DATOS

SOBRE

LAS SALES DE ALÚMINA EN LA VEGETACIÓN

Por MARÍA LUISA COBANERA

INTRODUCCIÓN

El conocimiento exacto de los elementos que entran en la composición de los organismos vegetales, tiene doble interés: teórico, estableciendo las relaciones que existen entre los fenómenos de orden químico y los fenómenos biológicos de la planta; práctico, en la aplicación de esos fenómenos á la agricultura y á las industrias que con ellas se relacionan. Pocas cuestiones, sin embargo, han permanecido tanto tiempo en la obscuridad á pesar de muchas décadas de experiencias y discusiones. La química analítica penetra poco á poco el misterio de esa sombra y hoy puede contar entre sus sometidos, próximamente la mitad de los cuerpos simples. En primer término los elementos plásticos de Bertrand, gigantes por su acción, no podemos calificar de otro modo la función por llenar del hidrógeno y del oxígeno al combinarse y constituir la savia que contagia vida á su paso, provocando la actividad celular; el carbono, que unido á los anteriores, forma la enorme falange de los compuestos ternarios; el nitrógeno, esencial de los principios inmediatos que concurren á la generación de las plantas, así como á la reproducción incensante de sus tejidos y desenvolvimiento de sus energías vitales.

No podemos dejar de citar, al lado de estos, otra serie de cuerpos, que al incinerar la materia vegetal, saltan á nuestra vista en cantidad notable, sugiriéndonos la idea de que su presencia en la planta llena un importante papel. Los análisis de esas cenizas nos hablan del azufre, del fósforo, del calcio, del magnesio, del hierro, del potasio.

Todas las experiencias dirigidas en el sentido de investigar la composición elemental de los vegetales, han estado acordes en atribuir á estos elementos un papel principal, desde que la falta de cualquiera de ellos torna míseras las cosechas, y la cuestión abonos estuvo reducida, hasta hace pocos años, á mantener la riqueza del terreno, en lo que se refiere á aquellos de tales cuerpos que pudieran estar en defecto; dirigiéndose siempre las preocupaciones hacia el ácido fosfórico, la potasa y el ázoe; preocupaciones que se hubieran colmado, especialmente las relacionadas con el ázoe, si su porvenir hubiera estado reducido sólo á los yacimientos chilenos de nitro, cuyo fin fué previsto para épocas muy cercanas, pero los abonos sintéticos azoados han, revolucionando, tornado los horizontes.

Mas el campo se ha ampliado. No se habla ya sólo de estos grandes componentes; un mundo de infinitamente pequeños, que hasta ayer se consideró su presencia accidental en los vegetales, reivindican hoy sus derechos, como elementos fisiológicos, creando numerosas dificultades y planteando gran número de problemas en el reino de las plantas.

Son estos los elementos que Bertrand llamó catalíticos, serie que se enriquece día á día con cuerpos cuya naturaleza y función no han sido aún determinadas, que pertenecen quizá á compuestos intermediarios, útiles al desenvolvimiento del sér, cuerpos que probablemente tienen actividad en las reacciones químicas del medio vital, actividad supuesta de presencia, papel catalítico, dado lo exiguo de sus proporciones.

El estudio de estos elementos nos ofrece nuevas fuentes para penetrar en el mecanismo interno de los fenómenos fisiológicos, amplio campo que presenta aún al observador mucha mies que cosechar.

Los estudios interesantes de Bertrand, de Nagaoka y Sawa, de Loew, citados entre los muchos que se han hecho, descubren la función que desempeña el manganeso en la vida de los vegetales; un papel fisiológico bien definido: vehículo de oxígeno, que cede á la laccasa; acción de catalisis, pues sin ser arrastrado á la reacción, su presencia en cantidades ínfimas produce efectos considerables.

Raulin y Javillier nos dieron á conocer la influencia que el cinc ejerce sobre algunos hongos y levaduras, y numerosos trabajos de Forshaunner, de Demarçay, etc., nos hablan de él en especies ya terrestres, ya marinas.

La industria debe á los varechs gran parte del bromo y yodo que se produce, y Chatin, y sobre todo Bourcet, han hallado trazas en las demás; y ¿por qué no aceptar que los vegetales deben contener vestigios de todos los elementos, aun de los más raros, si Meissner, Grandeau, Duclaux, etc., han encontrado cobre, Bunsen y Kirchoff litio en la vid y el tabaco, Agulhon, boro en variadas especies, el arsénico reconocido por Tasilly y Lervide en algunas algas, el vanadio y cerio señalado ha poco por

Demarçay; Malaguti, Durocher y Sarzeau han constatado trazas de plata en algunas especies de algas, y el bario, para no citar más, puesto en evidencia por Scheele en numerosos árboles?

Pláceme consignar aquí el desarrollo siempre creciente que en nuestro país ha alcanzado esta clase de investigaciones, proporcionando los experimentadores datos interesantes, quizá factores eficientes para la resolución de múltiples incógnitas. Gándara, investigando la acción de la plata coloidal de Bredig y haciendo ensayos con el manganeso; E. Herrero Ducloux, estudiando la influencia de las sales de cobalto y vanadio; Damianovich, con soluciones coloidales de materias colorantes, han abierto nuevas sendas en la biología aplicada, que siguen siendo exploradas con numerosos trabajos en gestación.

El aluminio, que con toda propiedad podemos agregar á la lista ya extensa de los componentes vegetales, ha sido tratado en su relación con las plantas por algunos autores; Berthelot y André lo han estudiado sobre un número limitado de especies [1]; C. F. Longworth y Peter Austen de New York y casi simultáneamente Pellet y Fribourg [2], publicaron memorias más amplias; pero, posteriores á ellas, se abre camino nuestro tema, provisto de todo el interés que la conquista de nuevos palmos puede ofrecer, y encontramos en el extremo oriente á esos laboriosos hijos de Nipón, á Stocklasa en Bohemia y á Bertrand y Agulhon en París, luchando con ideas modernas, colocando el tema que me decidí á tratar, por la recomendación que de él hacía *United States Department of Agriculture,* en su prospecto de enero 31 de 1911, como altamente interesante.

Al encararlo he tratado de eslabonar los hechos, hechos observados en condiciones precisas, bien determinadas, con medidas numéricas y términos de comparación, convencida de que un trabajo efectuado en otras condiciones no ofrecería sino un interés mediocre á los efectos de una conclusión general.

El tema comprende varios capítulos:

I. De los métodos en la química vegetal;

II. Métodos de investigación de las sales de alúmina;

III. Evaluación de la alúmina en los vegetales;

IV. Influencia de la alúmina sobre los vegetales superiores;

V. Acción de la alúmina sobre las licopodiáceas;

VI. Conclusiones.

En el primer capítulo hago una exposición somera de los métodos analítico, sintético y mixto, aplicados á la química vegetal y que en las distintas partes de mi trabajo son puestos en práctica.

[1] M. Berthelot, *Chimie végétale et agricole,* VIII, página 60.

[2] Grandeau, *Annales de la science agronomique,* etc., VII, 1907.

El capítulo segundo está dedicado á una recopilación de los métodos principales, especialmente los que se refieren á tres tan íntimos aliados: hierro, aluminio y ácido fosfórico. Ofrezco de los más corrientes algunos datos y observaciones personales, efectuados con el fin de controlar resultados y que la elección del método que en todas mis operaciones había de acompañarme, no fuera elegido al acaso, sino guiada por la convicción de que los datos á obtener estarían, en lo posible, próximos á la exactitud.

El tercer capítulo trata de la presencia de la alúmina en gran número de plantas, agregando á mis datos personales, con ánimo de hacer más extensa la comparación, aquellos que han sido indicados por los análisis de los diferentes autores.

