caso creemos constituye un buen ejemplo de las posibilidades que desde el punto de vista de la identificación de minerales presentan los espectros de absorción infrarroja.

Hacemos constar nuestro agradecimiento a la sección de Óptica Electrónica del Instituto de Óptica «Daza de Valdés», donde se obtuvieron las fotografías al microscopio electrónico, y a los

Laboratorios del Transporte y Central de Ensayos de Materiales de la Escuela de Ingenieros de Caminos, que amablemente pusieron a nuestra disposición las prensas utilizadas para la obtención de los comprimidos de bromuro potásico.

Instituto «Daza de Valdés», de Óptica.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL

RESUMEN

Se dan a conocer en el presente trabajo los espectros de absorción infrarroja entre 5.000 y 500 K. de veintiún minerales distribuidos de la siguiente forma: seis caolines, una haloisita, tres bentonitas, una atapulgita, una sepiolita, tres talcos, dos illitas, una pirofilita, dos vermiculitas y una moscovita. Para la preparación de las células de absorción se ha utilizado la técnica de los comprimidos de BrK.

Los espectros son lo suficientemente característicos para que puedan constituir un método de identificación para los referidos minerales.

Se ha procurado en la medida de lo posible asignar las series de bandas encontradas valiéndonos del método de comparación y de los resultados conocidos del análisis funcional.

SUMMARY

The infrared absorption spectra, from 500 to 5000 K, of twenty one minerals are given.

These minerals are: six kaolinites, one halloysite, three bentonites, one atapulgite, one sepiolite, three talcs, two illites, one pirophilite, two vermiculites and one muscovite. For the absorption celule the technique of pressed potassium bromide disks was used.

The spectra are characteristic enough to provide a method of identification of the corresponding minerals.

Using the results of functional analysis, and the comparison method, we have tried to ascribe the observed series of bands.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) SÁNCHEZ CALVO, M.^a C. 1950. Anal Edaf. IX, 639.
- (2) COBLENTZ, W. W. 1906. Investigation of infrared spectra. Parts III and VI Carnegie Institution of Washington D. C.
- (3) COBLENTZ, W. W. 1908. Supplementary Investigations of infrared spectra Parts V, VI and VII. Carnegie Institution of Washington D. C.
- (4) KELLER, W. D. and PICKETT, E. E. 1950. Am. J. Sci. 284, 264.
- (5) ——— and PICKETT, E. E. 1949. Am. Mineral. 34, 855.

- (6) ADLER, H. H., BRAY, E. E., STENENS, N. P., HUNT, J. M., KELLER, W. D., PICKETT, E. E. and KERR, P. F. 1950. Infrared spectra of reference clay minerals. American Petroleum Institute. Project 49. Preliminary Report n.º 8. Columbia University. New York.
- (7) HUNT, J. M., WISERD, M. P. and BOHAM, L. C. 1959. *Anal. Chem.* **22**, 1.417.
- (8) ——— and TURNER, D. S. 1953. *Anal. Chem.* **25**, 1.169.
- (9) LAUNER, P. J. 1952. *Am. Mineral.* **37**, 764.
- (10) HIDALGO, A. y SERRATOSA, J. M. 1954. *Nuevo Cimento. Sup. Vol. XI.* Serie IX, 555.
- (11) Muestras 1, 2, 4, 7, 10 y 17. ALEIXANDRE, V. 1949. *Anal. Edaf.* VIII, 33.
 » 11 y 16. ALEIXANDRE, V. y GARCÍA VERDUCH, A. 1951. *Anal. Edaf.* X, 207.
 » 3. ALEIXANDRE, V. y GARCÍA VERDUCH, A. 1950. *Anal. Edaf.* IX, 537.
 » 8. GUTIÉRREZ RÍOS, E. y HERNANDO, L. 1947. *Anal. Edaf.* VI, 53.
 » 9. GONZÁLEZ GARCÍA, F. y MARTÍN VIVALDI, J. L. 1949. *Anal. Edaf.* VII, 33.
 » 12. MARTÍN VIVALDI, J. L. y CANO RUIZ, J. 1953. *Anal. Edaf.* XII, 827.
 » 14. GARCÍA VICENTE, J. 1951. *Anal. Edaf.* X, 545.
 » 15. HOYOS, H. y AHUMADA, M. 1951. *Anal. Edaf.* X, 117.
 » 19. GONZÁLEZ GARCÍA, F., TRISTÁN DE CHAVES, FCA. y CHAVES, M. 1954. *Anal. Edaf.* XIII, 1.
 » 20. HOYOS, H., GONZÁLEZ GARCÍA, F. y MARTÍN VIVALDI, S. 1950. *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.* **46**, 715.
- (12) STIMSON, M. M. and O'DONNELL, M. J. 1952. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1.805.
- (13) SCHIEDT, U. 1953. *Zeitschrift für Naturforschung.* **76**, 260.
- (14) KOHLRAUSCH, K. W. F. 1943. *Ramanspectram.* Akademische Verlagsgesellschaft. Beker & Erler Kom. Ges. Leipzig.
- (15) COBLENTZ, W. W. 1905. *Phys. Rev.* **20**, 252.



