

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISILOGIA VEGETAL

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Anal. Edaf. Tomo XIV. Número 2. Págs. 69-124. Madrid, febrero 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 2

SUMARIO

	Páginas
Un yacimiento de ilita en estado de alteración, por <i>J. L. Martín Vivaldi y S. González García</i>	69
Mecanismo de la imbibición de agua por montmorillonita, por <i>J. de D. López González y J. Cano Ruiz</i>	85
Revisión de métodos colorimétricos para la determinación de azufre, en diferentes formas, en minerales, suelos y plantas. I. Determinación de SH_2 y $\text{S}^=$, por <i>F. Burriel Martí y S. Jiménez Gómez</i>	103

INFORMACION

NOTAS.—Congreso de Química Industrial.—Distinción al Dr. Henin.—Nuevos Investigadores 115

BIBLIOGRAFIA

Valentín Hernando, Luis Jimeno y Angel Guerra: Estudios sobre las condiciones de fertilidad de los suelos de la provincia de Guadalajara (121).—*Antonio Guerra y Francisco Monturiol* (con la colaboración de *Francisco González, Manuel Chaves y Angeles Peiró*): Memoria del Mapa de suelos del término municipal de Ecija (Sevilla) (122).—*Roger Ulrich*: La vie des fruits (123).

UN YACIMIENTO DE ILITA EN ESTADO DE ALTERACION

por

J. L. MARTIN VIVALDI y S. GONZALEZ GARCÍA

Entendemos por ilita, de acuerdo con Brown (1), aquellas hidrómicas que no presentan un cambio importante en la reflexión 10 kX cuando se le somete a tratamientos químicos o térmicos suaves. Una ilita difiere de una mica bien cristalizada en varios hechos que pueden presentarse juntos en una misma muestra mineral.

En primer lugar, presentan una menor sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en posiciones tetraédricas, siendo en las micas del orden de 1/4 y en las ilitas del orden de 1/6. Ello acarrea el que la razón $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}_3$ adquiere un valor más alto en ilita que en las micas bien cristalizadas. La carga no equilibrada en la red se reduce de 2 por celda unidad a aproximadamente 1,3. Los iones potasio existentes entre las capas pueden ser reemplazados por otros cationes, como Ca, Mg e H. Existe un mayor desorden en el apilamiento de las capas según el eje c y el tamaño de las partículas es pequeño, generalmente de 1 a 2 micras.

Por otra parte, difiere de una montmorillonita en que la deficiencia de carga en la red de ésta es del orden de 0,65 por celda unidad, en vez del mencionado valor 1,3 de ilita, y esta deficiencia de carga radica fundamentalmente en la capa tetraédrica, en tanto que en montmorillonita tiene su asiento casi totalmente en la capa octaédrica, es decir, más distante de los cationes de cambio interlaminares, y los cationes que equilibran la carga del

cristal son en ilita fundamentalmente potasio, todo lo cual hace que el orden en el apilamiento de las capas sea superior en ilita frente a montmorillonita, dando una red no hinchable, y cuyos cationes interlaminares pueden en parte no ser cambiables.

Esta situación intermedia entre las propiedades de una mica bien cristalizada y una montmorillonita le confiere características especiales que le hacen diferenciable de ambas. Examinada a los rayos X, por ejemplo, da lugar a una línea de difracción a 10A, característica, pero modificada a veces en forma de banda, que se extiende hacia la región del haz central, debido, entre otras causas, al pequeño tamaño de partícula, clase de cationes interlaminares e hidratación. La posición de dicha reflexión basal de primer orden no se modifica con E. G. (etilen glicol) o glicerol, lo que le diferencia de los montmorillonoides. Además, si un calentamiento previo a 500° C. durante varias horas hace dicha reflexión más aguda y bien delimitada, es que dicha irregularidad es debida probablemente a una cierta proporción de capas de aguas entre las capas estructurales de ilita. En general, las reflexiones *hkl* serán débiles, pero con una gran semejanza al diagrama de las micas. Si se usa la técnica de agregados orientados, se obtendrá una serie de líneas a 10, 5, 3,3 A, etc.

En cuanto a su comportamiento térmico, las curvas de A. T. D. presentan tres efectos endotérmicos. El primero es similar al de los montmorillonoides (pero de menor intensidad), efecto que le diferencia de las micas bien cristalizadas. El segundo es similar al de los montmorillonoides, pero se produce a temperatura inferior (unos 500° C. frente a 700° C para montmorillonita), y el tercero totalmente similar al de los montmorillonoides.

En lo que se refiere a su capacidad de cambio, es del orden de 20 a 30 m. e/100 gr., intermedio, por tanto, entre el de una mica y el de una montmorillonita. El asiento de ella se ha discutido por uno de nosotros en una publicación anterior (5), debiendo proceder tanto de las cargas no saturadas en el límite de los cristales como de la sustitución isomorfa, estando situados los cationes cambiables tanto en las caras externas de los cristales como en los lugares interlaminares de las capas más degradadas.

El grupo de las ilitas representa, por tanto, un conjunto de

minerales de gran interés como posibles términos de enlace entre las micas verdaderas, bien cristalizadas, de red no expansible, y minerales como los montmorillonoides de red expansible.

A pesar del gran número de trabajos publicados entre los minerales de este grupo y de ser concebible una gradación continua entre los dos grupos de minerales extremos señalados, los datos existentes, como afirma Grim (3, cap. IV, p. 69), no son aún suficientes para establecer este paso continuo. Por el contrario, es notable que, aun existiendo un margen de variación en la composición de las hidrómicas, las estudiadas hasta el presente muestran «atributos similares y distintivos en vez de una variación gradual completa respecto a moscovita y biotita». En cuanto a la gradación ilita-montmorillonita, el paso ideal sería encontrar ilitas con menos potasio y más de otros cationes y menos carga libre (3), pues los términos que se han tomado como de transición no son tales, sino minerales de capas mezcladas de dos minerales: ilita y montmorillonita. Cabe, sin embargo, pensar si es que tales capas de montmorillonita no son sino situaciones límites de capas de ilita degradadas. Es decir, que un mineral de capas mezcladas ilita-montmorillonita o una mezcla no interestratificada de ambos minerales no creemos se opone a la posibilidad de un paso continuo entre ambos minerales, ya que el paso de no hinchable a hinchable es tan importante que desde un cierto límite puede dejar de existir la ilita como tal y ser difícil de encontrar, desde un cierto grado de sustitución isomórfica en adelante, los términos de transición correspondientes, por degradarse totalmente la montmorillonita. En el presente trabajo se dan los primeros resultados obtenidos en el estudio de un mineral ílitico, con la idea de contribuir con nuevos datos a este grupo singular de las micas.

2.—MATERIAL Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.

Continuando con el estudio de las arcillas comerciales españolas, y con objeto de contribuir al conocimiento del complejo grupo de las micas, se presentan en este trabajo los resultados obte-

nidos al estudiar la arcilla comercial núm. 41 de nuestra colección, cuya cantera se encuentra en el término municipal de Tarancón (Cuenca).

Es una arcilla de tacto suave, de color verdoso pálido, plástica, que se dispersa bien en agua. Hemos estudiado el producto natural y a la luz de los primeros ensayos se separó la muestra en dos fracciones de diferente tamaño de partícula ($< 2 \mu$ y $> 2 \mu$) por velocidad de sedimentación en suspensión acuosa al 1 por 100, usando hidróxido sódico como dispersante.

Sobre la muestra natural y sus fracciones se han efectuado las siguientes determinaciones:

- 1.—*Análisis químico* por el método de Jacob (4).
- 2.—*Análisis termoponderal* por calentamiento intermitente hasta peso constante a cada temperatura.
- 3.—*Análisis térmico-diferencial* con velocidad de calentamiento lineal de 12°C./min. , par diferencial Cromel-Alumel, bloque de níquel y registro fotográfico.
- 4.—*Análisis por Rayos X*, usando método del polvo, con equipo goniométrico de la casa General Electric. La muestra se monta comprimiendo el polvo dentro de un hueco en una placa de plástico, mediante una espátula. Se utilizó radiación de $\text{FeK}\alpha$.
- 5.—*Superficie específica total y externa*. Se calculó a partir de los datos obtenidos mediante la técnica de curvas de desorción de etilen glicol (E. G.), utilizando una espiral Jolly, según es descrito por Dyal y Hendricks (2).
- 6.—*Capacidad de cambio de cationes*. Saturando la muestra con Ba^{+2} y desplazando este catión con NH_4^+ , determinando el Ba^{+2} desalojado, gravimétricamente.
- 7.—*Observación al microscopio electrónico*. Se dispersó la muestra enérgicamente en agua, utilizando como dispersante una disolución diluída de amoníaco y utilizando para la observación un microscopio R. C. A. Se colocó una gota de la suspensión, muy diluída, sobre una película de acetato de celulosa, según la técnica usual.

3.—RESULTADOS EXPERIMENTALES.

1. *Análisis químico.*—Los resultados del análisis químico de las muestras están contenidos en la tabla I, referidos a muestra seca a 110° C.

TABLA I
Análisis químico de la ilita de Tarancón y de sus fracciones

	Muestra natural	Fracción $\varnothing > 2\mu$	Fracción $\varnothing < 2\mu$
Pérdida por calcinación....	8,84	9,20	6,63
SiO ₂	50,96	51,40	60,82
Al ₂ O ₃	21,06	21,69	19,70
Fe ₂ O ₃	7,02	6,27	5,72
TiO ₂	0,97	0,54	0,83
MgO.....	3,71	7,15	2,58
CaO.....	3,53	—	—
K ₂ O.....	3,73	4,50	4,43
TOTAL.....	99,82	100,75	100,71

2. *Análisis termoponderal.*—Los resultados numéricos se presentan en la tabla II. Se han incluido en ella los resultados obteni-

TABLA II
Análisis termoponderal

Temp.	Ilita (Illinois)		Ilita Tarancón n.º 41	
	$\varnothing < 0,3\mu$	Natural	$\varnothing < 2\mu$	$\varnothing > 2\mu$
110°	4,02	2,43	6,20	3,57
190°	4,60	2,67	7,56	4,51
320°	5,44	4,42	9,50	5,88
400°	7,78	6,09	12,88	7,58
500°	9,27	7,25	13,92	8,98
600°	9,50	7,89	14,50	9,51
750°	19,89	8,55	14,99	9,99
870°	10,41	8,96	15,36	10,19

dos con una ílita de Illinois, U. S. A., natural, y su fracción $< 0,3 \mu$ separada de la misma.

Con estos datos se han construido las curvas de la figura 1 y por diferencias las de la figura 2.

3. *Análisis térmico-diferencial.*—Las curvas registradas se reproducen en la figura 3.

4. *Análisis por Rayos X.*—Las tablas III y IV contienen los espaciados d y las intensidades relativas correspondientes a los diagramas de Rayos X de las fracciones.

TABLA II

Análisis röntgenográfico
Diagrama de polvo de la ílita de Tarancón (fracción $\phi < 2 \mu$)
(Radiación Fe K α)

Núm.	d	I
1	10,58	10
2	7,32	débil...?
3	5,03	4
4	4,47	10
5	3,51	6
6	3,35	8,5
7	3,22	8
8	3,00	5
9	2,87	3
10	2,79	2,5
11	2,567	10
12	2,160	6
13	2,128	5,5
14	2,029	5
15	1,997	6
16	1,669	7 b
17	1,536	6
18	1,506	7

5. *Superficie específica.*—Los resultados obtenidos en la determinación del área superficial se resumen en la tabla V, deducidos de las curvas de desorción de etilenglicol.

6. *Capacidad total de cambio de cationes.*—En la Tabla VI se dan los resultados obtenidos en la determinación de la capacidad de cambio de cationes. En ellas se incluyen los valores encon-

T A B L A I V
Análisis röntgenográfico
 Diagrama de polvo de ilita de Tarancón (fracción $\phi > 2 \mu$)
 Radiación Fe K α

Núm.	<i>d</i>	I	
1	14,8	2,5	?
2	10,1	10	
3	7,18	5	?
4	5,02	6	
5	4,49	5	
6	4,28	7	cuarzo
7	3,69	2,5	?
8	3,55	5	
9	3,50		
10	3,35	28	cuarzo
11	3,25	8	
12	3,21		
13	3,00	5	
14	2,936	2,5	?
15	2,871	4	
16	2,797	3	
17	2,573	10	
18	2,460	6	cuarzo
19	2,394	3	
20	2,286	5	cuarzo
21	2,236	3	cuarzo
22	2,128	5	cuarzo
23	1,998	9	
24	1,981	4	cuarzo
25	1,819	8	cuarzo
26	1,663	4	cuarzo
27	1,545	7	cuarzo
28	1,503	4	
29	1,455	4	cuarzo
30	1,375	7	cuarzo

T A B L A V
 Area superficial de la ilita de Tarancón y de sus fracciones

Muestra	Superficie total	Superficie externa (*)	Reducción (sup. interna)
Natural	181,8 m ² /gr.	—	—
$\phi < 2 \mu$	287,3 »	128,7	158,6 m ² /gr.
$\phi > 2 \mu$	179,2 »	101,0	78,2 *

(*) Previo calentamiento de la muestra a 600°.

dos para la illita de Illinois y su fracción $< 0,3 \mu$ y otros de la bibliografía como comparación (1).