Los capítulos cuarto y quinto consignan los resultados de una serie de experiencias realizadas con sales de alúmina sobre algunas especies fanerógamas y el caso especial de las licopodiáceas.

Las conclusiones comprenden:

a) De la presencia normal y constante de la alúmina en las plantas;

b) Utilidad de este elemento en las especies.

I

DE LOS MÉTODOS EN LA QUÍMICA VEGETAL

Cuando al efectuar el análisis de las cenizas de un vegetal, nos encontramos en presencia de cuerpos como el manganeso ó el aluminio, el hierro ó el litio, nada podríamos afirmar, ni ningún dato concluyente deducir, á no ser el muy simple, de que esos cuerpos existen en el organismo vegetal. Ante ese hecho muchas incógnitas se presentan, muchas preguntas sin contestación se formularían, si nuestros medios no estuvieran reducidos más que á ese paso; pero no sucede así; en contraposición al análisis tenemos la síntesis, mediante la cual se reconstruyen medios, se modelan según las necesidades, se suprimen elementos, se agregan otros y se llega así por atinadas manipulaciones á demostrar la utilidad ó el perjuicio que el cuerpo por ensayar reporta á la planta.

Hablando, pues, de los métodos por seguir en la química fisiológica, citaré el método analítico, el sintético y el mixto, obteniendo, por la combinación de los tres, un medio eficaz para la consecución de datos interesantes.

Método analítico

El análisis recurre á la planta para su cometido, tal como nos la ofrece la naturaleza, teniendo en cuenta los importantes factores que han concurrido á su desenvolvimiento: la atmósfera, el suelo, el agua; desdoblando tanto al organismo como medio en el cual vegetó, en sus componentes.

En efecto, es tan íntima la relación entre la planta y su medio, que no podemos tratar de la una, sin tener muy en consideración el ambiente que propendió á su crecimiento. Del punto de vista fisiológico, no podemos despreciar ni aun aquellos elementos de los cuales existan sólo trazas en el medio ambiente, tan así trazas, que las reacciones de la química mineral sólo con mucho esfuerzo consigan delatarlos, pues debido á la extensión ilimitada del medio, á la movilidad de sus partes, á la duración de la vida de los vegetales, las cantidades más insensibles de un elemento del suelo ó del aire pueden, acumulándose, producir en las plantas efectos apreciables.

Por otra parte, si bien es cierto que los vegetales deben asimilar aunque sean vestigios de todos los elementos del suelo, hay un factor importante que pone valla á la uniformidad en la absorción y ese factor es la especie vegetal. Berthier [1] reconoció que las cenizas de maderas de una misma especie son químicamente semejantes, vegetando en terrenos iguales, pero el tenor y la composición de las especies químicas varía de una planta á otra y en la misma especie vegetal, según los suelos y las condiciones de vegetación.

Con todo, está fuera de duda la influencia de la especie natural de la planta sobre la composición de las materias minerales que encierra. Y á este fenómeno está íntimamente ligado el hecho de que floras especiales obedezcan á terrenos de determinada composición, constituyendo verdaderas etiquetas de ciertos elementos particulares contenidos en el suelo: tal la violeta y la genciana de las minas francesas de cinc en las fronteras belgas; tales algunas algas y otras plantas yodófilas propias de los litorales, y para los botánicos no escapa á primera vista si está en presencia de terrenos calcáreos ó silicosos por sus floras calcícolas ó silícolas. Pero el trabajo se torna arduo cuando penetramos en la región de los silicatos múltiples; allí sería aventurado asegurar que la influencia se debe á elementos especiales, dada la complejidad del medio, pues bien podría ofrecer circunstancias que pasaran al observador desapercibidas.

[1] *Annales de chimie et de physique*, tomo XXXII, 1826

Si la flora natural de una región cambia cuando el terreno de calcáreo se torna en yesoso ó arcilloso, puede atribuirse este hecho á la predilección de ciertas especies por el calcio, el azufre, el silicio ó el aluminio. Sin embargo esta preferencia no se traduce siempre en una abundante absorción; por ello es que ha habido hasta hoy elementos que han sido desechados del análisis, porque cuerpos que se encontraban en muy débiles proporciones, era de suponerse no desempeñaran ningún papel importante en el acto de la vegetación.

Encontrada la acción fisiológica del manganeso, éste, como todos los demás elementos que forman parte de la serie catalítica, ha concurrido á ensanchar los horizontes del campo analítico, ofreciendo minucioso estudio en esa pequeña fracción que resta para tornar completo el porcentaje de las cenizas.

No pasarán desapercibidas las múltiples deficiencias de que adolece este método, que se limita á considerar el organismo tal cual lo ofrece la naturaleza. Sus conclusiones carecen de solidez, y es de esperarse, teniendo en sus fundamentos factores tan inseguros como son: la composición del medio ambiente, la extensión ilimitada de ese medio, la movilidad de sus elementos y las múltiples, incesantes y complicadas reacciones de tan vasto laboratorio.

Hechos de sumo interés se han revelado acerca de la constitución de los vegetales mediante este método, pero no ha alcanzado su valor á fundar una teoría química vegetal.

Método sintético

La reconstrucción de un medio formado de compuestos químicos definidos, apropiado á las necesidades del vegetal que en él debe desenvolverse, tal es el fin por llenar del método sintético.

No podría enumerarse la cantidad de experiencias realizadas en este sentido, pero con toda propiedad podríamos decir que la mayor parte de los ensayos, en el campo de la química vegetal aplicada, responden á este fin.

Es ardua la tarea y con ser que los experimentadores no desfallecen, aún la incógnita permanece enhiesta. En efecto, para llegar á su resolución, no es suficiente conocer los elementos del medio exterior que contribuyen al desarrollo de las plantas, es necesario saber precisamente las transformaciones químicas á fin de determinar el papel de cada uno de ellos y es ese proceso de composiciones y recomposiciones cuyo conocimiento está vedado en gran parte.

Hechos tan vulgares como la germinación de las semillas expuestas á

la humedad, la conservación de las flores en agua, condujeron á plantear un problema: ¿pueden ser el aire y el agua suficientes para el desenvolvimiento de las plantas?

Experiencias de Duhomel [1], Ingenhousz [2], Tillet [3] y experiencias mucho más concluyentes de Hassenfratz [4] y Saussure [5] demostraron que la materia organizada de los vegetales puede producirse con la ayuda de compuestos del aire y del agua, y este es el punto inicial sobre que reposa el método sintético.

Pero ¿son los elementos del aire y del agua suficientes para formar la materia organizada, capaces de dar al vegetal todo el desarrollo que puede adquirir en las condiciones más favorables? Todos los ensayos realizados al respecto, sea valiéndose únicamente del aire y del agua, sea usando medios inertes, no han proporcionado sino plantas raquíticas, que si bien hicieron concebir esperanzas en un principio, indicaron luego que los progresos retrogradan y el organismo perece al fin víctima del medio.

Los resultados se modifican favorablemente, cuando á aquellos factores se les agregan ciertos elementos minerales; el peso de las recolecciones es muy superior.

Sería extenso y saldría de los límites de mi trabajo hacer historia de los muchos ensayos de Boussingault y Ville, efectuados con variedad de compuestos químicos, y que los condujeron á la conclusión de que una mezcla de elementos minerales, en presencia de un compuesto definido del ázoe y de los elementos del aire y del agua, ejercían una influencia favorable en el desarrollo del vegetal. Pero, con todo, si se comparan las plantas obtenidas hasta aquí en los medios artificiales, aun los más completos, con las recolecciones que proporcionan las tierras arables, nos encontramos que, á pesar de los esfuerzos gastados, fáltale al experimentador mucho aún para igualar á la naturaleza.