EXPERIENCIAS CON FERTILIZANTES EN SUELOS ARCILLO-LIMOSOS DE LA PROVINCIA DE SEVILLA. CULTIVO DE TRIGO EN SECANO

por

M. CHAVES SANCHEZ y F. GONZALEZ GARCIA

La necesidad de fijar el nivel de fertilidad en nuestros diferentes tipos de suelos y, por ende, las necesidades en elementos fertilizantes para los cultivos más comunes, nos ha llevado a iniciar una serie de experiencias en la provincia de Sevilla. En esta comunicación presentamos los resultados de una de ellas, realizada con cultivo de trigo en secano en la vega de Gé'ves.

Estas experiencias se han planteado en forma conveniente para poder estudiar estadísticamente sus resultados y deducir las consecuencias apropiadas en orden a los rendimientos obtenidos por la aplicación de los diversos fertilizantes.

El hecho de ser éste un tipo de suelo bastante frecuente en nuestra región aumenta el valor de esta experiencia, que irá completándose en años sucesivos con otras del mismo tipo para suelos distintos y de otra naturaleza para encontrar las cifras límites de abonado en los cultivos fundamentales de esta región.

PARTÉ EXPERIMENTAL

El suelo elegido, situado en la finca denominada «Detrás de la Cerca», se encuentra próximo al río Guadalquivir y es suelo de aluvión, de textura fina, fuertemente calizo y de gran profundidad.

La siguiente tabla contiene los datos del análisis de elementos fertilizantes y otros, realizado por los métodos empleados por el INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISILOGÍA VEGETAL (1, 2, 3 y 4).

TABLA I

Textura	Arcillo-limosa
pH (H ₂ O)	8,05
pH (ClK)	7,30
Materia orgánica	1,20 %
Carbono	0,69 %
Nitrógeno	0,06 %
C/N	11,6
CO ₃ Ca	28,46 %
P ₂ O ₅ asimilable	14 mgs./100 grs.
K ₂ O asimilable	5 " " "

Puede verse que se trata de un suelo de pH ligeramente alcalino, pobre en materia orgánica, en nitrógeno, en fósforo y potasio asimilables, y con un elevado contenido en carbonatos.

En este suelo, ampliamente representado en esta región, deficiente en elementos fertilizantes, es de un gran interés observar los resultados de la aplicación, tanto aislada como asociada, de los tres elementos fundamentales: K, P y N.

Las experiencias se han realizado por el método de «bloques al azar» con tres repeticiones. Cada uno de los tres bloques se dividió en ocho parcelas, con superficie unitaria de 240 metros cuadrados. Resultó así un total para la experiencia de 92 × 60 metros cuadrados = 5.520 metros cuadrados, con parcelas de 20 × 12 metros cuadrados, situadas en suelo de gran uniformidad.

Las ocho parcelas de cada bloque llevaron tratamientos diferentes de abonado, que fueron los siguientes: K, P, N, KP, KN, NP y NPK, y además una parcela testigo, a la que no se añadió ningún abono.

Los fertilizantes y las dosis empleadas fueron los siguientes: superfosfato de cal de 16 por 100, en la proporción de 500 kilogramos/hectárea; cloruro potásico, en dosis de 400 kilogramos/hectárea, y nitrato amónico, a razón de 150 kilogramos/hectárea. El cloruro potásico se incorporó al suelo el 22-XI-1953. El superfosfato, el 14-XII-1953, realizándose la siembra el día 15-XII-1953. El nitrato amónico se adicionó en dos veces, en dosis de 75 kilogramos/hectárea, que se añadieron el 18-II-1954 y el 4-III-1954.

Las parcelas fueron separadas entre sí por surcos profundos, quedando perfectamente diferenciadas. Durante la primera fase del crecimiento se apreció claramente un mejor desarrollo de las parcelas abonadas con superfosfato, y más tarde en las que lo fueron con nitrato amónico. La recogida se hizo segando previamente una franja de un metro sobre los surcos de separación, a fin de eliminar las partes contiguas que pudieran acusar alguna influencia de los bordes. Seguidamente se segó cada parcela, pesando el conjunto grano-paja de cada una de ellas y se tomaron muestras representativas de las mismas, sobre las cuales se ha realizado el estudio correspondiente.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA VARIANCIA

En la tabla II se indican los tratamientos y rendimientos por hectárea en grano y paja de cada una de las parcelas.