7.—La observación al microscopio electrónico de la fracción fina manifestó la existencia de laminillas de hábito micáceo. Algunas, densas, pero en general transparentes y delicadas.

T A B L A VI
Capacidad de cambio de cationes de illita de Tarancón e Illinois

MUESTRA	Capacidad de cambio en m. e./100
Tarancón (natural).....	30,0
id. $\emptyset > 2 \mu$	24,0
id. $\emptyset < 2 \mu$	37,1
Illinois (natural).....	18,5
id. $\emptyset > 0,3$	35,0
Illita A.....	30,0
id. B.....	20,0
id. C.....	35,5
Ilita con capas de mont. (B).....	48,0
id. id.	43,3

DISCUSIÓN.

Los resultados del análisis químico ponen ya de manifiesto que se trata de un mineral del grupo de las hidrómicas, que presenta tres caracteres dignos de tener en cuenta: un contenido en potasio bajo, un alto contenido en agua y una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor que la de una illita normal.

En la tabla VII se dan como comparación los análisis de diferentes illitas que aparecen en la bibliografía.

Los tres caracteres indicados parecen indicar que en el mineral está bastante avanzado el proceso de degradación. Ninguno de estos tres caracteres es suficiente para esta conclusión, pues si bien en conjunto pueden indicar la existencia de capas de montmorillonita, no lo son de por sí para una afirmación en tal sentido. Por ejemplo, la moscovita de grano fino (columna 1) tiene una razón molar del mismo orden de magnitud que la illita con capas de montmorillonita (columna 6), y que la illita (columna 2). La illita Fithian, por el contrario, presenta una razón muy alta, sin poseer

T A B L A V I I

	1	2	3	4	5 6		7	8 9	
	Moscovita grano fino	Ilita A	Ilita B	Ilita C	Ilita con capas de montmorillonita		Fithian Illinois	Ilita núm. 41	
	(*)	(*)	(*)	(*)	E (*)	B (*)	(**)	Ø < 2µ	Ø > 2µ
SiO ₂	51,84	52,32	50,10	51,22	57,29	52,54	56,91	51,40	60,82
TiO ₃	0,61	0,37	0,50	0,53	0,21	0,71	0,81	0,54	0,83
Al ₂ O ₃	25,81	25,85	25,12	25,91	23,25	24,96	18,50	21,69	19,70
Fe ₂ O ₃	3,57	4,04	5,12	4,59	0,51	6,65	4,99	6,27	5,72
FeO.....	0,09	—	1,52	1,70	0,08	0,68	0,26	—	—
CaO.....	1,12	0,60	0,45	0,16	0,68	1,60	1,59	—	—
MgO.....	2,54	2,69	3,93	2,84	5,20	1,96	2,07	7,15	2,58
Na ₂ O.....	0,48	0,33	0,05	0,53	0,26	0,37	0,43	—	—
K ₂ O.....	8,79	6,56	6,93	6,09	6,70	3,61	5,10	4,5	4,43
Perd. Calc.....	5,22	7,88	6,82	7,49	5,95	7,08	—	9,20	6,63
SUMA.....	100,07	100,55	100,44	100,70	100,13	100,16	90,66	100,75	100,71
H ₂ O (—).....	0,50	1,13	1,90	1,45	3,86	5,26	2,86	6,2	3,6
H ₂ O (+).....	4,81	7,88	7,18	7,14	6,00	7,24	5,98	9,2	6,6
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,41	3,44	3,39	3,36	4,19	3,57	5,21	4,01	5,45
SiO ₂ /R ₂ O ₃	3,13	3,13	3,00	3,02	4,13	3,07	—	3,40	4,44

(*) Brindley.—X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay minerals.—1951.—(p. 168. Tabla V, 3).

(**) Kerr y otros.—Clay Mineral Standard.—Amer. Petrol. Inst. Pet. Proj. 49.—(n.º 7, p. 57).

capas de montmorillonita. Es significativa, sin embargo, la coincidencia de los tres caracteres y especialmente el hecho de que el agua perdida a 110° C. es muy superior en todas las muestras en las que se indica la existencia de capas de montmorillonita.

El CaO no debe estar todo él como carbonato, pues la determinación efectuada en la muestra total da un 1,2 por 100 de CO_2 , lo que corresponde a 1,53 de CaO por 100, debiendo el resto ser en parte calcio de cambio; además, las fracciones que fueron lavadas con ácido clorhídrico 0,05 N. no acusan calcio.

El alto valor de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fracción gruesa denota la presencia de SiO_2 libre, la que en forma de cuarzo han puesto de manifiesto el A. T. D. y los Rayos X.

Las curvas de deshidratación (figura 1) son características de

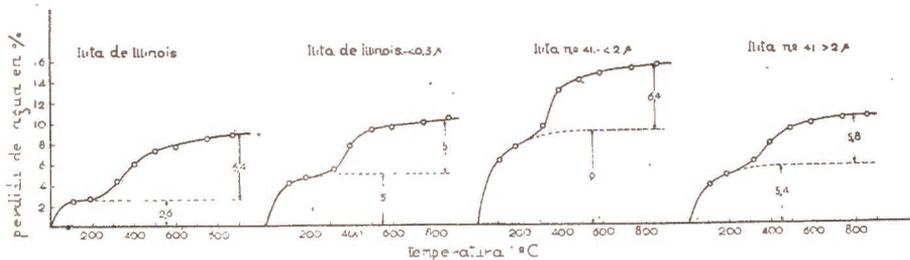


FIG. 1.

Curvas termoponderales de las fracciones de la arcilla número 41 de Tarancón y de una ilita de Illinois como comparación.

ilita, pues el salto correspondiente al agua reticular parece comenzar a unos 300° . Sin embargo, el contenido en agua adsorbida es en la fracción fina de 9 por 100, lo que resulta muy elevado y debe corresponder a un mineral con gran desarrollo superficial. Sobre este punto hablaremos más adelante. Las curvas de deshidratación construidas por diferencias (figura 2) permiten se les compare con las de A. T. D. Los picos resultan, sin embargo, a temperatura inferior, ya que corresponderían a una extrapolación del análisis térmico diferencial a la velocidad de calentamiento cero. De ellas se deduce aproximadamente que el agua reticular debe comenzar a perderse a unos 250° C. En esta representación

se superponen las áreas de las dos clases de agua, lo que no sucede en las curvas del análisis térmico diferencial, por ser en este

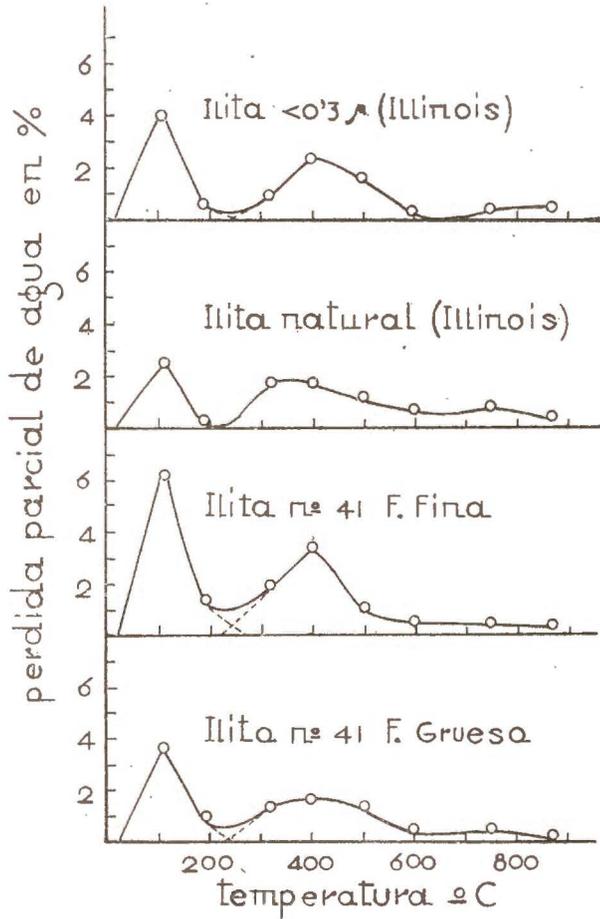


FIG. 2.

Curvas termoponderales, construidas por pérdidas parciales a cada temperatura, para las fracciones de las arcillas número 41 y de la illita de Illinois.

caso un método dinámico con un calentamiento relativamente rápido. Se acusa también ligeramente una pérdida de altas temperaturas en concordancia con el A. T. D.

Las curvas de análisis térmico diferencial (figura 3), tanto de la muestra total como de las fracciones, son características de illita, como puede comprobarse sin más que comparar con las curvas de illita existentes en la bibliografía. Es característica la existen-

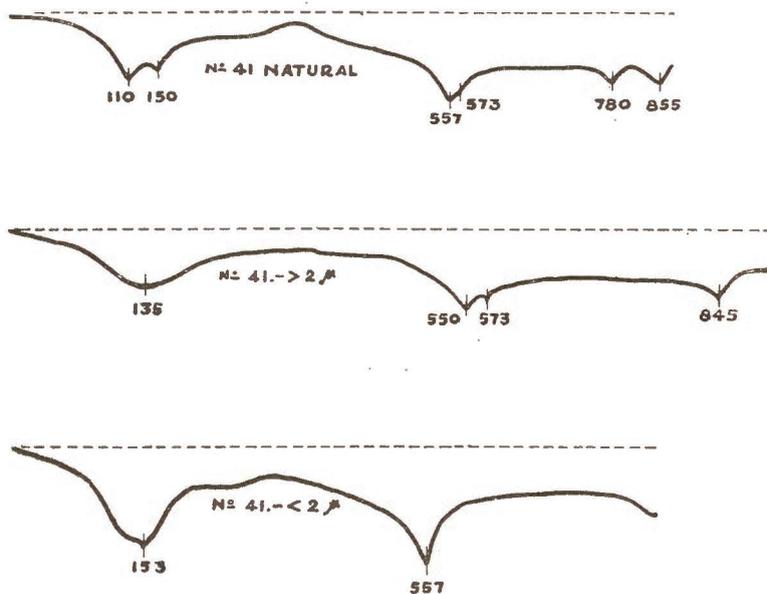


FIG. 3.

A. T. D. de la arcilla número 41 natural y sus fracciones.

cia de tres picos endotérmicos a 100-200° C., 500-600° C. y 800-900° C. La reacción exotérmica que suele seguir a este último no se presentó, al menos hasta la temperatura de trabajo del horno. Especialmente significativo es el pico a 500-600° característico de illita. La existencia de capas de montmorillonita no se manifiesta en dicho pico, que aparece sencillo. La forma del pico de bajas temperaturas en la muestra natural y en la fracción fina recuerda, sin embargo, la del correspondiente en montmorillonita saturada con cationes alcalinotérreos.

En la curva de la muestra natural aparece una pequeña inflexión a la temperatura de transformación $\alpha \rightleftharpoons \beta$ del cuarzo que se intensifica mucho en la fracción gruesa y que ha desaparecido en la fina. Ello pone de manifiesto la presencia de cuarzo, que se ha concentrado en la fracción gruesa, lo que está de acuerdo con el alto valor para el contenido en sílice de esta fracción y con el resultado obtenido mediante los Rayos X.

La muestra natural presenta además un pico exotérmico a 781° C. que debe corresponder a los carbonatos y que ha desaparecido en las fracciones, que fueron lavadas con ácido clorhídrico 0,05 N.

El análisis por Rayos X de la fracción fina es característico de ilita. El espaciado según (001) es, no obstante, un poco alto (10,58 Å) y la forma de máximo se extiende hacia espaciados mayores. No se modifica por tratamiento con E. G., pero se hace más simétrico y se contrae hasta 10 Å por calentamiento de la muestra a 500°. Ello hace pensar que se trata de una ilita bastante alterada, con alto grado de hidratación de las capas. La débil reflexión a 7,32 Å desaparece por calentamiento a 500°. En el diagrama no aparecen líneas de cuarzo de acuerdo con el D. T. A.

El hecho de no modificarse la reflexión (001) por tratamiento con E. G. descarta la posibilidad de una interestratificación al azar con capas de montmorillonita en mayor cuantía del 10 por 100. Ello está en desacuerdo con los resultados de adsorción de E. G. que analizamos más adelante, a no ser que la alteración sea predominante en los bordes de los cristalitos.