Pedir á la química agrícola la reconstrucción del agregado terroso en toda su perfección, corpúsculo alrededor del cual gira toda esa ciencia, es por hoy una quimera; sería pedir á la química biológica la reconstrucción de la célula viva.

Queda fuera del dominio de los compuestos químicos definidos toda esa serie de cuerpos que constituyen, casi en su mayor parte, los seres vivientes: los coloides cuya química adquiere en la biología una impor-

[1] *Mémoires de l'Académie des sciences*, 1748, página 272.

[2] INGENHOUSZ, *Expériences sur les végétaux*, página 387.

[3] *Mémoires de l'Académie des sciences*, 1772, página 99.

[4] *Annales de chimie*, página 179, tomo 13.

[5] SAUSSURE, *Recherches chimiques sur la végétation*, páginas 39 y 225.

tancia que estuvo lejos de atribuírseles. Ellos parecen ser la base fundamental de las funciones químicas del suelo, gobernando el poder absorbente de las tierras arables. Suprimir de los medios sintéticos esos cuerpos, más que químicos, dinámicos, es colocarnos en situación muy inferior á la naturaleza.

La tierra arable debe á su tenor de hidrógelos, representados por los hidratos de aluminio, de hierro y de silicio, el almacenamiento de las substancias nutritivas, pues, debido á fenómenos de « adsorción », impiden su arrastre mecánico por las aguas. La especificidad que mantienen para la adsorción esos coloides es un fenómeno inexplicable aún hoy, pero constituye la base principal de la selección de ciertos elementos en la nutrición de la planta. Los coloides y sobre todo los coloides húmicos adsorben entre los ácidos con predilección el ácido fosfórico y no los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico. Igualmente en las bases hay una selección. El sodio, el calcio y el magnesio, en el orden enumerados, son más difícilmente adsorbidos que el potasio. Es por esto que, tratado un suelo por la potasa, se produce una substitución en detrimento de la soda y de la cal, revelándose en ese hecho un fenómeno altamente interesante: almacena el coloide un cuerpo indispensable al crecimiento de las plantas y que es fijado en proporciones más considerables que las otras bases, menos importantes y parcialmente superfluas.

Y si por encontrar en los medios naturales cuerpos como el sodio ó el calcio, los hacemos figurar en iguales proporciones al reconstruirlos sintéticos, ¿ podemos asegurar, por ello, que sometemos la planta á condiciones idénticas ? Lejos de ello se está, desde que eludimos la presencia de cuerpos dinamogénicos que impiden ó dificultan la absorción de ciertos principios para facilitar la de otros. De suerte que el método sintético habrá dado un paso decisivo, cuando, conociendo á fondo la química coloidal, pueda usar de sus elementos á modo de los medios naturales.

Incurriríamos, pues, en error si eliminásramos en este método una cantidad de causas secundarias, que corroboran á la acción de los agentes primordiales, tales son: las propiedades físicas del suelo y del subsuelo, la descomposición de las materias orgánicas, el grado de acidez ó alcalinidad del medio, la naturaleza de las combinaciones de los elementos, etc., etc., fenómenos casi todos ellos presididos por la acción de los coloides.

Inmensas son las ventajas que el método sintético ha reportado al estudio de los abonos, primero indicando que sus efectos generales se deben en especial al elemento azoado, luego al ácido fosfórico y por fin á la potasa, y últimamente incluyendo en la bondad de esos mismos abonos, los elementos catalíticos. Así como los hemos encontrado enriqueciendo el método analítico, mucha más fecunda se revela su incorporación á la síntesis, y tenemos ya hoy la industria del sulfato de manganeso, después

de los últimos descubrimientos, tomando un incremento colosal, que es de esperarse contagiará á nuevos y variados elementos.

El método sintético ha servido también de fundamento á la teoría de las rotaciones culturales, que se explica por la influencia predominante que ejercen á su vez los distintos elementos sobre diversas especies.

Tenemos un ejemplo en las ventajas que encuentra el agricultor en hacer alternar los cereales y las praderas artificiales. Reposa esto sobre el hecho demostrado por el método sintético que los cereales toman del suelo todo el ázoe, mientras que el trébol, la alfalfa, que extraen este elemento principalmente del aire, exigen con predilección al suelo materias minerales [1].

Cultivar una tierra implica empobrecerla de determinados elementos, según sea tal ó cual especie la que se cultive; de modo que si ese elemento no se proporcionara artificialmente por un medio cualquiera, el terreno concluiría por tornarse estéril. Es este un problema que le está reservado al método sintético, pero su resolución será posible, ofreciendo entonces una base segura á la práctica agrícola, el día que la consecución de un medio artificial, capaz de asegurar el desenvolvimiento máximo de los vegetales, sea un hecho; ese día que Liebig ya en 1841 presintiera: « Y entonces, decía, podrá el agricultor, como en una factura bien organizada, llevar libros, para anotar, según las recolecciones, la naturaleza y la cantidad exacta de las substancias que debe proporcionar á cada una de sus tierras para mantener la fertilidad » [2].

Método mixto

Un intermediario de los precedentes tenemos en el método mixto.

Se dispone para su uso de un suelo químicamente igual á los terrenos naturales; esa es la parte que debe al método analítico y dispone al mismo tiempo arbitrariamente de factores accesorios: tales son la atmósfera, extensión del terreno, las substancias químicas que al medio se pueden agregar, etc.; he ahí la participación del método sintético.

La expresión sintética del método mixto es, pues: un suelo natural y

[1] Los agrónomos americanos tratan de rejuvenecer las antiguas teorías de De Candolle. Han, en efecto, probado que la infertilidad de la tierra podría ser debida á la presencia de venenos segregados por las raíces. Según esto, cada especie produciría una substancia tóxica particular comparable á la orina, á los gases de la respiración humana y cualquier otro producto de excreción, constituyendo en un tiempo más ó menos largo un ambiente nocivo. Esta substancia, no tóxica para otras especies, desaparecería ya por oxidación, ya por cualquiera otra acción química, en el intervalo de una rotación.

[2] Liebig, *Chimie appliquée à l'agriculture*, página 298.

disposición arbitraria de uno cualquiera de los factores que influyen en la vegetación.

Encuadradas en sus límites es que se han sucedido infinidad de experiencias y uno á uno ha desfilado la gran mayoría de los elementos químicos ante la observación de los experimentadores, siguiendo las sendas trazadas por Kuhlmann [1], han tratado siempre de ponerse al abrigo de las múltiples causas de error inherentes al procedimiento mismo, eligiendo terrenos de igual naturaleza y reservando distintas zonas sin abono, destinadas á servir de términos de comparación; pesando las substancias agregadas y el producto de las culturas y multiplicando y haciendo variedad de ensayos. Es de este modo como se ha llegado á la conclusión de que ciertas sales minerales ejercen una influencia apreciable sobre las culturas agrícolas.

El método mixto se encamina á fundar sobre una base segura la teoría química de la práctica agrícola, ensayando sobre culturas determinadas la acción de cada compuesto, definido como partes constitutivas de los abonos ó mejoradores, apreciando con precisión la influencia de cada uno de ellos. Es el eslabón que une el análisis, que no considera únicamente á la naturaleza, con la síntesis que trata sino productos obtenidos artificialmente.

Asimismo no nos separamos de los dominios del método mixto, al investigar cuáles son los principios de los abonos, que tornan un terreno, agotado por una especie vegetal, fértil para esa misma especie, indicando así las causas de la esterilidad y el modo de combatirla.