TABLA II

Rendimientos por Ha. en grano y paja de cada parcela.

Parcela	Tratamiento	Kg./Ha. grano	Kg./Ha. paja
A - 1	K	1.440	2.118
A - 2	—	1.414	2.330
A - 3	KN	1.930	2.462
A - 4	NP	2.127	3.026
A - 5	N	1.735	2.885
A - 6	NPK	2.136	3.440
A - 7	KP	1.969	3.052
A - 8	P	1.810	2.374
B - 1	N	1.722	2.762
B - 2	KP	1.656	2.343
B - 3	K	1.321	2.088
B - 4	NPK	2.052	2.784
B - 5	NP	2.127	3.017
B - 6	P	1.903	2.370
B - 7	KN	1.460	3.590
B - 8	—	1.396	2.162
C - 1	N	1.731	3.237
C - 2	NPK	2.118	3.440
C - 3	K	1.581	2.000
C - 4	—	1.259	2.017
C - 5	NP	1.942	3.493
C - 6	KP	1.955	3.074
C - 7	P	1.740	2.550
C - 8	NK	1.326	2.643

La tabla III contiene el resumen de los valores anteriores de rendimientos en grano, dispuestos para el cálculo estadístico (5).

TABLA III

Tratamiento	B L O Q U E S			Suma	Media
	A	B	C		
—	1.414	1.396	1.259	4.069	1.356
K	1.440	1.321	1.581	4.342	1.447
N	1.735	1.722	1.731	5.188	1.729
P	1.810	1.903	1.740	5.453	1.817
KN	1.930	1.460	1.326	4.716	1.572
KP	1.969	1.656	1.955	5.580	1.860
NP	2.127	2.127	1.942	6.196	2.065
NKP	2.136	2.052	2.118	6.306	2.102
TOTALES	14.561	13.637	13.652	41.850	13.948

La figura 11 muestra gráficamente los mismos resultados.

El cálculo de la variancia, realizado sobre los datos anteriores, proporciona los resultados siguientes:

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Variancia	F
Bloques	70.012	2	35.006	1,28
Tratamientos	1.555.191	7	222.170	8,28
Error	382.178	14	27.298	
TOTAL	1.907.381	23		

Los valores estadísticos de F para los grados de libertad 2-14 y 7-14, correspondientes a los niveles 5 por 100 y 1 por 100, son los siguientes:

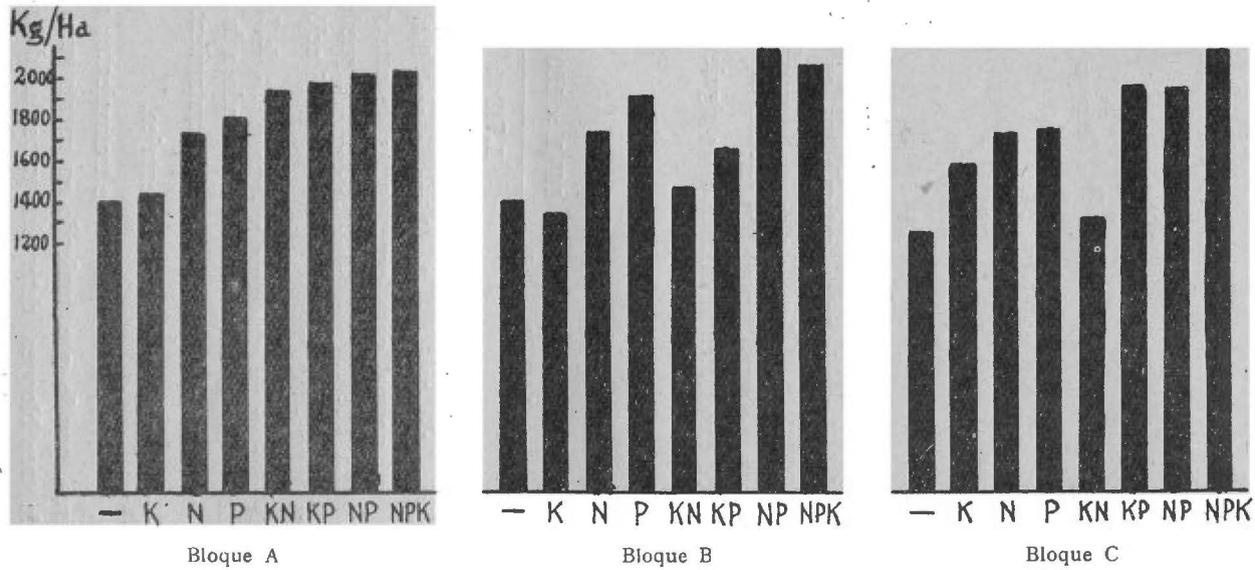


FIG. 1

Rendimientos en Kg./Ha. de cada una de las parcelas.