El diagrama de la fracción gruesa es muy semejante al de la fracción fina. Pero la línea a 14,8 Å y la serie de órdenes de reflexión de la misma deben pertenecer a un material hinchable, ya que desaparece por calentamiento a 500° C. Dicho material no debe estar interestratificado, pues el cálculo da que no estarán presentes ambas reflexiones, sino que habrá una evolución de una hacia la otra, con el aumento de proporción relativa. No puede deberse a clorita, pues no hubiese desaparecido por calentamiento a 500°. Nuevas investigaciones en este sentido (reflexión a 14 Å de la fracción gruesa y una débil a 7,32 Å de la fina) están en

realización. La fracción gruesa contiene cuarzo, al menos en la proporción del 20 por 100.

Los valores para el área total de las muestras son del orden de los existentes en la bibliografía (190 m²/gr. Dyal y Hendricks (2)). El área de una montmorillonita en que todas las láminas fuesen accesibles sería de 800 m²/gr., y la externa de 40 m²/gr. El área hinchable es, pues, del orden de 760 m²/gr. Teniendo en cuenta que la reducción es del orden de 160 m²/gr. y de 80 m²/gr. para las fracciones fina y gruesa, respectivamente, representa ello un 20 por 100 y un 10 por 100 de superficie hinchable.

Si se compara la superficie interna calculada con E. G. con el contenido en agua adsorbida deducida de las curvas de deshidratación, se encuentra que en ambos casos el área interna de la fracción fina es doble que en la fracción gruesa.

La capacidad de cambio es del orden de magnitud de las ilitas; es decir, comprendida entre las de los minerales del grupo del caolín y la de los montmorillonoides. En la fracción fina, según las determinaciones citadas, el desarrollo superficial debe ser mayor, aproximadamente doble, que en la fracción gruesa. Sin embargo, la alta capacidad de cambio, aun en la fracción gruesa, confirma el que la línea 14 Å no sea debida a clorita.

La observación al microscopio electrónico permitió ver que las partículas son de hábito micáceo, sin forma geométrica determinada.

Podemos decir, por tanto, que el mineral estudiado es una ilita dioctaédrica bastante alterada, dado su alto contenido en agua, su capacidad de cambio en el límite superior de los encontrados para ilitas, su gran desarrollo superficial interno y su bajo contenido en potasio. Esta alteración debe ser predominante en los bordes de los cristales. El contenido en cuarzo es bajo y desaparece en la fracción fina. Por tanto, ésta constituye una illita bastante pura. No puede afirmarse nada con seguridad con respecto al origen de las líneas a 14 Å en la fracción > 2 μ y la débil a 7 Å en la de diámetro < 2 μ con las determinaciones efectuadas hasta la fecha, lo que será objeto de una comunicación posterior. A pesar de la pureza de la fracción fina renunciamos a dar su fórmula mineralógica en tanto no se esclarezca el origen de las reflexiones indicadas.

Gran parte de este trabajo se debe a la ayuda económica prestada por el Patronato «Juan de la Cierva» para el estudio sistemático de las arcillas comerciales españolas.

Agradecemos las facilidades concedidas a uno de nosotros en el N. B. S., en el B. P. R. y en el B. P. I. S. A. E., de Estados Unidos, para la observación al microscopio electrónico, diagramas de Rayos X y curvas de A. T. D., respectivamente.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL
Secciones de Granada

RESUMEN

Se estudia en el presente trabajo un yacimiento arcilloso de Tarancón (Cuenca). Las determinaciones realizadas permiten llegar a la conclusión de que se trata de una illita en estado de alteración con un 20 % de superficie hinchable y un contenido bajo en potasio. Sin embargo, ni el ATD ni los Rayos X muestran la presencia de láminas de montmorillonita, bien libre o interstratificada. Se sugiere que la alteración se haya producido en los bordes de los cristales.

SUMMARY

In the present paper it is studied a clay deposit from Tarancón (Cuenca). The determinations carried out show that we are dealing with an illite in an advanced state of degradation with 20 % of swelling surface and a low potassium content. Notwithstanding, DTA and X-ray method do not reveal montmorillonite either mixed or interstratified. It is suggested that the alteration reaches only to the edges of the crystals.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BROWN, G. 1951. Nomenclature of the mica clay minerals. Cap. V. Parte II, pág. 155, de «X-Ray Identification and crystal Structures of clay minerals». G. W. Brindley Edit. Lon'nes.
- (2) DYAL, R. S. y HENDRICKS, S. B. 1950. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. Soil Sci. 69, 421-432.
- (3) GRIM, R. E. 1953. Clay Mineralogy. New York. McGraw-Hill Book Company. Inc.
- (4) JAKOB, J. 1944. Guía para el análisis químico de las rocas. Trad. española. Edit. C. S. I. C.
- (5) MARTÍN VIVALDI, J. L. y HENDRICKS, S. B. 1952. Reactividad de los iones hidrógeno de las arcillas en disolventes no polares. I. Acción del diazometano. Anal. Edaf. XI, 601, 1953, III y Cong. Geol. Int. Argel. Fascículo XVIII. C. I. P. E. A.

MECANISMO DE LA IMBIBICION DE AGUA POR MONTMORILLONITA

por

J. DE D. LOPEZ GONZALEZ y J. CANO RUIZ

I) INTRODUCCIÓN

La imbibición de agua por montmorillonita y algunos otros silicatos de estructura laminar es una consecuencia de la existencia de cargas negativas en las láminas del silicato y de la presencia de cationes de cambio. Como resultado de la imbibición se produce un hinchamiento en el silicato, ya que se pueden situar varias capas de moléculas de agua entre las láminas del mismo, lo cual facilita su ulterior dispersión en medio acuoso.

Diversos investigadores han estudiado el proceso de imbibición en silicatos de estructura laminar (1, 2, 3). Gutiérrez Ríos y Martín Vivaldi han realizado un estudio cuantitativo del agua de imbibición en función del tiempo, para diversas bentonitas homioónicas, estableciendo tres procesos bien diferenciados que corresponden a la imbibición capilar, imbibición interlaminar e imbibición osmótica. Estos procesos vienen influidos sensiblemente, para un mismo material, por la naturaleza del catión de cambio (4).

En general, puede decirse que el proceso de imbibición en bentonitas —rocas constituidas fundamentalmente por montmorillonita— puede ser modificado variando el catión de cambio (4), por tratamiento térmico (5, 6) o mediante tratamiento ácido del material original.

En trabajos anteriores (7) se indicaron algunas modificaciones que sufre el proceso de hidratación en la bentonita, según la naturaleza y concentración del ácido utilizado en el proceso de activación. En el presente trabajo se estudia la imbibición en bentonitas activadas, en función de la concentración y naturaleza del ácido utilizado en el proceso de activación. De estas observaciones se derivan consecuencias sobre la estructura externa del material activado.

Dado que las modificaciones en la hidratación de las bentonitas activadas repercuten en sus propiedades técnicas, el estudio y conocimiento de las mismas adquiere destacado interés, sobre todo cuando estos materiales han de ser empleados en procesos en medio acuoso.

II) MATERIALES

a) *Preparación de muestras.*—Los materiales utilizados en este trabajo han sido una bentonita de Tidinit (Marruecos español), designada como B₁, y otra bentonita de Monte Nijar (Almería), designada como B₃. Ambos materiales han sido caracterizados y estudiados previamente (7, 8, 9, 10 y 11).

A partir de estos materiales se preparó muestra homoiónica ácida tratando 10 grs. de muestra original con 2.000 c. c. de $\text{ClH} \frac{\text{N}}{30}$ en porciones sucesivas de unos 200 c. c., agitando aproximadamente una hora después de cada adición y filtrando la suspensión con bujías Chamberland, lavando luego con agua destilada, en tratamientos análogos a los anteriores, hasta que en las aguas de lavado no se acusa la presencia de cloruros. Las muestras se desecaron finalmente al baño de maría.

A partir de los materiales originales se han preparado muestras activadas por tratamiento de las primeras con disoluciones ácidas a la temperatura de ebullición, según describen Gutiérrez Ríos y López González (7), y lavando después las muestras con agua destilada hasta ausencia de Cl^- o SO_4^{2-} , según el ácido empleado, en las aguas de lavado.

El gel de sílice se preparó según el método propuesto por Ruthruff (12).

b) *Composición y estructura de los materiales activados.*—El

análisis químico de los materiales originales figura en la siguiente tabla :

TABLA I

B ₁ Original (7)		B ₃ Original (10)
SiO ₂	67,71	61,84
Al ₂ O ₃	10,57	18,57
Fe ₂ O ₃	2,39	5,52
CaO.....	1,04	2,09
MgO.....	2,84	5,28
H ₂ O.....	5,26	6,64
Total.....	99,71	98,94

El grado de ataque de cada muestra viene expresado en las siguientes tablas, en que se dan las pérdidas por solución en tanto por ciento referidas al contenido respectivo en la muestra original.

TABLA II

Tratamiento de la muestra B₁ con disoluciones de ClH. Pérdida por resolución referida al contenido respectivo en la muestra original (7)

Componentes	Concentración de la disol. de ClH	
	1,25 %	20 %
SiO ₂	5,68	1,03
Al ₂ O ₃	2,59	56,76
Fe ₂ O ₃	39,32	85,77
MgO.....	53,52	93,31
CaO.....	81,95	100,51

TABLA III

Tratamiento de B₁ con disoluciones de SO₄H₂. Pérdida por solución en % referida al contenido respectivo en la muestra original (7).

Componentes	Concentración de la disol. de SO ₄ H ₂			
	1,25 %	5 %	10 %	20 %
SiO ₂	7,03	5,24	5,18	3,79
Al ₂ O ₃	3,62	18,03	34,90	59,98
Fe ₂ O ₃	34,72	45,19	54,72	75,31
MgO.....	46,47	72,18	83,09	94,71
CaO.....	50,51	65,46	65,97	65,47

TABLA IV

Tratamiento de B₃ con disolución de ClH al 10 por ciento. Pérdida por sol. en % referida al contenido respectivo en la muestra original (14).

Componentes	Pérdida %
SiO ₂	3,91
Al ₂ O ₃	42,20
Fe ₂ O ₃	52,90
MgO.....	52,50
CaO.....	79,99

El SiO₂ «libre (*)» en cada muestra activada se expresa en la siguiente tabla:

TABLA V

Concentración de la disol. ácida %	B ₁ (7)		B ₃ (11)
	Tratada con ClH	Tratada con SO ₄ H ₂	Tratada con ClH
1,25	2,61	1,73	—
5	8,54	6,72	—
10	16,45	8,53	16,5
20	34,12	20,65	—

Con el fin de hacer más comparativos los resultados se ha determinado también la imbibición de agua en una muestra de gel de sílice, preparada a partir de silicato sódico mediante precipitación con ClH y lavados con agua destilada.

III) MÉTODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

a) *Determinación de la capacidad de imbibición.*—Para la determinación de las curvas de imbibición de agua, se ha empleado un aparato (fig. 1) que consiste, en esencia, en una placa porosa unida a una microbureta, donde por desplazamiento del menisco se puede leer el agua tomada por la sustancia. El esquema es, en líneas generales, el usado por Freundlich y col. (1), así como es

(*) Sílice soluble en CO₂Na₂ al 5% a ebullición durante cinco minutos.

descrito por Sen-Gupta (2), perfeccionado según las indicaciones de Bayer (13) por Gutiérrez Ríos y Martín Vivaldi (4).

Además, en la presente investigación se ha suprimido el empalme de goma entre la microbureta y la placa porosa, siendo, por tanto, el aparato de una sola pieza, fijo a un soporte de madera. El conjunto de placa y sustancia es aislado por un vaso de Dewar, el cual queda cerrado por debajo con una rodaja de corcho unida al soporte de madera, a través del cual pasa el tubo de vidrio que une la placa con la microbureta.

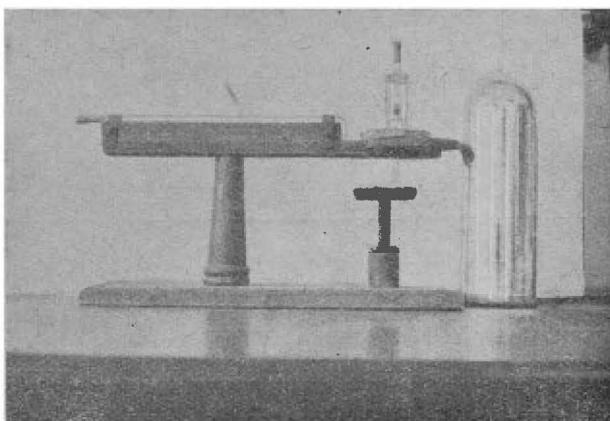


FIG. 1.