Cuáles son los elementos físicos y químicos del medio en que vive el vegetal y cuál es la influencia de cada uno de ellos sobre el desenvolvimiento de la planta; cuáles son las transformaciones sucesivas de los elementos de ese medio y qué relaciones existen entre esas transformaciones y el vegetal; tales son los dos principales problemas por resolver de la química de las plantas.

Hemos revistado tres caminos por seguir para la consecución de resultados: el método analítico, sintético y mixto. Ninguno de ellos nos proporciona recursos suficientes para hacer un estudio completo, para llegar á resultados definidos, todos resuelven con grado de perfección muy diverso los problemas que se refieren á esas proposiciones, pero de tal modo se enlazan y se completan, que allanan muchas deficiencias que sin su ayuda mutua ofrecerían.

Hemos revistado el método analítico, proporcionándonos hechos aislados, entre los cuales nos hace concebir vagamente relaciones lejanas. En especial el capítulo tercero de mi trabajo está trazado bajo las exi-

[1] *Comptes-rendus*, 1843, página 1118, tomo XVII.

gencias siempre limitadas del método analítico, estudiando la presencia de las sales de alúmina en algunas especies argentinas y generalizando el concepto con numerosos datos suministrados por autores, ya nacionales, ya extranjeros.

El método sintético proporcionándonos medios perfectamente limitados, menos complejos que los naturales por el número y por la naturaleza de las substancias que lo componen y conocidos *a priori,* ha sido el que me ha guiado á realizar una serie de experiencias en medio líquido y medio sólido inerte consignadas en el capítulo cuarto de mi trabajo, tendientes á investigar el valor de las sales de alúmina en algunas especies, determinando á raíz de ellas si se trata de un elemento indispensable ó por lo menos útil á la vida vegetal.

Las experiencias del método mixto, de resultados más positivos, desde que al efectuarlas ya hemos pisado los peldaños que nos brindaran los anteriores métodos, nos colocan en el terreno de la práctica agrícola, agregando las sales de alúmina á medios naturales como abonos. Van en ese sentido mis experiencias sobre tierra arable, pero siempre en medios limitados, siendo de lamentar la ausencia de conclusiones más generales por medio de culturas extensivas, que sin embargo las ofrezco extraídas del interesante trabajo de Stocklasa.

II

MÉTODO ANALÍTICO. INVESTIGACIÓN DEL ALUMINIO

Estado del aluminio en la naturaleza. — El aluminio no se encuentra en estado libre en la naturaleza; pero sus compuestos y sobre todo sus compuestos oxigenados (y esto es una consecuencia de la gran energía de combinación que tal elemento manifiesta hacia el oxígeno) son abundantísimos. En apoyo de esta aserción, encontramos al aluminio ocupando el primer lugar entre los metales y tercero entre los elementos, en seguida del oxígeno y del silicio, como constituyente principal de la corteza terrestre, contribuyendo próximamente con un ocho por ciento en su composición.

Su óxido, unido á la sílice, es la base de la generalidad de las rocas. Los silicatos de alúmina se encuentran ya en las rocas plutónicas, ya en terrenos sedimentarios, producto de la disgregación de aquéllas, como términos extremos del eterno ciclo por recorrer.

Los feldespatos que ostentan en primera línea la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$) y su numerosa corte: hialofana ($BaAl_2Si_2O_8$), microclina (monoclino

mimético), albita ($NaAlSi_3O_8$), oligoclasa (2 (Ca, Na_2, K_2) $O2Al_2O_3$, $9SiO_2$), labradorita (Na_2, Ca) O . $Al_2O_3 3SiO_2$), anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). La andalucita (Al_2SiO_5) ó (Al_2O_3, SiO_2) y sus afines: el topacio ($F_2Al_2SiO_4$) y la distena (Al_2SiO_5 triclino). El granate ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) con su interesante grupo: el berilo ($Gl_3Al_2Si_6O_{18}$) la turmalina cuya fórmula *grosso modo* ($Al_4B_6O_{16}$ con silicatos) se complica notablemente cuando se mezcla con las micas ya potásicas, ya magnésicas, la cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) y continuaría con la serie interminable de los silicatos de aluminio, si citara aquí los numerosos componentes del grupo de la epidota, los silicatos hidratados del grupo de los zeolitas, algunas cloritas (amesita), las werneritas y los piroxeno-anfibol tales: la augita ($MgAl_2SiO_6$), la espodumena ($LiAlSi_2O_6$), la hornblenda ($CaMgAl_2Si_2O_{12}$) entre los principales.

Rivalizando en importancia con la larga serie ya citada, encontramos las micas, sea moscovita ($KH_2Al_3Si_3O_{12}$), sea biotita ($HK_2Al_3Si_3O_{12}$, $3MgSiO_4$) y si á los individuos citados se agregan las múltiples y muy variadas combinaciones que son susceptibles de producir y que se conocen con los nombres de granito, gneiss, sienita, pórfido, entre tantas y tantas otras, podremos apreciar la extrema importancia que estas sales de aluminio alcanzan como componentes de la costra terrestre.

Pero no se detienen ahí los silicatos dobles: no sólo se mezclan para constituir las grandes moles que erizan la superficie del globo, sino que se disgregan hasta convertirse en el polvo impalpable que constituye la arcilla y demás sedimentos que forman en gran parte los terrenos de aluvión. Entre estos sedimentos citaré el kaolin ó tierra de porcelana ($Al_2Si_2O_7$, $2H_2O$) y el loess componente de esos enormes depósitos eólicos y que tan importante papel desempeñan en nuestra formación pampeana, y para concluir con los silicatos de aluminio, citaré la agrupación de las pizarras, que aunque metamórfosis de las arcillas y eslabón que cierra el enorme ciclo que los elementos del suelo han de recorrer, no por eso dejan de ofrecernos importante depósito de nuestro elemento.

Pero no he citado hasta aquí sino una clase de sales, silicatos múltiples de aluminio, en grado mayor ó menor de basicidad, en grado mayor ó menor de hidratación. Si bien es cierto que ellos constituyen la falange principal de los compuestos de aluminio, no podemos pasar en silencio aquí otros cuerpos importantes, entre los que se citan: el corindón, con sus variedades azul (zafiro), roja, amarilla, violada y verde (rubí, topacio, amatista y esmeralda oriental de los joyeros respectivamente) y el esmeril, todos ellos óxidos de aluminio más ó menos puros y anhidros, encontrándose la hidralgilita [$Al(OH)_3$], el diaspro [$AlO(OH)$] y la bauxita [$Al_2O(OH)_4$] entre los hidratados; y continúan los compuestos con la espinela [$M''Al_2O_4$), M'' =Mg,Zu,Be], la criolita (Na_3AlFl_6); la serie de

los fosfatos: la variscita ($AlPO_4+2H_2O$), la gibsita ($AlPO_4+2^1/_2\ H_2O$), la wawelita ($2AlPO_4$, AlO_3H_3, $4^1/_2\ H_2O$) y la evansita ($AlPO_4$, $2AlO_3H_3$, $6H_2O$); y los sulfatos, entre ellos la aluminita ($Al_2SO_4O_2$, $9H_2O$) y los sulfatos dobles con su individuo principal la alunita ó piedra alumbre ($Al_3K(SO_4)_2[OH_6]$).

Diseminación del aluminio en la naturaleza. — El mineral de aluminio ocupa por lo común los estratos superficiales del suelo, respondiendo á lo sentado por la teoría cosmogénita más comúnmente aceptada, según la cual el primer material que debe solidificarse para formar la costra terrestre, está constituído por el elemento más liviano y más oxidable [1].