Grados de libertad	Niveles	Valor de F	
2 y 14	5 0/0	3,74	} Bloques
2 y 14	1 0/0	6,51	
7 y 14	5 0/0	2,85	} Tratamientos
7 y 14	1 0/0	4,46	

Como puede verse, el análisis de la variancia acusa una elevada significación para la diferencia entre tratamientos, en tanto que la diferencia entre bloques es prácticamente insignificante, lo que ya podía esperarse dada la homogeneidad del terreno experimental.

Deducidas del error experimental calculado las siguientes magnitudes:

$$\text{Error típico por parcela: } \sqrt{27.298} = 165,1$$

$$\text{Error típico en porcentaje de la media: } \frac{165,1 \times 100}{1.743} = 9,4$$

muestran que el valor obtenido para la última, o sea, 9,4, es de un orden de magnitud normal para experiencias de esta naturaleza, lo que nos indica que los resultados obtenidos pueden ser utilizados como correctos para el estudio de la significación.

En la tabla siguiente se ha calculado el porcentaje de las medias de tratamientos, referidos al valor 100 adjudicado a la media correspondiente a las parcelas testigo, o sea, sin tratamiento.

La figura 2 expresa asimismo estos porcentajes.

Hemos visto ya cómo las diferencias entre tratamientos son altamente significativas, por lo que, teniendo en cuenta que la experiencia consta de tres bloques, determinaremos las diferencias entre pares de medias que deben alcanzarse para la significación.

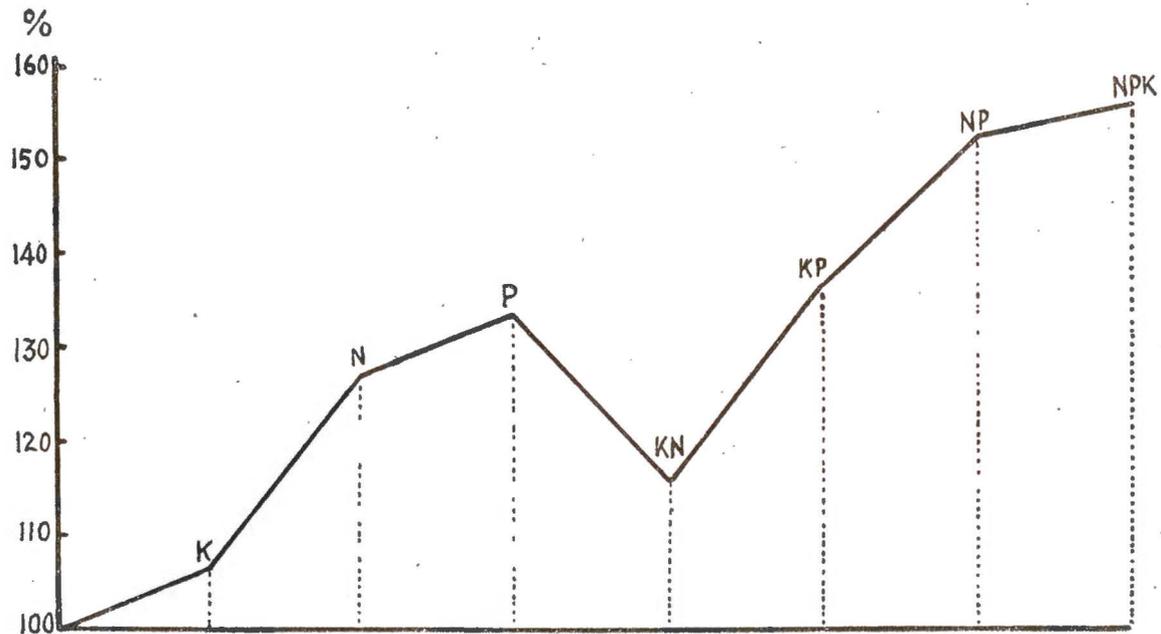


FIG. 2

Porcentaje de la media de rendimientos referidas a parcela testigo = 100.

Experiencias con fertilizantes. Vega de Gelves (Sevilla).—Cultivo de trigo.—Variedad: Florence-Aurora.

TABLA IV
 Porcentajes de la media de tratamientos sobre
 parcela testigo = 100.

Tratamiento	Media Kg./Ha.	Porcentaje
—	1.356	100
N	1.729	127,5
K	1.447	106,7
P	1.817	133,9
PK	1.860	137,1
NP	2.065	152,2
NK	1.572	115,9
NP K	2.102	155

Error típico de la media de tratamientos: $165,1 \sqrt{3} = 95,4$.

Diferencia entre pares de medias para la significación:

$95,4 \sqrt{2} \cdot 2,145 = 288$ Kgs./Ha. (para el nivel 5 por 100).