Las determinaciones se han efectuado tomando una cantidad de muestra —aproximadamente 0,2 grs.— en equilibrio en un desecador que contiene SO_4H_2 al 50 por 100 y colocándola en un tubito de vidrio de 0,7 cm. de diámetro y unos 3 cm. de altura, cerrado por la parte inferior por un trozo de tela de seda. Este tubo con la sustancia se coloca sobre la placa porosa, la cual queda cerrada por su parte superior mediante un tapón de goma, provisto de un capilar. Todo el sistema queda aislado del exterior mediante el vaso de Dewar.

b) *Resultados experimentales.*—Los datos de imbibición obtenidos se presentan en las siguientes tablas, donde se expresan los gramos de agua por 100 grs. de muestra en función del tiempo.

TABLA VIII

Capacidad de imbibición de B_1 activada con ClH al 20%.
(Peso inicial, 0,231 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
30"	8,6	2 h.	182,6
1'	18,2	3 h.	185,2
2'	34,6	5 h.	189,6
3'	44,1	6 h.	190,4
4'	55,4	8 h.	193,9
5'	64,1	10 h.	194,8
6'	71,8	24 h.	208,6
8'	86,5	33 h.	216,4
10'	99,5	48 h.	229,4
15'	125,5	72 h.	248,9
20'	145,0	83 h.	255,8
30'	171,0	96 h.	268,4
1 h.	178,3		

TABLA IX

Capacidad de imbibición de SiO_2 (gel).
(Peso inicial, 0,190 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
30"	7,9	2 h.	158,9
1'	21,0	3 h.	178,9
2'	52,6	5 h.	139,4
3'	76,8	8 h.	190,4
4'	95,2	10 h.	205,3
5'	112,1	24 h.	226,3
6'	121,0	34 h.	228,4
8'	125,0	48 h.	245,2
10'	126,8	58 h.	248,4
15'	133,0	71 h.	263,1
30'	147,3	97 h.	373,6
1 h.	148,0		

TABLA X

Capacidad de imbibición de B_1 activada con SO_4H_2 al 1,25 ‰.
(Peso inicial, 0,2105 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
1', 30''	0,5	1 h.	45,1
2'	0,9	2 h.	61,7
3'	2,8	3 h.	70,3
4'	4,7	4 h.	76,0
5'	6,6	7 h.	85,5
6'	9,4	8 h.	87,8
7'	9,9	9 h.	91,2
8'	10,9	48 h.	128,2
9'	11,8	72 h.	146,3
10'	14,2	96 h.	165,3
15'	16,1	120 h.	180,4
20'	20,4	144 h.	199,5
40'	22,8	168 h.	219,5
	38,0	216 h.	252,7

TABLA XI

Capacidad de imbibición de B_1 activada con SO_4H_2 al 5 ‰.
(Peso inicial, 0,241 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
1', 30''	3,3	2 h.	137,8
2'	4,1	3 h.	140,9
3'	4,5	5 h.	145,0
4'	8,2	8 h.	147,1
5'	12,3	48 h.	174,2
6'	16,4	96 h.	204,2
10'	19,9	107 h.	210,8
15'	29,4	120 h.	220,0
1 h.	41,5	144 h.	236,6
	103,5	154 h.	240,7

TABLA XII
 Capacidad de imbibición de B_1 activada con SO_4H_2 al 10 0/0.
 (Peso inicial, 0,244 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
30"	4,1	24 h.	150,6
1'	6,1	32 h.	161,9
2'	20,5	48 h.	178,3
3'	34,8	56 h.	188,6
4'	45,1	96 h.	221,4
5'	55,3	104 h.	229,0
6'	63,5	120 h.	241,9
8'	82,0	128 h.	248,0
10'	96,5	144 h.	262,4
15'	110,7	152 h.	268,5
40'	120,9	168 h.	280,8
1 h.	125,0	175 h.	287,0
2 h.	129,1	191 h.	301,3
3 h. 30'	131,2	200 h.	307,5
5 h.	135,3	216 h.	319,8
8 h.	139,4	224 h.	333,9
22 h.	155,8	263 h.	352,6

TABLA XIII

Capacidad de imbibición de B_2 activada con SO_4H_2 al 20 ‰.
(Peso inicial, 0,2175 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
	2,3	3 h.	172,4
1' 30''	13,7	4 h.	174,7
2'	41,3	5 h.	175,2
3'	56,0	7 h.	179,2
4'	78,1	24 h.	196,8
5'	91,9	33 h.	197,7
6'	105,7	48 h.	201,2
7'	118,6	57 h.	212,4
8'	128,7	96 h.	229,9
9'	138,8	120 h.	240,4
10'	144,8	144 h.	248,3
20'	160,9	153 h.	250,6
40'	165,9	168 h.	257,5
1 h.	166,4	177 h.	259,8
2 h.	170,1	192 h.	266,7
		201 h.	268,9

TABLA XIV

Capacidad de imbibición de B_3 original.
(Peso inicial, 0,203 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
	15	2 h.	120
15''	25	4 h.	140
30''	40	18 h.	205
1'	55	25 h.	220
2'	60	50 h.	265
3'	65	72 h.	290
4'	65	120 h.	325
5'	70	144 h.	340
10'	75	168 h.	355
15'	85	216 h.	380
30'	100	290 h.	410
1 h.			

TABLA XV

Capacidad de imbibición de B_3 homoiónica ácida.
(Peso inicial, 0,209 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
1' 30"	55	1 h.	150
2'	80	3 h.	150
3'	105	24 h.	160
5'	125	48 h.	170
10'	130	96 h.	180
15'	132	108 h.	195
	135	240 h.	210

TABLA XVI

Capacidad de imbibición de B_3 activada con ClH al 10%₀.
(Peso inicial, 0,209 grs.)

Tiempo	% de agua de imbibición	Tiempo	% de agua de imbibición
15"	75	5 h.	165
30"	125	24 h.	175
1'	140	34 h.	175
2'	155	72 h.	180
5'	155	96 h.	180
15'	160	144 h.	185
30'	160	102 h.	185
1 h.	160	312 h.	190

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

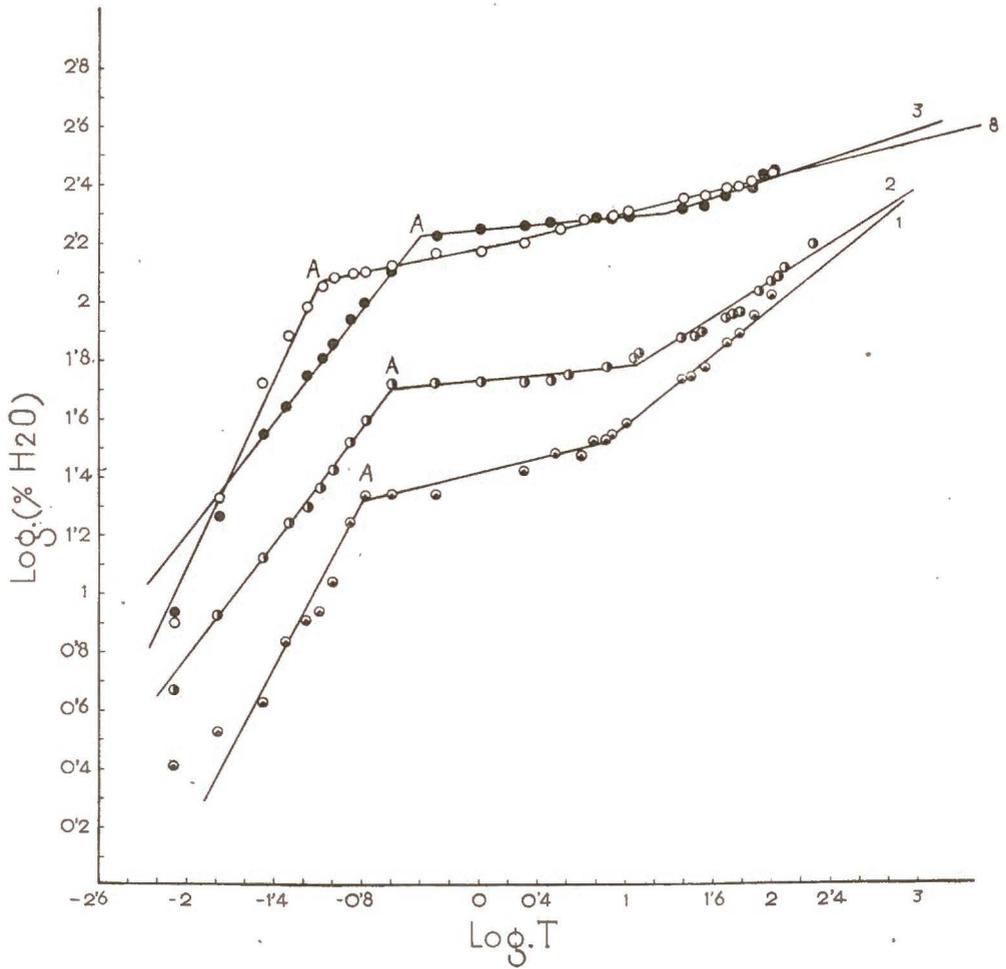


FIG. 2.

Representación log. de la imbibición de agua en función del log. del tiempo para la bentonita B₁: 1 B₁ ácida; 2 B₁ activada con CIH al 1,25 %; 3 B₁ activada con CIH al 20 %; 4 Gel de SiO₂.

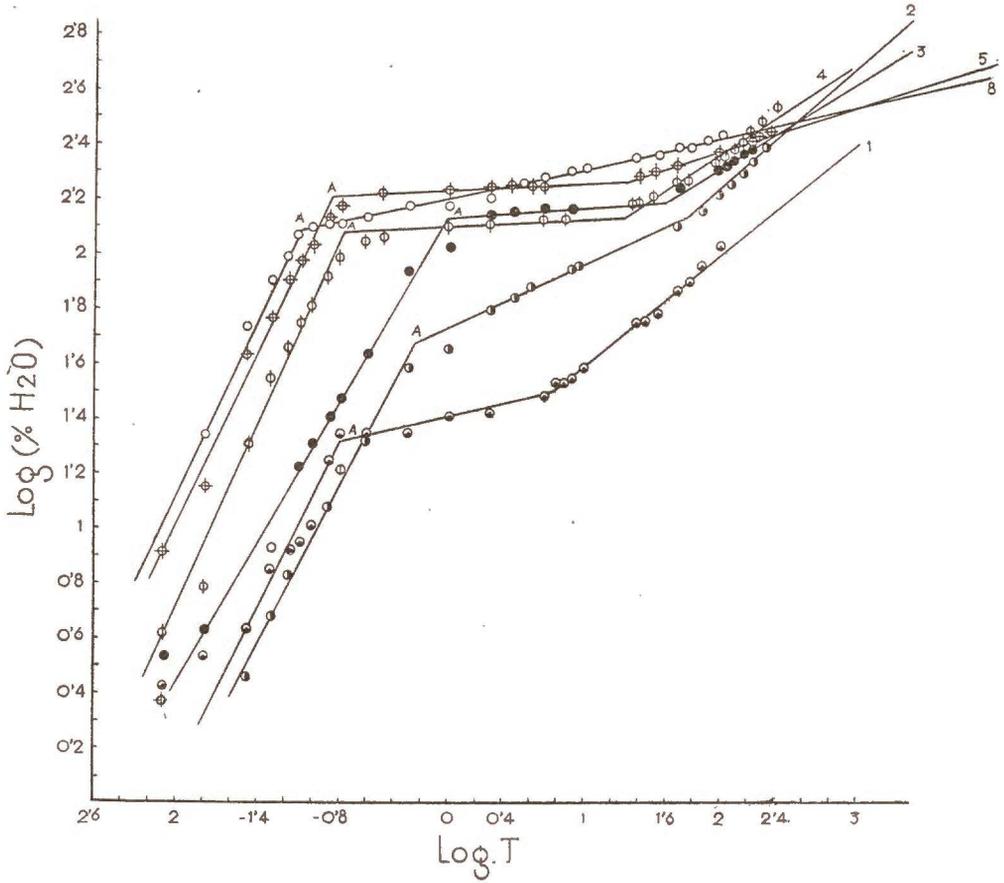


FIG. 3.