La misma profusión de tales compuestos, que llevan al aluminio á ocupar uno de los primeros lugares, hace que sea poco menos que imposible darles ubicación, pues al citar unas regiones, incurriríamos en error al omitir otras, pues donde no hay granito, gneiss, sienita, traquita con su contingente de feldespatos, hay yacimientos clásticos: arenas y areniscas, tierra arable ó loess, arcillas ó pizarras.

Sin embargo no pasaré por alto algunos compuestos de aluminio, que aunque menos esparcidos que los anteriores, merecen especial mención, pues constituyen en gran parte la fuente de explotación de este metal. Me refiero á la alunita ó piedra alumbre, cuyas minas más célebres se encuentran en la Tolfa, cerca de Civitavecchia, revistiendo cavidades de rocas cavernosas como producto de descomposición de las traquitas; y los yacimientos análogos de Mont-Doré.

La presencia de compuestos de aluminio en los productos volcánicos, así como en las aguas minerales (Vichy), aunque siempre en pequeña cantidad, vienen á completar la importancia en el reino mineral.

Tal profusión se trueca al pasar á los vegetales. No es el aluminio en este reino un elemento de primer orden, muy al contrario, las cenizas vegetales nos lo revelan entre los pequeños. Son contadas las especies, sin embargo, que lo acusan en cantidad apreciable, ellas, entre otras, miembros de la familia Licopodiácea (22-57 %), en especial el *Licopodium chamaecyparissus,* no alcanzando en las demás familias sino porcentaje muy bajo, con raras excepciones conocidas hoy como la *Orites excelsea,* árbol de Australia (50 %).

La difusión del aluminio sufre mayor descenso aún cuando de los vegetales se pasa á los animales. El organismo animal no cuenta al aluminio entre sus constituyentes normales [2] (Guareschi, *Enciclopedia química,* tomo VIII, página 875.

Lo encontramos, pues, en verdadera escala decreciente, estando su

[1] J. Guareschi, *Enciclopedia química,* página 874, tomo VIII.

[2] Permítaseme dudar de tal aseveración y pensar para el aluminio en los animales un cambio radical de ideas, como el que ha suscitado en el reino de las plantas.

máximum en la materia mineral y su mínimum en los organismos más complicados.

Historia del aluminio y de sus sales. — El alumbre potásico es conocido de tiempo inmemorial. De los yacimientos que la isla de Lipari posee, era transportado en 600 (a. de J. C.) á Palermo y aplicado en la industria tintórea de los fenicios. Griegos y romanos lo conocieron también.

En el siglo VIII de nuestra era se explotaba en la Mesopotamia la aluminita y era introducida en Italia, Francia y otros países europeos, con el nombre de «alumbre de Roccha», con que algunos lo conocen aún hoy.

Es este producto el que Geber en aquella época describiera y enseñara á purificarlo y á calcinarlo. Paracelso diferenció el alumbre del vitriolo é hizo notar que la base de éste era un óxido metálico, mientras la del primero una tierra calcárea.

En el siglo XII la explotación de la aluminita se hace en los alrededores de Nápoles, en donde existe, lo mismo que en las otras regiones volcánicas, por la acción del gas sulfuroso y del oxígeno atmosférico sobre las traquitas y sobre la lava [1].

Maggraf demostró en 1754 el error en que Paracelso incurriera al afirmar la presencia de cal en el alumbre, estableciendo por primera vez la diferencia que existe entre cal y alúmina, y Lavoisier y más tarde Chaptal y Vauquelin en 1797 llegaron á la feliz conclusión de que el alumbre era una sal doble: sulfato de aluminio y de potasio.

En cuanto al aluminio metálico, varios ensayos realizaron Davy (1807) y Œrsted (1824) entre otros, para aislarlo, no pudiendo desplazarlo ni por el potasio ni por electrólisis. Pero fué recién en 1827 que Wöhler consiguió obtenerlo bajo la forma de un polvo gris obscuro por la acción del potasio sobre el cloruro de aluminio de Œrsted, que recién en 1845 transformó en un bastoncito metálico. Pero es Saint-Claire Deville (1845-1857) quien da un paso decisivo hacia la obtención del aluminio metálico, tratando de hacer industrial su preparación, descomponiendo el cloruro de aluminio de Œrsted (proc. Wöhler), mediante el sodio metálico, que substituyó al potasio, cambio que hizo menos onerosa la preparación, fijando las bases del procedimento industrial que ha primado hasta pocos años ha.

Deville pudo así aislar el aluminio en cantidad bastante considerable, como para demostrar sus propiedades industriales, que encontraron muy especial acogida en la exposición de 1855.

Percy, por esa época, usó la criolita como fuente de producción del

[1] MÜLLER, *Journal f. praktische chimie*, página 257, tomo LIX, citado por Guareschi, *Enciclopedia química*.

aluminio, punto inicial de la industria química de este elemento, industria que alcanzó notable perfeccionamiento en 1885 en que se introdujeron los métodos electrolíticos que perfeccionaron Héroult, Kiliani, Hall, Bücherer, Minet, entre tantos otros, métodos que han sido adoptados hoy en casi todos los países de producción.

No terminaré esta breve reseña, sin citar los nitruros de aluminio, que se presentan con muy especial interés para los temas agrícolas. Sales muy modernas son, pues aunque ofreciendo grandes promesas para el futuro, no las ha consagrado la industria aún en sus dominios, los métodos de obtención no han salido hasta hoy del campo del laboratorio. Sin embargo hace unos 30 años Mallet publicaba por primera vez la obtención de cantidades notables de nitruros de aluminio, cuerpo que, en presencia del agua y sobre todo al contacto de los álcalis, cede parcialmente su ázoe para formar amoníaco, dato que lo hace figurar al lado de los otros nitruros y nuevos abonos azoados, como fuente inestimable de producción de ázoe.

Métodos de evolución de la alúmina

No haré aquí historia de los métodos analíticos de un cuerpo. El aluminio no tiene una personalidad química tan definida, que nos permita hablar sólo de él; más que métodos exclusivos, son los que expondremos hablando con los distintos autores, métodos de separación de una serie de aliados, que parecen complotarse para proceder en forma análoga, ante los reactivos principales, diferenciándose sólo en el detalle, diferencias que los químicos han aprovechado para combinar de mil modos y conseguir de nuestro elemento la expresión exacta en sus combinaciones.

Nos limitaremos aquí á considerar el aluminio, sólo como componente de cenizas vegetales, y por lo tanto los ensayos que se han hecho para separarlo de los fosfatos y de las sales de hierro en primer término y secundariamente de la cal, de la magnesia, etc., que en aquellos productos son sus más constantes compañeros.

Á pesar de las múltiples combinaciones ideadas, á pesar de la infinidad de reactivos puestos en juego, giramos aún hoy en torno del que podríamos llamar método clásico; el que usara Berthelot y André en sus ensayos, el que usan á cada paso los analistas, convencidos de que para desterrarlo, sería sólo ante aquel que ofreciera mayores ventajas, punto al cual es difícil llegar. Nos lo demuestra el hecho de que ninguno de los tantos métodos ideados haya alcanzado la aceptación que en todo tiempo ha tenido aquel cuya base es la precipitación por el amoníaco y cuyo término final, la obtención de la alúmina por diferencia.

Método clásico he dicho y en realidad no habría autor á quien poder

atribuirlo ni señalar la época de su comienzo; uno y otra se pierden en los albores del análisis.

En la imposibilidad de hacer una cronología de los métodos, he tratado de que esta recopilación sea un tanto provechosa, agrupándolos según sus afinidades.

He aquí la síntesis que me propongo seguir.