$95,4 \sqrt{2} \cdot 2,977 = 400$ Kgs./Ha. (para el nivel 1 por 100).

Las diferencias obtenidas en la experiencia, calculadas en kilogramos/hectárea entre las diversas parejas de tratamientos, las presentamos en la tabla siguiente.

TABLA V
 Diferencias entre parejas de tratamiento (Kg./Ha.)

PNK — O = 746	P — K = 460	PN — P = 218
PN — O = 709	PK — K = 413	NK — O = 216
PNK — K = 655	PNK — N = 373	PN — PK = 205
PN — K = 618	N — O = 373	P — N = 138
PNK — NK = 530	PN — N = 336	PK — N = 131
PK — O = 504	PNK — P = 285	NK — K = 125
NP — NK = 493	N — K = 282	K — O = 91
P — O = 461	PNK — PK = 242	PK — P = 43
		PNK — PN = 37

Como se deduce de los datos anteriores, resultan altamente significativas las diferencias entre tratamientos en que se asocian fósforo y nitrógeno con las parcelas testigo, con los tratamientos de potasio y con NK, y medianamente significativas las PNK-N y N-O. Destaca sobre todo la influencia del fósforo en los rendimientos obtenidos, seguido de una significación más moderada del nitrógeno. Es interesante hacer notar la escasísima influencia ejercida por la aplicación del abonado potásico, que puede considerarse prácticamente nula.

Vista así la influencia de estos tratamientos es interesante estudiar los efectos principales debidos al empleo de cada uno de los tres fertilizantes, así como las interacciones entre ellos.

Verificados en la forma acostumbrada los cálculos correspondientes al ensayo de la prueba *t* (6), se obtienen los siguientes resultados:

Efectos principales	Interacción de primer orden	Interacción de segundo orden
N = 247	N x K = - 63,5	P x N x K = 60,5
K = 3,5	N x P = - 2	
P = 435	P x K = 36,5	

Error típico por parcela por Kg./Ha.: 165,1.

Error típico de los efectos principales e interacciones:

$$165,1 \sqrt{3} = 95,3.$$

Valores significativos:

Para P = 5 por 100 95,3 x 2,144 = 204,32.

Para P = 1 por 100 95,3 x 2,977 = 283,7.

Resulta, por lo tanto, significativo el efecto principal de fósforo y moderadamente significativo el de nitrógeno, como ya se ha podido apreciar al observar las diferencias entre pares de tratamientos. Carece de significación el efecto del potasio, así como las interacciones de primero y segundo orden.

Los resultados obtenidos, en lo que se refiere al abonado potásico, parecen a primera vista discordantes con el escaso contenido en potasio asimilable que el análisis químico nos proporciona. Con el fin de aclarar esta aparente anomalía estamos investigando en la actualidad la naturaleza y propiedades de la fracción fina de este suelo, así como la identificación mineralógica de los componentes de las fracciones media y gruesa, cuyos datos nos permitirán probablemente fijar las causas de la escasa respuesta al abonado potásico.

ESTUDIO ECONÓMICO DE LOS DIVERSOS TRATAMIENTOS

Las tablas y gráficos de rendimientos y del porcentaje de la media ponen de manifiesto las diferencias notables que se han obtenido con los diversos tratamientos, tanto en grano como en paja. Es por ello conveniente hacer un cálculo del beneficio que puede obtenerse con cada uno de ellos, teniendo en cuenta el costo del abono utilizado y el valor del exceso de cosecha obtenida.

En la siguiente tabla expresamos estos valores, calculados sobre la media de los tratamientos. En la columna de gastos se comprende el valor de los fertilizantes, más los gastos de transportes y jornales para extenderlos. El precio para el trigo se ha fijado en 4,10 pesetas/kilogramo, y 0,25 pesetas/kilogramo para la paja.

TABLA VI

Cálculo económico de los beneficios en los diversos tratamientos.

Tratamiento	Exceso de grano Kg./Ha.	Exceso de paja Kg./Ha.	Valor del exceso de cosecha Pts./Ha.	Valor de abonos y trabajos extra. Pts./Ha.	Beneficio neto del abonado Pts./Ha.
K	91	— 102	347,60	504,00	— 156,40
N	373	791	1.727,05	444,00	1.282,95
P	461	261	1.955,35	430,00	1.525,35
K N	216	728	1.067,60	948,00	119,60
K P	504	653	2.229,65	934,00	1.295,65
N P	709	1.009	3.159,15	874,00	2.285,15
N P K	746	1.051	3.321,35	1.378,00	1.943,35

Del examen de la tabla anterior se deduce que, a excepción del tratamiento con potasio, todos los demás producen beneficio económico, siendo éste más pronunciado en los tratamientos con superfosfato. Asimismo es notable el beneficio obtenido con el nitrógeno. De todos ellos resalta, por consiguiente, el tratamiento fósforo-nitrógeno como el más adecuado para este suelo en los cultivos de trigo, y al propio tiempo para la amplia zona en que está enclavado, cuyas características son muy homogéneas.