Representación log. de la imbibición de agua en función del log. del tiempo para la bentonita B₁: 1 B₁ ácida; 4 B₁ activada con SO₄H₂ al 1,25 %; 5 B₁ activada con SO₄H₂ al 5 %; 6 B₁ activada con SO₄H₂ al 10 %; 7 B₁ activada con SO₄H₂ al 20 %; 8 Gel de SiO₂

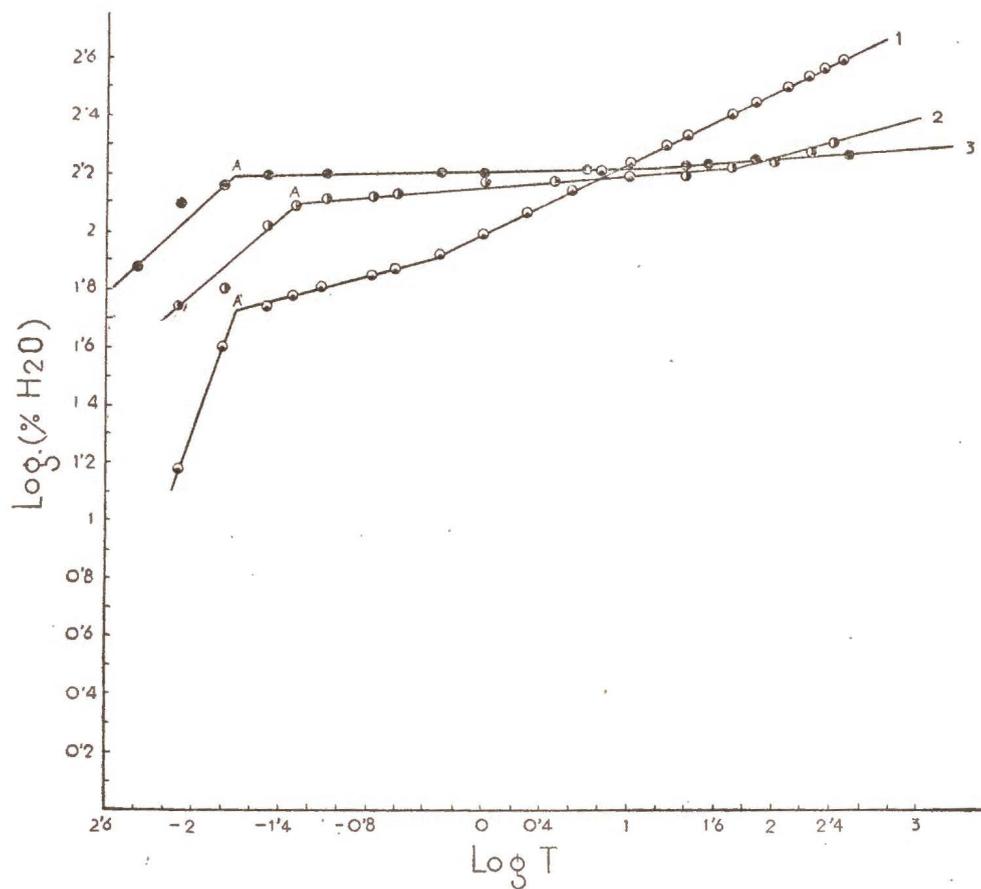


FIG. 4.

Representación log. de la imbibición de agua en función del log. del tiempo para la bentonita B₃: 1 B₃ original; 2 B₃ ácida; 3 B₃ activada con ClH al 10 %.

IV) DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La imbibición en las bentonitas originales y activadas presenta tres zonas bien diferenciadas, que, en representación logarítmica, corresponden a tres segmentos rectilíneos de distinta pendiente, como puede observarse en las figuras 2, 3 y 4. Para bentonitas originales, al primero de estos segmentos corresponde, según ha sido mostrado por diversos investigadores, el agua intermicelar; este agua es adsorbida por el material con relativa rapidez. Al segundo corresponde el agua interlaminar; el proceso de imbibición interlaminar es mucho más lento que el anterior, dada la naturaleza de las fuerzas que se ponen en juego en el mismo. Finalmente, al tercer tramo corresponde la imbibición osmótica, proceso de mayor lentitud aún que el anterior. Sin embargo, se ha observado que el gel de sílice sólo presenta dos tramos rectilíneos: el primero, corresponde a la imbibición intermicelar, y el segundo debe corresponder a la imbibición osmótica, ya que este material no presenta estructura laminar.

TABLA XVII

Material	Tratamiento	Contenido (%) en SiO ₂ libre	Punto A (%) H ₂ O	Pendiente H ₂ O interlaminar	Pendiente H ₂ O osmótica
B ₁	Homoiónica H ⁺	6,08	20,5	0,12	0,41
	ClH al 1,25 %	2,6	49,0	0,068	0,32
	ClH al 20 %	34,1	168,0	0,047	0,175
	SO ₄ H ₂ al 1,25 %	1,7	46,8	0,23	0,44
	SO ₄ H ₂ al 5 %	6,7	163,0	0,036	0,33
	SO ₄ H ₂ al 10 %	8,5	119,0	0,028	0,33
SiO ₂ . . .	—	100,0	118,0	—	0,11
	Original	3,80	53,1	0,137	0,25
B ₃ (*) . . .	Homoiónica H ⁺	—	125,0	0,045	0,14
	ClH al 10 %	16,5	155,0	0,0127	0,047

(*) Las determinaciones de imbibición en las muestras B₃ se realizaron en aparato distinto al utilizado para las muestras B₁ y gel de sílice, pero de iguales características.

Se ha calculado la cantidad de agua interlaminar que debe corresponder, con la mayor probabilidad en cada caso, a la ordenada del punto de intersección (punto A) del tramo de agua intermicelar con el de la interlaminar (u osmótica en el caso del gel de sílice). También se han calculado las pendientes de los tramos interlaminares y osmóticos. Estos valores vienen expresados en la tabla XVII, en la que también se expresa el contenido de sílice «libre» de cada muestra.

Puede observarse que la cantidad de agua intermicelar (punto A) aumenta en general con el contenido de sílice «libre». Este hecho debe ser una consecuencia de la destrucción progresiva de la estructura laminar a medida que aumenta el grado de ataque ácido, y de la creación de estructuras más abiertas con cavidades o poros suficientemente grandes, de tal forma que el agua es rápidamente accesible a los mismos. En las muestras muy atacadas la cantidad de agua correspondiente al punto A es incluso superior a la correspondiente al gel de sílice. Respecto al tramo del agua interlaminar se observa, en general, que su pendiente disminuye a medida que aumenta el ataque ácido; es decir, a medida que aumenta el contenido de sílice libre y disminuye la carga de las láminas. Este hecho es fácilmente explicable, ya que al aumentar la cantidad de sílice libre disminuye el número de láminas, que son las que dan la pauta del proceso en la citada zona.

Finalmente, el tramo osmótico se presenta cuando la cantidad de agua de imbibición es suficiente para comenzar a dispersar las partículas del material. Esta cantidad debe depender de la naturaleza de las fuerzas de agregación de las partículas y del número de cargas de las láminas. Como puede observarse en las figuras 2 y 3, el proceso osmótico comienza antes en el gel de sílice que en las demás muestras, ya que el agua no tiene que vencer las fuerzas de atracción interlaminar. La pendiente de este tramo disminuye a medida que aumenta la cantidad de sílice libre; es decir, al intensificarse el ataque ácido. Estas pendientes nos dan una idea de la actividad osmótica relativa de estos materiales, que es máxima en los materiales no atacados que poseen carga máxima en las láminas y disminuye a medida que se acentúa el ataque y aumenta el contenido en SiO_2 «libre».

Dada la naturaleza de los materiales objeto de esta investigación y el carácter de las determinaciones efectuadas, no ha sido posible realizar un estudio cuantitativo, pero sí obtener una información cualitativa sobre el proceso de imbibición de agua en relación con el contenido de sílice de los materiales.

Tanto el contenido de agua en el punto A, como la pendiente interlamina y la pendiente osmótica, son factores que han de ser tenidos en cuenta para la utilización de bentonitas en sistemas en medio acuoso, ya que dichos factores están relacionados directamente y respectivamente con la retención de líquido por la muestra —que conduce a pérdidas del mismo—, tiempo necesario para obtener la adsorción máxima y mayor o menor facilidad de decantación o filtración.

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL
Secciones de Granada.

*Laboratorios de Química Inorgánica
de la Universidad de Granada.*

RESUMEN

En dos montmorillonitas originales y tratadas con disoluciones de ácidos fuertes de distinta concentración, se ha estudiado el mecanismo de la imbibición de agua. Se ha observado que los tres procesos diferentes ya establecidos para montmorillonitas originales se dan en los materiales atacados por ácidos y que la intensidad de cada uno de esos procesos depende del grado de destrucción de la red del silicato original.

SUMMARY

The mechanism of imbibition of water for two original and acid activated montmorillonites has been studied. It has been shown that the three different processes already established for original montmorillonites are available for the acid treated materials and the intensity of each one of those processes depends upon the percentage destruction of the crystal structure of the original silicate.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) FREUNDLICH, H. SCHMIDT y LINDAN. 1932. Koll. Chem. Beih. 36, 43.
- (2) SEN-GUPTA, N. C. 1938. Jour. Indian Chem. Soc. 15, 77.
- (3) FALCONER, J. G. y MATTSON, S. 1933. Soil Sci. 36, 317.

- (4) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y MARTÍN VIVALDI, J. L. 1949. An. de Fis. y Quim. XLV B, 291.
- (5) GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GONZÁLEZ GARCÍA, S. 1953. Anal. Edaf. 12, 925.
- (6) HOYOS DE CASTRO, A. y RODRÍGUEZ, J. 1952. Anal. Edaf. 11, 125.
- (7) GUTIÉRREZ RÍOS, E. y LÓPEZ GONZÁLEZ, J. DE D. 1952. Anal. Edaf. 11, 225.
- (8) ——— y GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1948. Anal. Inst. Edaf. 7, 605.
- (9) ——— y CANO RUIZ, J. 1954. Anal. Edaf. 13, 791.
- (10) GONZÁLEZ GARCÍA, F. y MARTÍN VIVALDI, J. L. 1949. Anal. Edaf. 48, 567.
- (11) MARTÍN VIVALDI, J. L. y GONZÁLEZ GARCÍA, F. 1951. Anal. Edaf. 10, 561.
- (12) RUTHRUFF, R. F. 1946. Inorganic Syntheses. Vol. II, pág. 95.
- (13) BAUER, L. D. y WINTERKORM, H. 1934. Soil Sci. 38, 291.
- (14) CANO RUIZ, J. y LÓPEZ GONZÁLEZ, J. D. (en prensa).

REVISION DE METODOS COLORIMETRICOS PARA LA DETERMINACION DE AZUFRE, EN DIFERENTES FORMAS, EN MINERALES, SUELOS Y PLANTAS

I. DETERMINACION DE SH₂ Y S⁼.

por

F. BURRIEL MARTI y S. JIMENEZ GOMEZ

INTRODUCCIÓN

Es conocida desde hace mucho tiempo la eficaz intervención del azufre en el desarrollo y metabolismo de plantas y animales. Las primeras son capaces de formar proteínas a partir de sulfatos u otros compuestos inorgánicos de azufre, mientras que los segundos obtienen su azufre a partir de aquéllas (1). Sin embargo, el azufre en las plantas no sólo se encuentra en forma de proteínas y aminoácidos, sino que también lo está como azufre libre, sulfatos y otros compuestos inorgánicos (2), (3), por lo que luego se encuentran, aunque no sean asimilables, en pequeñas cantidades en el cuerpo de los animales (4). El azufre libre presente en los vegetales no sólo no es asimilado por los animales, sino que a veces puede llegar a provocar acciones tóxicas (5).

El azufre se aplica al suelo en fertilizantes junto con el fósforo, si bien una buena parte procede de los compuestos gaseosos de azufre que se encuentran en la atmósfera en considerable cantidad y que pasan al suelo disueltos en las aguas de lluvia. Por estas causas las deficiencias de azufre no son demasiado habituales, siendo en las zonas rurales distantes de centros industriales

donde se observan con más frecuencia debido a que el contenido de compuestos de azufre en el aire es muy pequeño (6).

Deficiencias de azufre en suelos han sido observadas en Oregón, Washington, California y Minnesota, así como en algunas provincias de Canadá (7), y en plantas ha sido en frutos cítricos y en el te (8, 9) donde se ha apreciado mayor influencia por deficiencias de azufre.

De lo que se acaba de indicar se deduce que la determinación de azufre o sus compuestos con fines biológicos o edafológicos no puede limitarse a suelos y plantas, sino que debe comprender también la atmósfera e incluso los minerales originarios de los suelos.

Las deficiencias de azufre en las plantas pueden llegar a ser tan pequeñas como 0,5 p. p. m., por lo que se requieren métodos que no sólo sean sencillos y rápidos, sino también selectivos y sensibles. Por ello han sido aplicados los métodos colorimétricos, indudablemente más rápidos y precisos que los gravimétricos (10). Por otra parte, se han estudiado estos métodos por expresa indicación de la Comisión de Reactivos Analíticos de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, con el fin de realizar una selección adecuada.

DETERMINACIÓN DE SH_2 Y S^-

Son tantos los métodos colorimétricos, nefelométricos o turbidimétricos propuestos para determinar SH_2 , que hubiera sido prácticamente imposible revisar separadamente cada uno, y aún más difícil todavía seleccionar uno o dos entre todos. Por ello, para hacer más fácil y eficaz esta revisión, el estudio se ha hecho por grupos, según el procedimiento fundamental en que están basados.

La comprobación experimental de los métodos, en los casos en que se ha estimado necesaria, se ha realizado exclusivamente con un fotolorímetro Spekker, de la Casa Hilger, de uso corriente en los laboratorios.