I. Métodos volumétricos..... { Evaluación directa. / Evaluación indirecta.

II. Métodos gravimétricos... { Pesada al estado de Al_2O_3..... { Precipitado como $Al(OH)_3$. { Por calcinación directa. / Con NH_3. / Con $Na_2S_2O_3$ (Chancel). / Con mezcla (Stock) $KI - KIO_3$. } } / Pesada al estado de $AlPO_4$ (Carnot). }

III. Métodos electroquímicos.

Métodos volumétricos

Evaluación directa. — La volumetría del aluminio está constituída por una serie de métodos, basados en algunas de sus reacciones de precipitación, aprovechando los cambios de coloración que los reactivos experimentan en presencia de los indicadores, y se concibe que así sea, dada la ausencia de reacciones coloreadas de las sales de aluminio; sin embargo, como una excepción está el método propuesto por Telle [1] basado en el cambio de coloración que presenta una sal de alúmina precipitada por un álcali, en presencia de un fluoruro.

Son sin duda las reacciones de las sales de aluminio con los álcalis las que han suscitado mayor número de métodos. Empleando un licor titulado de amoníaco ó de potasa, para el dosaje de la alúmina en el alumbre, que bien podemos aplicar al caso de las cenizas, Erlenmeyer y Lewinstein [2] han reconocido que el resultado es tanto más exacto cuanto más extendida es la solución, sin duda porque el sulfato aumenta su basicidad á medida que la solución se extiende. Sin embargo, como es imposible evitar completamente la formación de la sal básica, los autores obvian tal dificultad, transformando el sulfato en clorhidrato, por un tratamiento con cloruro de bario. Neutro ó básico, el cloruro de aluminio es totalmente descompuesto por la potasa ó el amoníaco.

[1] *Bl. Sc. pharmacologie,* 1909, páginas 656-658.

[2] *Journal de chimie et de pharmacie,* 3ª serie, tomo XXIX, página 59.

Los autores, hablando de la bondad de este método, citan gran número de datos que la apoyan.

Guareschi [1], colocándose en el caso de una solución de composición variable y que tenga ácidos volátiles, circunstancia que podremos eliminar en las cenizas, calienta la solución con ligero exceso de ácido sulfúrico y cuando el ácido volátil es eliminado, se opera como en el caso del sulfato de aluminio conteniendo ácido sulfúrico libre: primero se precipita el ácido agregando cloruro de bario con dimetilamidoazobencina y se titula el ácido libre, luego con fenolptalena y solución titulada de potasa se determina la cantidad de alúmina, teniendo en cuenta que: 1 gramo KOH corresponde á $0^{gr}16095$ de Al.

Reis [2] emplea una solución de oxalato de amonio en caliente, aprovechando la propiedad del aluminio de formar en presencia de aquél compuestos solubles. Usa como indicador el cloruro de cal y operando en caliente agrega gota á gota el oxalato de amonio, que no formará oxalato calcáreo, hasta tanto todo el aluminio no haya sido transformado en sal doble de aluminio y amonio. Tres equivalentes de oxalato amónico corresponden á uno de alúmina. Si la solución contiene ácido libre, se neutraliza con amoníaco y se agrega ácido acético hasta reacción ácida.

Como se comprenderá, todos estos métodos no son posibles sino en ausencia de los metales del grupo del hierro ó de cuerpos que, como el plomo, el cinc, el estaño, el cromo, sean capaces de dar con la potasa compuestos solubles.

Evaluación indirecta. — Fleischer [3] aplica la reacción de los fosfatos sobre las sales de aluminio, agregando cantidad conocida y dosando el exceso con solución de urano. He aquí el modo de proceder: la solución ligeramente ácida de sales de aluminio es tratada con acetato de sodio y se agrega exceso conocido de solución 1/10 de sal de fósforo (contiene $20^{gr}865$ de sal por litro). En caliente se determina el exceso con solución de urano y hallada por diferencia la cantidad correspondiente al aluminio, se deducirá el tenor de la solución, sabiendo que 1 centímetro cúbico de solución 1/10 fosfórica corresponde á $0^{gr}005098$ de Al.

Si la solución por dosar tuviese reacción fuertemente ácida, se neutralizaría hasta débil precipitación y se acidificaría débilmente para luego agregar el acetato de sodio.

Un método usado en gravimetría puede ser modificado para dosar el aluminio volumétrico, pero ciertamente sin otra ventaja que la mayor

[1] *Enciclopedia química,* volumen III, página 899.

[2] *Bert.,* volumen XIV, página 1196.

[3] Guareschi, *Enciclopedia química,* volumen II, página 388.

rapidez en la operación, dosando con licor titulado de hiposulfito de sodio el yodo puesto en libertad (Stock), según la reacción

$$Al_2SO_4 + 5KI + KIO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 61$$

Métodos gravimétricos

Por calcinación directa. — Se puede determinar la cantidad de alúmina contenida en una sal por calcinación directa, cuando se trata sea de combinaciones con ácidos fácilmente volátiles (nitrato de aluminio, etc.), sea de compuestos ácidos orgánicos. Puede aplicarse este método, siempre que no haya substancias fijas en presencia (Fresenius) [1], ni cloruro de amonio, porque éste obra al rojo sobre la alúmina, produciendo cloruro de aluminio volátil.

Si las sales se encuentran en solución se evaporan á bañomaría y el residuo ó directamente la sal si está al estado sólido, se coloca en crisol de platino y se lleva al rojo muy lentamente, manteniéndose á temperatura elevada hasta peso constante.

Este proceder da siempre resultados pobres, porque trazas de la sal son arrastradas con los productos combustibles.

Por precipitación al estado de hidrato de alúmina. Precipitación con NH_3. — El amoníaco actuando sobre una solución de sales de aluminio da un precipitado de hidrato blanco y amorfo (coloide).

Su naturaleza coloidal hace que comparta con las substancias que tal se manifiestan, la propiedad de disolverse parcialmente en el agua, formando las llamadas seudosoluciones ó soluciones coloidales (hidrosol); de ahí que á los fines del análisis sea necesario eliminar este inconveniente, poniendo en juego la acción del calor y la influencia de un electrolito, que en este caso será una sal amoniacal. Ella atenúa la solubilidad parcial, que ofrece la alúmina hidratada en presencia del amoníaco (Malaguti y Durocher [2], Fresenius [3], Fuchs). La cantidad de sal amoníaco para operar una precipitación completa de la alúmina, debe ser tanto mayor cuanto más grande sea el volumen de la solución por precipitar y la del amoníaco precipitado. La acción de la sal debe ser completada por ebullición, que se prolongará suavemente hasta tanto el amoníaco libre haya sido eliminado en casi su totalidad. Si la filtración se operase sin haber eliminado el exceso de amoníaco, se podría tener una pérdida no-

[1] *Analyse chimique quantitative,* 8ª edición francesa, tomo I, página 259.

[2] *Annales de chimie et de pharmacie,* 3ª serie, tomo XVII, página 421.

[3] *Analyse chimique quantitative,* 8ª edición francesa, tomo I, página 174.

table, tanto más grande cuanto mayor fuera la dilución y el exceso de amoníaco más considerable (Malaguti y Durocher) [1].

Una ebullición enérgica y prolongada tornaría el medio ácido, debido á una descomposición de la sal amoníaco, y una parte del hidrato precipitado pasaría en solución (Fresenius). He ahí por qué el reactivo precipitante debe ser agregado en ligero exceso. Disminuir los momentos de ebullición, mediante la menor cantidad posible de gas por eliminar, implica evitar un peligro: la acidez del medio por descomposición de la sal amonio.

El hecho de que el precipitado se transforma poco á poco en seudosolución á baja temperatura, hace que sea requisito indispensable efectuar la precipitación y el lavaje en caliente.