El beneficio neto de 2.285 pesetas/hectárea obtenido con el tratamiento apropiado demuestra la importancia y necesidad de multiplicar este tipo de experiencias, en cuya labor nos encontramos actualmente, así como el gran interés que tiene para los agricultores el envío de sus muestras de suelos al laboratorio para la obtención del informe sobre las normas de abonado, etc., más convenientes para cada cultivo y suelo.

INFLUENCIA DE LOS DIVERSOS TRATAMIENTOS EN LA COMPOSICIÓN DEL GRANO

Como complemento del estudio de rendimientos que se ha efectuado en esta experiencia hemos realizado un detenido análisis del grano proporcionado por cada parcela, a fin de encontrar también la influencia que los distintos tratamientos han ejercido sobre el contenido en el grano de los diversos fertilizantes.

Se han hecho determinaciones de cenizas, fósforo, nitrógeno y potasio en las muestras representativas correspondientes a todas las parcelas, cuyos datos analíticos se expresan en las tablas VII, VIII, IX y X.

De los datos y gráficos anteriores anotamos, en principio, las siguientes observaciones:

a) *Cenizas*.—La aplicación única de nitrógeno disminuye el contenido de cenizas del grano. Este contenido aumenta notablemente, por el contrario, con la aplicación aislada de fósforo y, sobre todo, de potasio, así como por el empleo combinado de ambos.

TABLA VII

Contenido del grano en cenizas. (Los resultados se expresan en %).

Bloque	T R A T A M I E N T O S							
	—	K	N	P	KN	KP	NP	NPK
A	1,320	1,335	1,105	1,390	1,320	1,270	1,125	1,400
B	1,130	1,585	1,190	1,390	1,225	1,425	1,285	1,280
C	1,220	1,385	1,190	1,330	1,140	1,570	1,260	1,245
Media	1,223	1,435	1,161	1,370	1,228	1,421	1,223	1,308

TABLA VIII

Contenido del grano en nitrógeno. (Los resultados se expresan en %).

Bloque	T R A T A M I E N T O S							
	—	K	N	P	KN	KP	NP	NPK
A	1,52	1,50	2,06	1,32	1,87	1,71	1,88	1,62
B	1,16	1,57	1,97	1,33	1,88	1,70	1,78	1,68
C	1,40	1,55	1,90	1,44	1,86	1,69	1,91	1,68
Media	1,36	1,54	1,97	1,36	1,87	1,70	1,89	1,66

TABLA IX

Contenido del grano en fósforo. (Los resultados se expresan en mgs./100 grs.)

Bloque	T R A T A M I E N T O S							
	—	K	N	P	KN	KP	NP	NPK
A	232	129	129	200	149	193	154	193
B	113	193	129	201	129	232	129	232
C	149	149	103	180	149	258	149	180
Media	164	157	120	193	142	227	144	202

TABLA X

Contenido del grano en potasio. (Los resultados se expresan en mgs./100 grs.)

Bloque	TRATAMIENTOS							
	—	K	N	P	KN	KP	NP	NPK
A	228	238	195	238	222	222	206	267
B	206	206	206	242	228	247	228	206
C	212	253	222	242	218	273	222	238
Media	215	232	207	240	223	237	218	237

La figura 3 refleja las variaciones correspondientes a los valores medios señalados en las tablas anteriores.