Como solución patrón de SH_2 , se ha empleado una solución de sulfuro sódico, valorada diariamente antes de su uso.

METODOS BASADOS EN LA FORMACION DE SULFURO DE ARSENICO

La información de este método data de 1914 (11), si bien ha sido posteriormente estudiado por Ethrington, Warren y Marsden (12). Consiste en la formación de una suspensión coloidal de sulfuro de arsénico, que es preciso estabilizar mediante un coloide protector, en un medio de pH regulado para que no sea inferior a 5,0, y posterior colorimetría de la suspensión coloidal obtenida.

Los autores proponen absorber el SH_2 en una solución de arsenito amónico, añadir 5 ml. de solución de gelatina al 1 por 100 recientemente preparada, desarrollar el color añadiendo unos ml. de una solución tampón formada por 95 ml. de ácido acético 0,2 N y 5 ml. de acetato sódico 0,2 N, y, finalmente, se diluye a 50 ml. con agua. La solución tampón es necesaria para evitar que el pH alcance valores inferiores a 5,0, en cuyo caso los resultados no serían correctos, debido a que se precipita S elemental.

Después de determinar en un primer experimento que el filtro óptimo es el azul, se opera en las condiciones anteriores y se observa que el intervalo de concentraciones establecido por los autores (0 a 800 γ) se ha limitado entre 0 y 650 γ . Esto llevó a estudiar la influencia del estabilizante de la solución tampón, ya que bastan 2 ml. de esta última para que el pH alcance el valor de 5,0, admitiendo, sin embargo, mayores cantidades sin alteración.

a) *Influencia del estabilizante.*—Empleando siempre 4 ml. de solución tampón se varía la cantidad de gelatina al 1 por 100 desde 0 hasta 5 ml. (fig. 1), observándose que cuando se opera con gelatina la gráfica de trabajo tiene mayor pendiente que el resto de los casos estudiados; pero, sin embargo, el intervalo de determinación es el mínimo, pues por encima de 600 γ de SH_2 precipita sulfuro de arsénico. Al pasar a 1 ml. de gelatina la gráfica experimenta un brusco cambio de pendiente, aumentando el intervalo de determinación a 675 γ de SH_2 , por encima del cual también precipita. Con 2, 3, 4 y 5 ml. de gelatina se obtienen gráficas prácticamente paralelas a la de 1 ml., al mismo tiempo que aumenta el intervalo de determinación hasta 3 ml. (825 γ de SH_2),

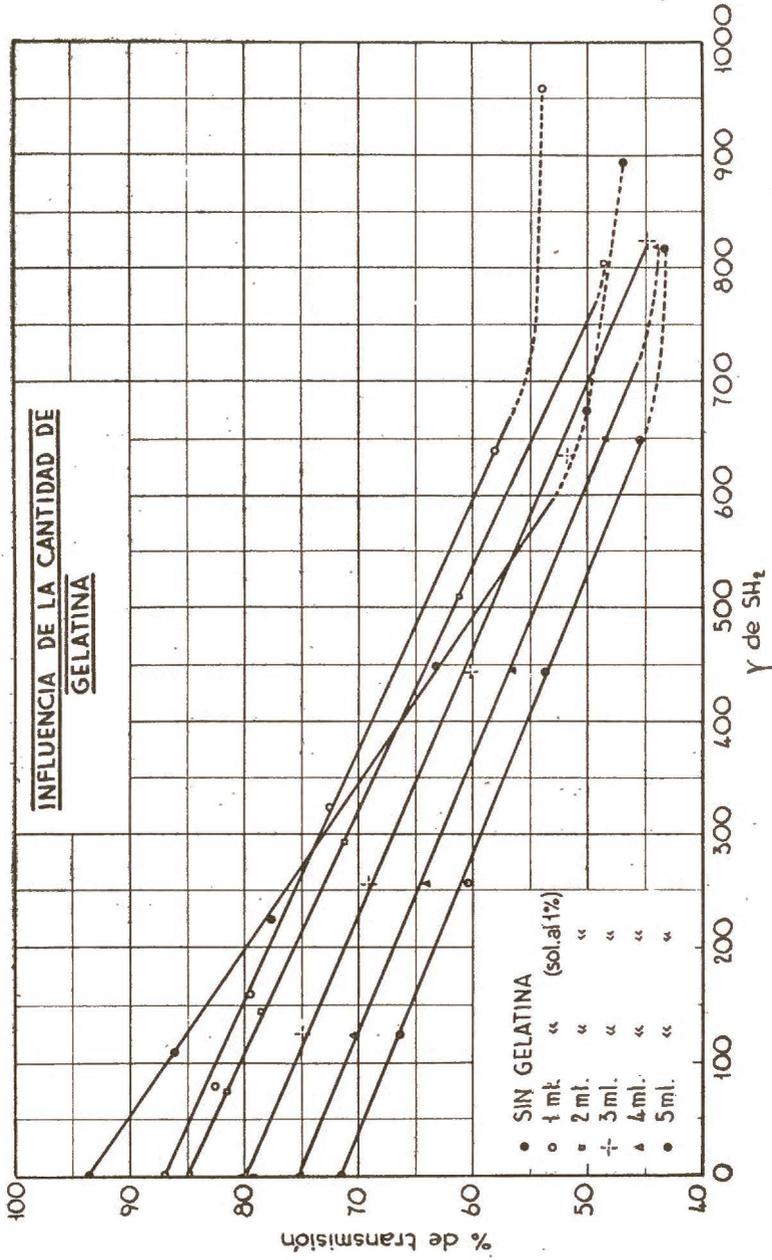


FIG. 1.

para disminuir después con 4 y 5 ml. En la figura 2 puede observarse claramente esta variación, resultando que la cantidad óptima de solución de gelatina que debe emplearse como coloide protector es de 3 ml.

b) *Influencia de la solución tampón.*—Tomando siempre la misma cantidad de SH_2 y 3 ml. de solución de gelatina, se hacen

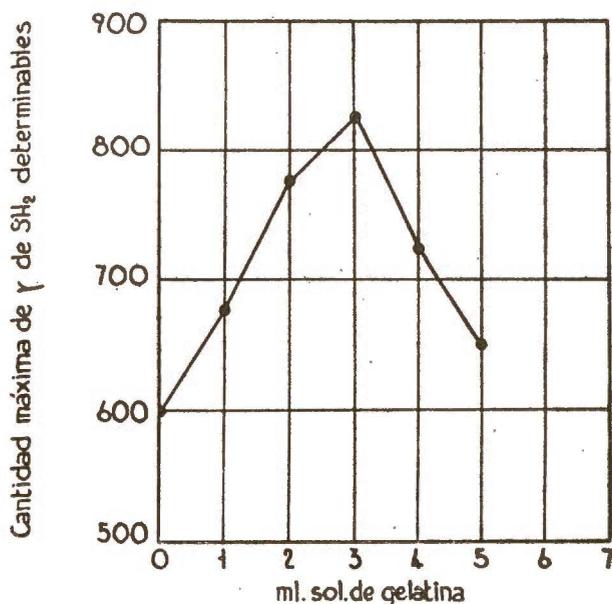


FIG. 2.

diversos experimentos con 2, 3, 4, 5, 7 y 9 ml. de solución tampón. Los resultados obtenidos (fig. 3) demuestran que el tanto por ciento de transmisión disminuye, sin variación del pH, a medida que aumenta la solución tampón hasta 5 ml., para después mantenerse constante. Ahora bien, como la diferencia de transmisión entre 4 y 5 ml. es inferior a la precisión que en muchos casos proporciona el método, como puede observarse en los puntos experimentales de la figura 1, se toma como gráfica patrón la trazada en esta misma figura con 3 ml. de gelatina.

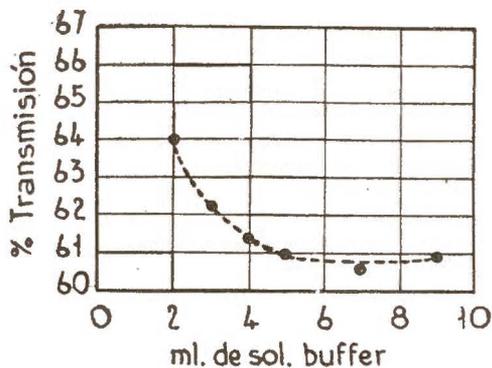
INFLUENCIA DE LA SOL. BUFFER

FIG. 3.

El método es, por tanto, de gran interés, tanto por el intervalo de determinación como por ser susceptible de aplicación en presencia de otros compuestos volátiles de azufre.

MÉTODOS BASADOS EN LA FORMACION DE SULFURO DE PLATA,
DE BISMUTO O DE CADMIO

Los métodos basados en una nefelometría como sulfuro de plata (13) son prácticamente similares al anterior, sin ofrecer ventajas notables. Circunstancias análogas concurren en las nefelometrías, como sulfuros de cadmio o de bismuto (14, 15), presentando, sin embargo, los inconvenientes de que si se determina como sulfuro de bismuto, que es cuando se logra mayor sensibilidad, se requiere el empleo de un espectrofotómetro, mientras que si se utiliza el de cadmio la sensibilidad es menor, la comparación es visual y exige el uso de una lámpara de mercurio. Por otra parte, hay que señalar también la interferencia del oxígeno.

METODOS BASADOS EN LA FORMACION DE SULFURO DE PLOMO

Este tipo de método (16, 17, 18, 19), aunque de igual fundamento que los anteriores, presenta un especial interés, porque su intervalo de aplicación, entre 1 y 500 γ , es distinto al del sulfuro de arsénico. Sin embargo, la comprobación experimental realizada con el aparato Spekker con filtro violeta y cubetas de 4 cm., no confirma tal intervalo, probablemente cierto cuando se opere con un espectrofotómetro a una longitud de onda de 370 $m\mu$. Además, el color no es demasiado estable, decae poco a poco, habiendo desaparecido totalmente antes de las veinticuatro horas.

METODOS POR TRANSFORMACION DEL NITROBENCENO

La reacción de transformación del nitrobenceno en nitramina (20, 21), que proporciona un color amarillo oscuro primero y amarillo después, ha sido también propuesta para la determinación de SH_2 ; sin embargo, tiene el inconveniente de que también la dan los sulfitos, y es inhibida por los cianuros.

METODOS BASADOS EN LA CATALISIS
DE LA REACCION DE LA AZIDA CON IODO

El ión sulfuro cataliza la reacción de la azida con iodo



que a su vez da lugar a un cambio de fluorescencia de la rodamina B. Este hecho ha sido aprovechado como método colorimétrico para el SH_2 (12), de gran sensibilidad (0,5 a 10 γ por ml.), aunque con la desventaja de su falta de especificidad, puesto que tiosulfatos y sulfocianuros tienen comportamiento similar.

METODOS BASADOS EN LA FORMACION
DE AZUL DE MOLIBDENO

La formación de azul de molibdeno ha sido también aplicada a la determinación colorimétrica de SH_2 (23). El gas se hace pasar

a través del reactivo sulfato amónico-molibdato amónico, obteniéndose un color azul verdoso que se mide en el colorímetro. El método tiene interés especial por permitir realizar una medida continua del contenido de SH_2 en un gas.

MÉTODOS DE OXIDACION

Otro tipo de métodos consisten en la oxidación del SH_2 a SO_4^- (24) y valoración posterior de éstos; se trata, por tanto, más bien de una determinación de SO_4^- , por lo que el estudio de los mismos se hará en el capítulo correspondiente a éstos.

MÉTODOS BASADOS EN LA FORMACION DE AZUL DE METILENO

Existe un gran número de métodos basados en la formación de azul de metileno por reacción del SH_2 con la p-aminodimetilanilina en presencia de cloruro férrico como catalizador, que son probablemente los más frecuentemente empleados. Acerca de los mismos se conocen trabajos desde 1883, sin que todavía hayan perdido actualidad, puesto que en 1953 hay autores que continúan ocupándose del tema (25 a 37). En la determinación no interfieren ninguno de los siguientes iones: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mn^{++} , Zn^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cl^- , CN^- , SO_4^- y $\text{CH}_3\text{-COO}^-$; sin embargo, deben eliminarse o estar ausentes Ag^+ , Ba^{++} , Cu^{++} , Au^{+++} (desde 2 mg), S_2O_3^- (desde 100 mg), NO_2^- , SCN^- y PO_3^- .

La comprobación experimental se ha realizado siguiendo el método propuesto por Fogo y Popowsky (34), por tratarse de una de las últimas publicaciones sobre el tema y suponer que, por esta causa, las condiciones y formas de operar estarían mejoradas en relación con los métodos propuestos anteriormente.