Este último resulta una operación relativamente penosa, por tratarse de un coloide, siendo la lucha con la adsorción evidente. En efecto, la porción de sal fijada sobre el coloide no es arrastrada completamente por el lavaje, operación que se efectúa para evitar las pérdidas por seudosoluciones con agua caliente ó con agua conteniendo unas gotas de amoníaco y pequeña cantidad de sal amonio (Treadwell) y agua pura al final. Los tres primeros lavajes deben hacerse por decantación y concluir con lavajes agitados sobre el filtro, hasta que las aguas no den reacción sensible de cloro.

La filtración, también difícil, es conveniente hacerla por succión, así se opera la desecación completa del precipitado; de otro modo es necesaria una desecación lenta, prolongada y completa, que es difícil conseguir en el hidrato de alúmina, dada su consistencia, por lo cual nos ofrece una calcinación laboriosa, expuesta á pérdidas por proyección, si no se la conduce con cuidado.

La calcinación requiere tiempo prolongado á temperaturas vecinas del blanco para tener la seguridad que las últimas trazas de ácido son expulsadas (Mitscherlich), sobre todo si la solución ha sido sulfúrica, porque nos encontramos entonces en presencia de un sulfato básico de alúmina, que no pierde su acción sino bajo la influencia prolongada de altas temperaturas.

La precipitación del hidrato de aluminio es impedida por la presencia de ciertos ácidos orgánicos fuertemente hidroxilados, á cuyos oxidrilos se fija para dar combinaciones complejas. Siendo el oxidrilo la condición del fenómeno, se encuentra que cuerpos que tienen dicha agrupación múltiple, tal sucede con el azúcar, la glicerina, etc., gozan del mismo poder. Evitaremos, pues, su presencia siempre que tengamos que dosar alúmina.

No es esta una separación, por lo tanto suponemos ausentes cuerpos que se comporten como la alúmina para con el amoníaco.

[1] *Loc. cit.*

Esbozados así los principales fenómenos de esta operación, podremos sintetizar el método en la forma siguiente:

La solución, bastante extendida, es adicionada de gran cantidad de sal de amonio y á la ebullición, tratada por ligero exceso de amoníaco, ebullición que se mantiene hasta reacción débilmente alcalina. Lavaje en caliente, calcinación fuerte y prolongada.

En lugar del amoníaco puede emplearse en la precipitación el carbonato ó el sulfuro de amonio, que, por el hecho de corresponder á ácidos muy débiles y en los compuestos respectivos del aluminio sumamente hidrolizables, no dan las sales de sus aniones correspondientes, y su inestabilidad en las condiciones ordinarias se traduce en la formación de alúmina hidratada con desprendimiento de anhidrido carbónico y ácido sulfhídrico en uno y en otro caso.

De todos los reactivos empleados para la precipitación de la alúmina el sulfhidrato de amonio es el que obra completamente y de manera inmediata (Malaguti y Durocher), importando poco el volumen de la disolución alumínica y la presencia de sales amoniacales. Para Fresenius la precipitación con cualquiera de ambas sales no aventaja en exactitud á la del amoníaco.

Precipitación con hiposulfito de sodio. — El aluminio puede ser dosado al estado de alúmina, mediante la precipitación con hiposulfito de sodio (Chancel) [1] agregado en exceso y en solución extendida [2] (0^{gr}10 de alúmina por 50 centímetros cúbicos de líquido) y ligeramente ácida, si hay ácido libre se satura la casi totalidad con carbonato de soda. Se obtiene, después de haber calentado hasta completo desprendimiento de ácido sulfuroso, un precipitado que se lava con agua hirviendo, se deseca y se calcina, primero suavemente para eliminar el azufre y se termina con fuerte calor.

La alúmina obtenida es compacta, fácil de recoger y lavar, y después de la calcinación la alúmina anhidra pulverulenta, opaca y de un blanco puro (Fresenius) [3]. Para Rose [4] este método da resultados pobres por la acción disolvente del ácido sulfuroso. Aun por ebullición prolongada queda ordinariamente en disolución una cantidad de alúmina que no se puede despreciar, y cantidad tanto más grande, cuanto mayor ha sido el tiempo demorado en operar la filtración.

Precipitación por medio de la mezcla yoduro yodato. — Fundado en la

[1] Rose, *Traité d'analyse,* páginas 148-151, edición francesa. 1862.

[2] Las fases de esta precipitación hasta llegar á la alúmina son: hiposulfito de alúmina inestable, descomponible en alúmina y ácido hiposulfuroso, á su vez inestable con desprendimiento de ácido sulfuroso y depósito de azufre.

[3] *Analyse chimique quantitative,* tomo II, página 260, 8ª edición francesa.

[4] *Traité d'analyse,* páginas 148-151, edición francesa. 1862.

fácil hidrolización de las sales de aluminio, Stock [1] ha fundado un método. En efecto, una solución de cloruro de aluminio, despojada totalmente de ácido libre, presenta siempre reacción ácida á los indicadores comunes, debido á la parcial hidrólisis sufrida:

$$AlCl_3 + 3H \cdot OH \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl.$$

Constituye, pues, un equilibrio que puede ser destruído con variar la concentración, puesto que se determina una condición por la cual es fijado el ácido, la hidrólisis puede proceder de otro modo á interesar toda la masa de la sal, sin que el aluminio pueda precipitar en totalidad como hidrato.

Se modifica en ese sentido introduciendo en el sistema una mezcla de yoduro y yodato potásico, que obrando con el ácido libre permite la sucesiva y completa hidrolización de la sal (Christensen) [2].

Operando en frío, á la larga resulta integral, pero en caliente y sobre todo cuando se destruye el yodo libre por el hiposulfito de soda, es total en algunos minutos, aun en solución extendida. La ausencia de hiposulfito torna la operación lenta, requiriendo entonces cantidad doble de mezcla yodatoyoduro y calor prolongado de bañomaría para eliminar la totalidad del yodo.

En síntesis el método es este: Á la solución alumínica neutra ó ligeramente ácida (si es ácida se neutraliza con la soda hasta formación de precipitado y se redisuelve con algunas gotas de ácido), se agrega exceso de una mezcla de partes iguales de solución al 25 por ciento de yoduro de potasio y de una solución saturada de yodato de potasio (encierra más ó menos 7 % de KIO_3). Después de cinco minutos se decolora exactamente la solución con hiposulfito sódico al 20 por ciento. Para asegurarse de la total precipitación, se agrega aún una pequeña cantidad de mezcla yoduroyodato, luego un ligero exceso de hiposulfito y se mantiene al calor del bañomaría media hora. Se filtra, se lava con agua hirviendo, se seca y se calcina.

El autor cita numerosas experiencias con resultados muy exactos, y Treadwell, después de haberlo ensayado, lo recomienda calurosamente. La presencia de sales de calcio y magnesio, así como el ácido bórico, no tienen influencia sobre la bondad de los resultados; no así cuerpos orgánicos ricos en oxidrilos, que impiden la precipitación y el ácido fosfórico que influye diferentemente, dando precipitados fosfatados difíciles de lavar: $2Al_2O_3P_2O_5$ mezclado á la alúmina, si ella está en exceso; y solamente $2Al_2O_3P_2O_5$ si el exceso es de ácido.

[1] *Beriche der Deutsch-Chemischen Gesellschaft,* página 548. 1900.

[2] *Zeitschr. für anorg. Chemie,* XIV, página 301. 1897.

Precipitación y calcinación al estado de fosfato. — Hasta aquí el aluminio dosado al estado de alúmina puede ser pesado también como fosfato (Carnot) [1].