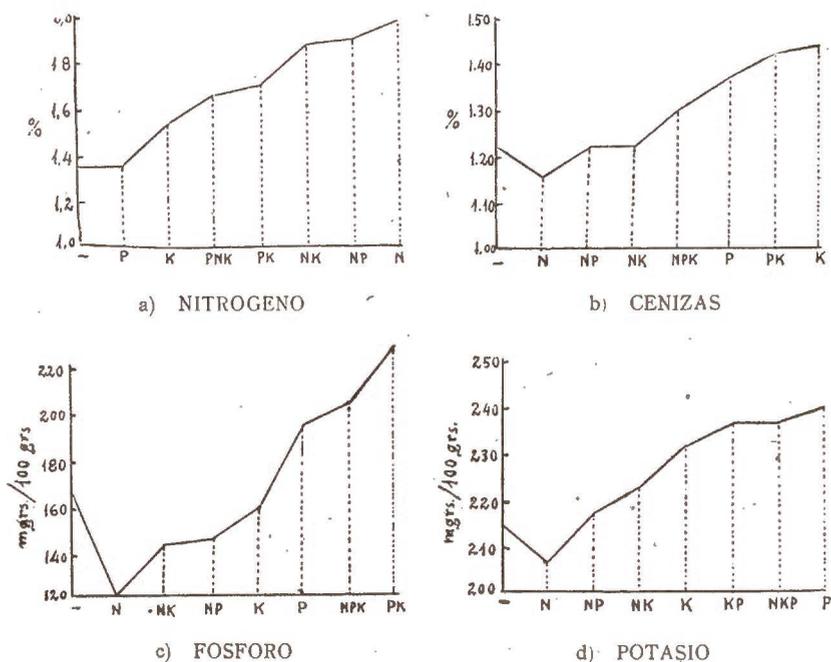


FIG. 3

Resultados analíticos de muestras de grano correspondientes a los diversos tratamientos reflejados en las medias de los precedentes de parcelas de idéntico abonado.

b) *Efecto del nitrógeno*.—La aplicación de fertilizantes nitrogenados, aisladamente o en combinación con fósforo y potasio, eleva considerablemente el contenido de nitrógeno en el grano. La aplicación única de nitrógeno hace decrecer fuertemente el contenido de fósforo y potasio en el grano. De un modo general, el empleo del nitrógeno disminuye también el contenido en P y K en el grano de las parcelas abonadas con NP, NK y NPK frente a aquellas que lo fueron sólo con P, K y PK, respectivamente.

c) *Efecto del fósforo*.—El abonado con superfosfato eleva notablemente el contenido de fósforo en el grano y produce un aumento muy marcado en la proporción de potasio. Estos aumentos se acentúan grandemente cuando se emplea en unión del potasio. A consecuencia de estos dos efectos crece paralelamente el porcentaje de cenizas. El empleo único del fósforo no ejerce influencia apreciable sobre las cifras de nitrógeno. La interacción PK aumenta, por el contrario, el contenido de nitrógeno en el grano.

d) *Efecto del potasio*.—El abonado con sales potásicas produce en este suelo una gran elevación del porcentaje de cenizas del grano. El abonado potásico aislado y, sobre todo, en unión con el empleo simultáneo de superfosfato, produce un notable aumento del contenido de fósforo en el grano. Produce asimismo una elevación apreciable en el contenido de potasio del grano, que se acentúa con el empleo simultáneo del fósforo.

En la actualidad estamos realizando varias experiencias de campo de características similares a las del presente trabajo, y los datos que nos suministren, juntamente con éstos, serán de gran interés para poder establecer con carácter más general estas influencias observadas en los porcentajes de los elementos fertilizantes en el grano obtenido con los diversos tratamientos.

CONCLUSIONES

1.^a Se ha efectuado una experiencia de cultivo de trigo en secano, con fertilizantes, en un suelo calizo de la vega de Gelves (Sevilla), pobre en elementos nutritivos y en materia orgánica. La experiencia, planeada por el sistema de bloques al azar, demues-

tra que el tratamiento con fósforo es altamente significativo, y el de nitrógeno, medianamente significativo.

2.^a No se ha encontrado una respuesta significativa al abonado potásico.

3.^a El abonado fósforo-nitrógeno se muestra como el más apropiado, desde el punto de vista económico, para este suelo, elevando el rendimiento al 152 por 100 (sobre parcela testigo = 100). Este abonado produjo un beneficio económico neto de 2.285,15 pesetas por hectárea.

4.^a La aplicación de abonos de fósforo y potasio elevan el contenido de ambos elementos en el grano, observándose una fuerte interacción de ambos en este sentido. Al mismo tiempo elevan considerablemente el porcentaje de cenizas en el grano.

5.^a El empleo del abonado nitrogenado rebaja el contenido del grano en los otros elementos y en cenizas.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL
Sección de Sevilla

*Centro de Edafología y Biología Aplicada
del Cuarto*

RESUMEN

Se presentan los resultados de una experiencia con fertilizantes realizada con cultivo de trigo en secano, en un suelo arcillo-limoso de la vega de Gelves (Sevilla). Sobre este suelo, pobre en elementos fertilizantes, se ha investigado el efecto de los tratamientos N, P, K, NP, NK, PK y NPK. Realizado el estudio estadístico de los resultados, ha mostrado ser fuertemente significativo el empleo de fósforo y significativo el de nitrógeno. No hubo respuesta positiva al abonado con potasio. Desde el punto de vista económico resultan altamente beneficiosos los tratamientos NP y NPK. Se estudia asimismo la influencia del abonado de cada tratamiento sobre el contenido del trigo en fósforo, nitrógeno y potasio.