Fogo y Popowsky emplean un espectrofotómetro Beckman D. u.; sin embargo, nuestra comprobación del método se ha efectuado con el fotocolorímetro Spekker indicado al principio, por tratarse de un aparato menos costoso que el Beckman y, por tanto, más frecuente en los laboratorios. Según los autores, el mé-

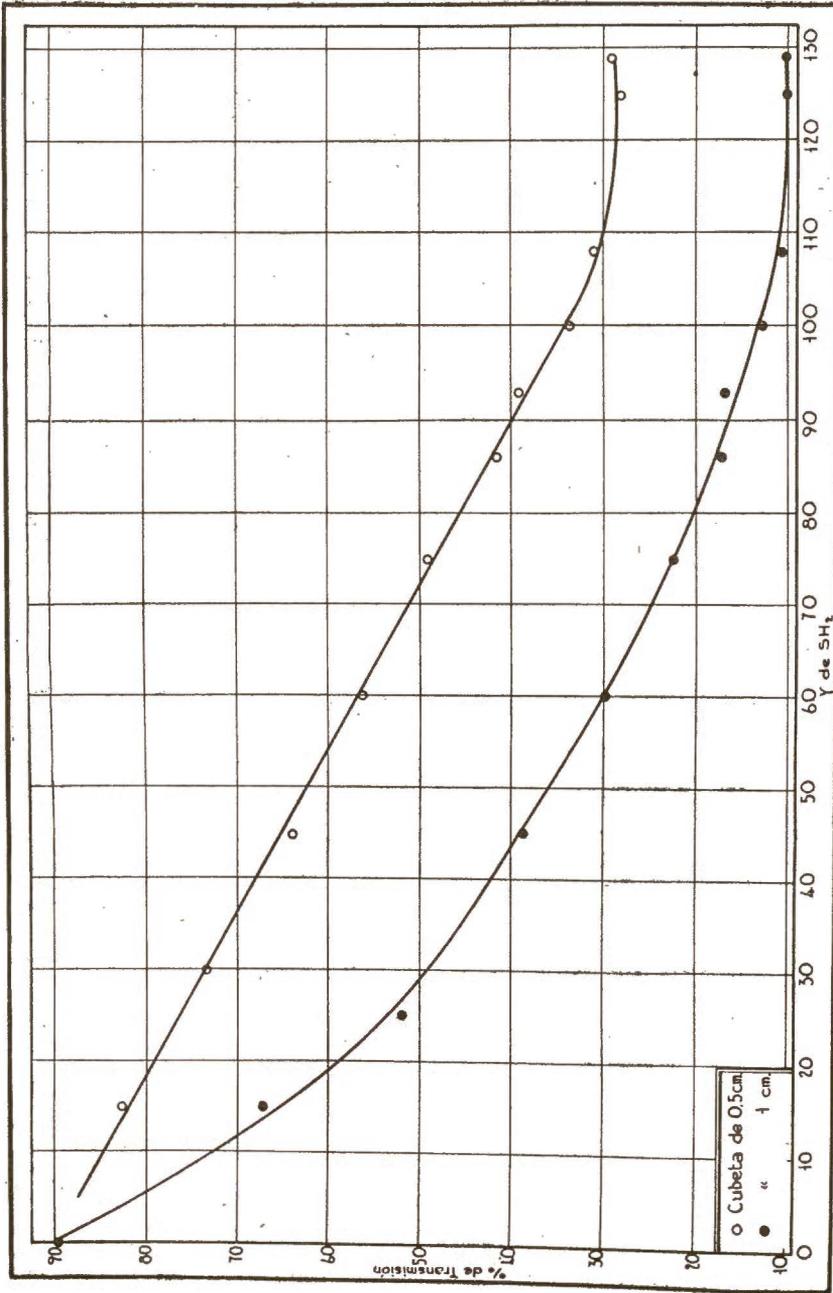


FIG. 4.

todo es sensible entre 3 y 500 γ de SH_2 contenidos en un matraz de 250 ml., operando a una longitud de onda de 670 $m\mu$. En nuestro caso, al emplear el Spekker, se usa filtro rojo, cubetas de 0,5 centímetros, pues con las de mayor espesor la ley de Beer no se cumple, y volúmenes de 50 ml., observándose que, como era de esperar, el intervalo de determinación disminuye proporcionalmente a ese volumen (fig. 4).

MÉTODOS QUE SE PROPONEN

Como consecuencia de esta revisión experimental se proponen los métodos del sulfuro de arsénico y del azul de metileno para determinar colorimétricamente el SH_2 , cuya realización práctica, con las modificaciones introducidas por este estudio, es la siguiente:

METODO DEL SULFURO DE ARSENICO

Se colocan 5 ml. de solución de arsenito amónico y 10 ml. de agua en un tubo de absorción apropiado y se aspira un volumen conocido de la mezcla de gases a la velocidad de 500 ml/minuto. Cuando se ha terminado la aspiración se pasa el contenido del tubo cuantitativamente a un matraz aforado de 50 ml., se añaden 3 ml. de solución de gelatina al 1 por 100 en agua destilada y 4 ml. de una solución buffer acetato sódico-ácido acético (acetato sódico, 0,2 N : 5 ml.; ácido acético, 0,2 N : 0,5 ml.), para que el pH disminuya hasta 5,0. La solución se diluye hasta el aforo, se deja en reposo quince minutos y se hace la lectura colorimétrica en un aparato Spekker usando un filtro azul Ilford número 602 y cubetas de 4 cm.

La solución de arsenito amónico se prepara disolviendo 1,0 gramo de As_2O_3 en la cantidad mínima necesaria de NH_4OH (p. e., 0,780); el exceso de amoníaco se elimina con HCl N), empleando fenolftaleína como indicador, y finalmente, se diluye todo a un litro.

METODO DEL AZUL DE METILENO

La muestra gaseosa se burbujea a través de una solución formada por 130 ml. de solución de acetato de cinc al 1 por 100 en agua destilada y 5 ml. de solución de hidróxido sódico al 12 por

100 en agua destilada. Se fija la temperatura en $24 \pm 3^\circ \text{C}$. y se añaden con pipeta 25 ml. de una solución de sulfato de p-amino-dimetilanilina al 0,1 por 100 en HCl 5,5 N. Se agita hasta que todo el precipitado se ha disuelto y se añaden con pipeta 5 ml. de una solución 0,023 N de cloruro férrico en HCl 1,2 N. Se tapa el matraz y al cabo de diez minutos la solución se pasa a un matraz aforado de 250 ml. y se enrasa con agua. La medida colorimétrica se realiza al menos veinte minutos después y no más tarde de veinte horas de la adición del reactivo.

Si se utiliza un espectrofotómetro Beckmann la medida se hace a $670 \text{ m}\mu$, y en el caso de emplear un fotocolorímetro Spekker se usa el filtro rojo Ilford número 608 y cubeta de 0,5 cm. de espesor.

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

RESUMEN

Se hace una revisión teórico-experimental de los métodos colorimétricos, turbidimétricos y nefelométricos para determinar SH_2 y $\text{S}^=$, con objeto de seleccionar los más idóneos para aplicarlos en diversas sustancias de interés biológico y edafológico. En este sentido se eligen los métodos del sulfuro de arsénico y del azul de metileno.

RESUMÉ

On fait une révision theorique-experimentelle des methodes colorimétriques, turbidimétriques et nephelométriques pour déterminer SH_2 y $\text{S}^=$, avec l'objet de selectionner les plus idonnéus, pour les apliquer dans des diverses substances d'interé biologique u édaphologique. Dans ce sens, on choisit les méthodes du sulfure d'arsenique et du bleu de méthilène.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) WIRTSHAFTER, Z. T. 1942. Minerals in nutrition. Reinhold Publishing Corporation. New York.
- (2) MILLER, E. C. 1938. Plant Physiology. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York. London.
- (3) DANIELS, A. L. y RICH, J. K. 1918. Jour. Biol. Chem. 36, 27.
- (4) MOGAN, A. G. y NERMAN, J. L. 1927. Missouri Agr. Expt. Sta. Res. Bull. 107.

- (5) FICAR, D. E. H. 1950. Agricultural Chemistry. Tomo I. D. Van Nostrand Company. New York.
- (6) CROCKER, V. 1945. Soil Sci. 60, 149.
- (7) ALWAY, F. J. 1940. J. Am. Soc. Agron. 32, 913.
- (8) STOREY, H. H. y LEARCH, R. 1933. Am. Appl. Biol. 20, 23.
- (9) CHAPMAN, H. D. y BROWN, S. M. 1941. Hilgardia. 14, 161.
- (10) JOHNSON, C. M. y NISHITA, M. 1952. Anal. Chem. 24, 736.
- (11) MISSION, G. 1914. Iron Age. 93, 1.253.
- (12) ETHRINGTON, G. G., WARREN, K. y MARSDEN, F. C. 1950. Analyst. 75, 209.
- (13) PLOUM, H. 1949. Arch. Eisenhüttern. 20, 107.
- (14) FIELD, E. y OLDACH, C. S. 1946. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 665.
- (15) SNIJDERS, C. J. 1950. Chem. Weeblad. 46, 343.
- (16) DRUSKEL, W. A. y ELSTON, C. M. 1916. Am. J. Sci. 42, 155.
- (17) SCHERER, P. C. y SWEET, W. W. 1932. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 103.
- (18) LACHELE, C. E. 1934. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 199.
- (19) LUKE, C. L. 1939. Anal. Chem. 21, 1.369.
- (20) CUTA, F. y SAVELA, M. 1943. Chem. Listy. 37, 1-22.
- (21) CUTA, F. y SAVELA, M. 1948. Collection Czechslov. Chem. Commun. 13, 88.
- (22) GOTO, H. y SHISHIOKAWA, T. 1943. J. Chem. Sci. Japan. 64, 515.
- (23) WILTON, E. STOCKHOUSE. 1946. U. S. Patent 2413261.
- (24) GUREVICK, V. G. 1930. J. Russ. Phys. Chem. Sci. 62, 111.
- (25) FISCHER, E. 1883. Ber. 16, 2.234.
- (26) LINDSAY, W. G. 1902. Columbia V. School of Mines Quaterly. 23, 24.
- (27) MECKLENBURG, W. y RÖSEN KRANZER, F. 1914. Z. Anorg. Chem. 86, 148.
- (28) TRUESDALE, E. C. 1920. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 299.
- (29) ST. LORANT, I. y REIMANN, F. 1930. Biochem. Z. 228, 330.
- (30) SHEPPARD y HUDSON. 1930. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 73.
- (31) SAW. 1940. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 668.
- (32) SUSLOVA, A. L. 1941. Lab. prakt., U. R. S. S. 16, 19.
- (33) MARKOWA, L. N. y GUTMAN, S. M. 1946. Zavodskaya Lab. 12, 878.
- (34) FOGO, J. K. y POPOWSKY, M. 1949. Anal. Chem. 21, 732.
- (35) MUSHA, S. 1953. Z. Anal. Chem. 382.
- (36) JOSHINIGA OKA. 1953. J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 74, 618.
- (37) KOREN, H. y GIERLINGER, W. 1954. Z. f. Anal. Chem. B. 142, 388

NOTAS

CONGRESO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Del 23 al 31 del próximo octubre se proyecta celebrar en Madrid el XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial. Podrán tomar parte en el Congreso todas las entidades y particulares que envíen su adhesión juntamente con su cuota a la Secretaría del Comité de Organización: Serrano, 150, Madrid. En cuanto a las comunicaciones que se presenten al Congreso habrán de ser inéditas y deberán recibirse, por duplicado, el 1 de septiembre a lo más tardar, en la Secretaría. Los originales, mecanografiados por una sola cara, no deberán sobrepasar las 250 líneas, comprendida la colocación de cuadros, figuras, dibujos o fotografías, y deberán ir acompañados obligatoriamente de un resumen de unas 15 líneas, también por duplicado.

El Congreso comprenderá las siguientes Secciones:

1. Métodos de análisis.
2. Ingeniería química.
3. Corrosión y protección de materiales.
4. Lubricación y lubricantes.
5. Frío.
6. Combustibles. Petroquímica.
7. Química nuclear.
8. Siderurgia.
9. Metales no férreos.
10. Industria química inorgánica.
11. Materiales de construcción. Cal, cementos, yesos, etc.
12. Vidrio. Esmaltes. Cerámica, ladrillos, tejas, refractarios.
13. Pólvoras y explosivos.
14. Plásticos. Caucho. Resinas naturales y derivados.
15. Textiles. Celulosa. Papel.
16. Pinturas, pigmentos, tintas para impresión.

17. Productos farmacéuticos.
18. Intermedios orgánicos. Colorantes. Productos fotográficos.
19. Grasas, jabones. Detergentes. Auxiliares textiles.
20. Industrias orgánicas diversas. Perfumería. Curtido. Colas y gelatinas.
21. Química del suelo. Química agrícola.
22. Industrias de fermentación. Industrias de la alimentación.
23. Normalización. Organización. Problemas económicos. Higiene.