ZUSAMMENFASSUNG

Ergebnisse von Feldversuchen bezüglich des Einflusses der Kunstdüngung auf den Weizenbau ohne Bewässerung, auf einem Mittelboden bei Gelves (Sevilla). Auf diesem an Nährstoffen armen Boden wurden die Behandlungsergeb-

nisse mit N, P, K, NP, NK, PK und NPK untersucht. Nach einem Statistischen Studium der erhaltenen Daten ergab sich als bezeichnend die gute Wirkung der Phosphorsäure- und Stickstoffdüngung. Die Kaliumdüngung zeitigte keine positive Wirkung. Von ökonomischem Standpunkte aus ist der Gebrauch von NP oder NPK empfehlenswert. Man studierte auch den Einfluss jedes einzelnen Düngemittels auf den Kalium-, Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt des Weizenkorns.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) LUNT, H. A., SWANSON, C. L. W. y JACOBSON, H. G. M. 1950. The Morgan Soil Texting System. Connecticut Agr. Exp. St. New Haven. Bull. 541.
- (2) WALKLEY, A. 1935. Journ. of Agric. Science. 25, 598
- (3) BURRIEL, F. y HERNANDO, V. 1947. El fósforo en los suelos españoles. I. Contribución a la determinación colorimétrica del fósforo. Anal. Inst. Edaf. VI (1), 543-582.
- (4) — y HERNANDO, V. 1950. El fósforo en los suelos españoles. II. Nuevo método para determinar el fósforo asimilable en los suelos. Anal. Edaf. IX (6), 612-622.
- (5) FISHER, R. A. 1950. Statistical Methods for Research Workers. Oliver and Boyd. Edimburg, 11.^a ed.
- (6) SNEDECOR, G. W. 1946. Statistical Methods, 4.^a ed.

NOTAS

HOMENAJE E INAUGURACION

Presidido por el Ministro de Educación Nacional, excelentísimo Sr. D. Joaquín Ruiz-Jiménez, se ha celebrado en la Universidad de Granada, el día 3 del corriente mes, un acto de homenaje al ilustrísimo señor D. Carlos Rodríguez López-Neyra de Gorgot, Catedrático y Decano Honorario de la Facultad de Farmacia de dicha Universidad, con motivo de pronunciar éste su última lección de cátedra. ANALES DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL se asocia cordialmente al homenaje tributado a tan destacada figura de la parasitología española.

También, bajo la presidencia del Sr. Ministro de Educación Nacional, ha tenido lugar en Granada, el día 4 del mismo mes, la inauguración de la Estación Experimental del Zaidin, del Instituto de Edafología y Biología Vegetal y de la Facultad de Ciencias. Seguidamente se celebró un acto académico en el Paraninfo de la Universidad, con intervención del Decano de la Facultad, Rector y Ministro de Educación.

CONGRESO DE MICROBIOLOGIA

Durante los últimos días del pasado mes de abril tuvo lugar en Bad Kissingen (Alemania) un Congreso especial de la Sociedad Alemana de Higiene y Microbiología, con motivo del cincuenta aniversario de la fundación de dicha Sociedad. Al Congreso asistió el Colaborador del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL, Dr. Miguel Rubio, quien, posteriormente, se trasladó al Instituto de Bioquímica de los Suelos de Völkenrode, donde pronunció una conferencia sobre el Ciclo L y las formas filtrables

de las bacterias, invitado por el Director de dicho Instituto, profesor Flaig.

CONGRESO DE PATOLOGIA COMPARADA

Se ha celebrado el VII Congreso Internacional de Patología Comparada, en Lausana (Suiza). El Dr. Román Vicente, Colaborador del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA, presentó un trabajo acerca de la autodefensa celular antibacteriana en los tejidos embrionarios de la patata, que fué acogido muy favorablemente.

OTRAS REVISTAS DEL PATRONATO «ALONSO DE HERRERA»

Anales de la Estación Experimental de «Aula Dei».—Revista dedicada a la publicación de trabajos originales sobre investigación agrícola y problemas biológicos relacionados con la misma. Publicada por la Estación Experimental de «Aula Dei», Zaragoza.

Cada volumen, excepto vol. 1, contiene unas 300 páginas, distribuidas en cuatro números, que se publican a intervalos irregulares.

Anales del Instituto Botánico «A. J. Cavanilles».—Publicación del Instituto «Antonio J. 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, 30 pesetas. Suscripción, 45 pesetas.

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

Esta revista está dedicada al estudio de los problemas de Farmacognosia, 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.

Trimestral. Ejemplar, 25 pesetas. Suscripción, 80 pesetas.

Genética Ibérica.—Publicación del Laboratorio de Citogenética 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 «Jaime Ferrán», de Microbiología.

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

DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
ANALES DE
EDAFOLOGÍA
Y FISIOLÓGIA
VEGETAL. 2

Tommo XIV. Núm. 5 ANALES DE FISIOLÓGIA Y FISIOLÓGIA MAYO 1955