DISTINCION AL DR. HENIN

Ha sido nombrado últimamente Caballero de la Legión de Honor francesa el Dr. Stephan Henin, Director del Laboratorio de Suelos del Centro Nacional de Investigaciones Agronómicas de Versailles y Consejero de Honor del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España.

ANALES DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL hace constar su cordial felicitación al destacado edafólogo francés.

NUEVOS INVESTIGADORES

Recientemente, y en virtud de concurso reglamentario entre Colaboradores Científicos, han sido designados nuevos Investigadores del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Entre ellos se encuentran los miembros del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL, Dres. García Vicente, Hernando y Martín Vivaldi, de los que, a continuación, damos unas breves notas biográficas.

Licenciado en Ciencias Físico-Químicas por la Universidad de Zaragoza, José García Vicente obtiene el doctorado en Ciencias Químicas por la Universidad de Madrid en 1949. Terminada la licenciatura, trabaja durante algún tiempo en el Laboratorio de Bioquímica y Química Aplicada de Zaragoza, y pasa luego al INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL en Madrid, donde ocupa sucesivamente los puestos de Becario, Ayudante y Colaborador de la Sección de Físico-Química. Ha desempeñado asimismo, plaza de Ayudante en las Cátedras de Química Experimental de

Zaragoza y de Química Analítica de Madrid. Pensionado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, permanece un año en la Estación Experimental de Rothamsted trabajando sobre análisis mineralógico de arcillas con el Dr. MacEwan, y seis meses en la Universidad de Leeds, donde efectúa estudios acerca de la estructura de los minerales de la arcilla con el Prof. Brindley.

En sus trabajos, publicados en su mayor parte en nuestros ANALES, se ocupa, principalmente, del pH y carbono en suelos, silicatos, arcillas y talcos. Tiene publicada una monografía: «Estructura cristalina de los minerales de la arcilla», y en prensa otra, titulada «Cambio de bases en la fracción inorgánica de suelos»



Valentín Hernando Fernández obtuvo la licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad de Madrid el año 1945, siendo nombrado seguidamente Ayudante de la Cátedra de Química Física y Electroquímica de la misma Universidad y Becario del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL, efectuando en éste su tesis doctoral sobre el fósforo en los suelos españoles.



Nombrado Colaborador Científico, estuvo pensionado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Gran Bretaña, Bélgica, Holanda y Francia. En la primera de dichas naciones trabajó: en el «Macaulay Institute for Soil Research», de Aberdeen, en su Departamento de Fertilidad de Suelos, que dirige el Dr. Stewart; en el Departamento

de Agricultura de Oxford, bajo la dirección del Dr. Scott Russell, sobre técnicas radioactivas para P₃₂; en la Estación Experimental de Long Ashton (Bristol), con el Dr. Nicholas, en determinaciones de oligoelementos (especialmente molibdeno) en suelos, con *Aspergillus niger*; en el Centro de Anstey Hall (Cambridge), del «National Agricultural Advisory Service», estudió las técnicas y

métodos que se siguen allí y asistió a un cursillo de formación para Oficiales del Servicio, bajo la dirección del Dr. Pizer; en Bélgica trabajó en la Sección de Interpretación de Análisis del Servicio de Suelos de Lovaina, del que es Director el Prof. Baeyens. Visitó, además, otros Centros Agrícolas en los países indicados, así como, más adelante, en Italia y Suiza. En la Reunión de 1952 de la II y IV Comisiones (Química y Fertilidad) de la Sociedad Internacional de Ciencia del Suelo presentó, juntamente con el representante de Egipto, Prof. Elgabaly, una ponencia sobre los problemas de las regiones áridas, que fué aprobada por unanimidad. En el INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA, al crearse la Sección de Fertilizantes, fué designado Jefe de la misma, pasando a ocupar la Jefatura del actual Departamento de Fertilidad y Cartografía de Suelos al transformarse en éste la Sección citada.

Los estudios y experiencias sobre fertilizantes y los problemas de fertilidad de los suelos son los temas sobre los que ha centrado su atención; los resultados obtenidos han dado origen a buen número de trabajos, publicados generalmente en ANALES DE EDAFOLOGÍA. Es autor, en colaboración con el Dr. Jimeno y el Sr. Guerra, de la monografía «Estudio sobre las condiciones de fertilidad de los suelos de la provincia de Guadalajara», editada por el Patronato «Juan de la Cierva». Entre los trabajos que lleva a efecto actualmente destaca el relativo a los suelos de la provincia de Pontevedra, que se desarrollará en un período de cinco años.



Juan Luis Martín Vivaldi es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Granada y Doctor por la de Madrid. En la primera Universidad ha desempeñado, sucesivamente, los cargos de Ayudante, Profesor Auxiliar y Profesor Adjunto de la Cátedra de Química Física y Electroquímica; en el INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA (Secciones de Granada) los de Becario, Ayudante de Sección y Colaborador Científico. En la «Plant Industry Station», Beltsville, Maryland, de Estados Unidos, y bajo la dirección del Prof. Hendricks llevó a cabo trabajos de investiga-

ción, merced a una pensión concedida por el Consejo. La parte fundamental de dichas investigaciones versó sobre la reactividad de los iones hidrógeno de las arcillas en disolventes no polares. En el «National Bureau of Standard», de Wáshington, efectuó trabajos en la Sección de Constitución y Microestructura.

Los «Anales de Física y Química» y los ANALES DE EDAFOLOGÍA recogen la mayor parte de sus publicaciones. Se refieren éstas al estudio de la mineralogía de arcillas en cuanto a su identificación, estructura y propiedades físico-químicas, y, asimismo, a las aplicaciones industriales de las mismas. En colaboración con el Prof. Hoyos de Castro ha publicado «La estática del sistema agua-suelo».



BIBLIOGRAFIA

VALENTÍN HERNANDO, LUIS JIMENO y ANGEL GUERRA: *Estudios sobre las condiciones de fertilidad de los suelos de la provincia de Guadalajara.*—1954. Editado por el Patronato «Juan de la Cierva», de Investigación Técnica, del C. S. I. C. Madrid, 158 págs.

«Esta monografía —con las palabras del Prof. Albareda, que abren el libro—, dedicada a estudiar la fertilidad de algunas comarcas de la provincia de Guadalajara, es una convergencia del interés por el bien público de la primera autoridad provincial y del interés científico de un equipo investigador». La colaboración de D. Juan Casas, actual consejero del Patronato «Alonso de Herrera», en su etapa de gobernador civil de Guadalajara, con el INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLOGÍA VEGETAL a través de su Departamento de Fertilidad y Cartografía de Suelos, han permitido llevar a cabo este trabajo, que prologa con una clara exposición de motivos y propósitos, el Sr. Casas.

La extraordinaria influencia que sobre la producción agrícola tiene la aplicación de abonos está reconocida ya hace tiempo. Ahora bien: para efectuar una correcta aplicación es imprescindible un estudio previo de las condiciones de fertilidad de los suelos de que se trate. A esta necesidad pretenden contribuir, dentro de los límites de su campo de acción, los autores de la monografía, que quieren corresponder también a los deseos de la FAO y a las recomendaciones del Congreso Internacional de Ciencia del Suelo de Amsterdam acerca de la conveniencia de los estudios sobre la fertilidad de los suelos agrícolas.

Los autores, a los efectos del trabajo, han dividido la provincia en cuatro zonas, obteniendo las cifras características de cada una de

ellas: Zona baja del Henares, Zona alta del Henares, La Sierra y La Alcarria. De las cifras características medias totales de la provincia se deduce que hay gran número de suelos deficientes en fósforo, nitrógeno, materia orgánica e incluso potasio. Los bajos rendimientos de la mayoría de los suelos de Guadalajara se estima son debidos a un desequilibrio en su nivel de fertilidad producido por la falta del abonado conveniente. Como dato de gran interés se hace observar la importancia del abonado potásico, poco usado por los agricultores en la actualidad y necesario no sólo para los suelos deficientes en dicho catión, sino también para aquellos otros en los que es muy alta la razón Ca/K, ya que en este caso se conseguirá con el abono evitar un posible desequilibrio de absorción producido por el exceso de calcio.

He aquí, por tanto, una obra útil. Doctrinal y práctica, sobre objetivos concretos. Con la idea limpia de ayudar a nuestra Agricultura, poniendo a su disposición los recientes avances de la joven Ciencia del Suelo, que tan eficazmente ha colaborado al engrandecimiento agrícola de otros países. Una obra útil, con el mejor ánimo de continuidad en una tarea dura y necesaria.—L. S.

ANTONIO GUERRA y FRANCISCO MONTURIOL (con la colaboración de FRANCISCO GONZÁLEZ, MANUEL CHAVES y ANGELES PEIRÓ): *Memoria del mapa de suelos del término municipal de Ecija (Sevilla)*.—1954. Editado por la Dirección general de Enseñanza Laboral y el Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal del C. S. I. C. Madrid, 71 págs. y un mapa en colores.

Pieza fundamental de toda moderna agricultura es el mapa de suelos correspondiente. De indiscutible base científica, el mapa constituye en todos los países que han alcanzado un alto nivel en su desarrollo agrícola guía preciso para la resolución de los diferentes problemas que plantea la explotación racional de los terrenos en cultivo.

De reciente creación en nuestra patria, los Institutos laborales han alcanzado rápidamente una excelente acogida en las zonas rurales respectivas, ya que al lado de la función propiamente pedagógica cumplen una labor difusora de carácter técnico de gran

interés para la economía nacional. Y en esta línea, un primer fruto, ya maduro, lo constituye este mapa de suelos de Ecija, realizado para el Instituto de dicha ciudad y al servicio de los cultivadores de la región, merced a los esfuerzos conjuntos del INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA y Dirección General de Enseñanza Laboral.

La Memoria constituye un amplio estudio del término del municipio: geológico, hidrográfico, climatológico, de su economía e industria. Se han caracterizado cinco tipos de suelos siguiendo los métodos más modernos. Cierra el texto un capítulo con acertadas consideraciones sobre los aspectos económicosociales y la bibliografía consultada. En suma: al igual que el anterior, un libro de marcada utilidad; con valor científico y práctico; con sentido de nuestra realidad campesina, logrado sobre las tierras, directamente, por los autores.

La presentación, sencilla y cuidada. Excelente la impresión.—L. S.

ROGER ULRICH: *La vie des fruits*.—1952. Masson et Cie Editeurs, 120, Boulevard Saint-Germain. París, 309 págs. con numerosos dibujos y gráficas.

«Nuestra intención —escribe Ulrich en las conclusiones— era de dar una visión de conjunto de los conocimientos actuales sobre la vida de los frutos cultivados». Si ese era el objetivo del autor, no cabe la menor duda que lo alcanzó y rebasó plenamente. Si al comienzo de su obra nos encontramos con unos capítulos sin mayor interés en los que expone, siguiendo los principios clásicos, la morfología, muy pronto entra en la segunda parte de su obra que encierra bajo el título de «Las grandes etapas de la vida del fruto» y que es realmente interesante. Los recientes conocimientos en el dominio de la fisiología de la fructificación, tales como la autoesterilidad, incompatibilidad e interestabilidad de variedades; el descubrimiento de la partenocarpia artificial, las hormonas de las semillas, los estimulantes de la maduración, los inhibidores químicos de la caída de los frutos, los numerosos conocimientos sobre la respiración o la producción de etileno, vitaminas et-

cétera, aparecen reflejados en los capítulos correspondientes como fenómenos perfectamente definidos. Pero al lado de éstos el fisiólogo se encuentra aun con numerosas lagunas en los conocimientos sobre la fisiología del fruto: el metabolismo de los ácidos y pigmentos, la química de los taninos, la metamorfosis péctica, la formación de esencias, enzimas, etc., son fenómenos que todavía permanecen desconocidos. El mismo proceso respiratorio en su naturaleza íntima todavía preocupa a los fisiólogos. Los procesos que acompañan al desarrollo del fruto, la composición química, la maduración, senescencia y caída son considerados con gran detalle de una manera objetiva, recogiendo aquellos conocimientos admitidos por los fisiólogos, pero sin rehuir la discusión, siempre bien enfocada, de los problemas que por su naturaleza permanecen más o menos oscuros.

Al lado de todas las consideraciones eminentemente teóricas, expone Ulrich las deducciones prácticas que de las mismas pueden derivarse, lo que hace que su obra adquiera el doble valor de ser rigurosamente científica y de aplicación inmediata a la práctica hortícola, facilitando los conocimientos fisiológicos necesarios para la aplicación de fungicidas, control de caída de frutos, época correcta de la recolección, pruebas de madurez, condiciones óptimas de conservación, etc.

Finaliza con un pequeño apéndice de las alteraciones provocadas por los hongos más corrientes en los frutos, que tiene cierto valor práctico.

La obra, que en total tiene 309 páginas, repartidas en dieciocho capítulos, es interesante, llenando una laguna observada en la casi totalidad de los tratados de Fisiología.—E. Vieitez.

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. I, 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