La base de este método es la precipitación de las sales de aluminio en solución neutra en presencia de los fosfatos alcalinos, al estado de fosfato neutro de alúmina ($AlPO_4$) insoluble en ácido acético (diferencia de los fosfatos alcalinos térreos); precipitación que no es impedida por el ácido tartárico, el azúcar, etc., pero sí por el ácido cítrico (Grothe).

Este método de dosaje conviene sobre todo cuando la solución contiene hierro (Fresenius), el cual debe ser previamente reducido al mínimum por medio del hiposulfito de sodio, pero puede servir también para el caso exclusivo de la alúmina en la forma siguiente:

La solución clorhídrica de sales de alúmina es extendida á 500 centímetros cúbicos con agua fría y neutralizada con amoníaco. Se agregan en seguida 4 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado y 2 gramos de fosfato de soda disuelto en agua; se agita hasta disolución el precipitado formado. Se agregan 10 gramos de hiposulfito de sodio en disolución en pequeña cantidad de agua y 15 centímetros cúbicos de ácido acético cristalizable. Se calienta á ebullición hasta que cese el desprendimiento de ácido sulfuroso. Se filtra tan rápidamente como sea posible, se lava en caliente, deseca, calcina y pesa el fosfato de alúmina.

Al hablar de las separaciones, allí donde este método ofrece ventajas, insistiremos en él.

Y para concluír con los métodos de aluminio, tocaré la vía electroquímica, usada sólo para separaciones.

En licor mantenido ácido las sales de aluminio no sufren descomposición aparente ó utilizable bajo la influencia de las corrientes, pero si se electroliza el oxalato doble de aluminio y amonio, esta sal se transforma progresivamente en carbonato (Classen) [2] y la alúmina se precipita bajo la forma de un hidrato gelatinoso, flotando en el licor. Si se calienta en seguida para eliminar el carbonato amónico, se podrá recoger sobre un filtro la alúmina y después del lavaje calcinar y pesar.

Dosaje de la alúmina en medios complejos

Los métodos más ó menos aceptables y que hemos pasado en revista, cuando la alúmina se encuentra sola en las soluciones, se tornan al pasar á los medios complejos; y la preocupación de los autores por obtener pro-

Comptes-rendus. 1881-1884.

Riban, *Analyse chimique quantitative par électrolyse,* página 193. 1899.

cedimientos precisos, se deja traslucir en las múltiples formas de separaciones ideadas.

Al encarar los diversos métodos, daremos por consumado el hecho de la insolubilización de la sílice, que comúnmente forma parte de las cenizas, por el proceso ordinario de tratamientos clorhídricos.

Dosificación de la alúmina por diferencia. — Por la falta de métodos exclusivos para su dosificación y por las facilidades que ofrecen en cambio para su determinación los cuerpos que le acompañan, es que la alúmina de antiguo se dosa por diferencia.

Se parte de la solución con sus sales al máximum y con las precauciones ya detalladas (pág. 24) se opera la precipitación con amoníaco ó con carbonato de sodio y amoníaco (estación Halle, Alemania). El ácido fosfórico de ordinario se encuentra en las cenizas de las plantas, en proporciones tales como para precipitar el hierro y la alúmina totalmente al estado de fosfatos. El precipitado al rojo nos da la mezcla $Fe_2O_3 . Al_2O_3 . P_2O_5$.

La separación se puede operar calcinando con soda y sílice (Treadwell), tomando la masa fundida con agua y dosificando en el filtrado el ácido fosfórico. El residuo insoluble es tratado con ácido clorhídrico y en seguida con ácido sulfúrico en caliente. Se opera la reducción de las sales férricas con cinc y se dosifica volumétricamente el hierro, determinando la alúmina por diferencia.

Andrlick [1] y Tollens [2] operan la precipitación con amoníaco y débil acidificación con ácido acético y diré con el último autor: el precipitado puede ser considerado como fosfato neutro de hierro, pues se encuentra raramente el fosfato de alúmina en las cenizas de las plantas en cantidades apreciables. Si ella estuviera presente, se dosificaría el fósforo con el reactivo molíbdico, el hierro volumétricamente y la alúmina por diferencia.

Se debe evitar la ebullición del líquido débilmente acético como se hace á veces [3], porque el precipitado de fosfato de hierro y alúmina puede contener con facilidad pequeñas cantidades de cal, siendo que aun en la precipitación en frío algunas veces se observa (J. y B. Stefanow).

Separación por medio de los álcalis. — El hecho de que el hidrato de aluminio obre como ácido débil ante las bases enérgicas y forme sales solubles, en las que el aluminio figura como factor del anión, tal los aluminatos, ha sido la causa de que se aplique esta propiedad en la separación de los cuerpos que nos ocupan.

[1] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, tomo II, página 393.

[2] *Experiment station record*, V, XIII, números 3 y 4.

[3] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, tomo II, página 402.

Pero una objeción hay que hacer: los álcalis que constituyen la base de estos métodos, aun en su estado de pureza, pueden contener, según se ha demostrado, cantidades sensibles de alúmina (Pellet y Fribourg) [1]. Para obtener resultados exactos será necesario efectuar ensayos en blanco con los reactivos por usar y poder así descontar las cantidades de alúmina agregadas, extrañas á la muestra.

Por otra parte, cuando se opera la precipitación en esta forma, es imposible quitar totalmente el álcali al hidrato de hierro, aun mediante lavaje prolongado con agua hirviendo, por tratarse, más que de un simple arrastre mecánico, de un fenómeno químico (V. J. Hall) [2]. Este hecho de por sí transforma en penosos los procedimientos, para darnos resultados poco precisos; es por esto que el hierro no debe ser pesado, después de precipitación con potasa; es necesario disolverlo en ácido clorhídrico y operar la precipitación con amoníaco (Treadwell).

Knop para anular este inconveniente precipita los dos cuerpos con sulfhidrato de amonio, tal lo han indicado Malaguti y Durocher, lava con agua adicionada de pequeña cantidad de sulfhidrato y efectúa la separación de los dos óxidos por medio de la potasa, á la cual ha agregado también algunas gotas de sulfhidrato.

Encontramos, pues, una serie de métodos que, definidos á grandes rasgos, se reducen á una precipitación de hidratos de hierro y alúmina y transformación del último en aluminato, previo tratamiento con exceso de álcali. Si la mezcla hubiera sido calcinada, el tratamiento con la potasa sería infructuoso; la alúmina anhidra no se transforma por ese medio en aluminato. El reactivo tendría que usarse entonces en forma de fundente y, tomando el producto con agua, podríamos separar el sexquióxido insoluble del aluminato alcalino en solución.

Rose [3] procede partiendo del hierro al estado de sexquióxido en presencia de la alúmina: evaporando la solución hasta pequeño volumen en cápsula de plata ó de platino, se la mezcla con solución de hidrato de potasa y se la somete á ligera ebullición. Si la potasa está en exceso la alúmina se redisuelve [4]. Se filtra y lava el hidrato de hierro y en el líquido se precipita la alúmina, sobresaturando con ácido clorhídrico y adicionando luego de carbonato de amonio ó mejor de sulfuro de amonio, previa saturación con amoníaco.

[1] Grandeau, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, tomo II, página 402.

[2] *Am. chem. journal*, tomo XIX, páginas 512-525.

[3] Rose, *Traité d'analyse*, página 148, edición francesa. 1862.

[4] Si la solución de aluminio contuviese magnesio precipitaría el aluminato de magnesio insoluble en exceso de álcali, pero por ebullición, con gran cantidad de cloruro de amonio, se descompone en cloruromagnésicoamónico soluble é hidrato de aluminio insoluble.

La separación completa depende de las cantidades que existan de los cuerpos en el líquido. Si la muestra fuera pobre en hierro (hasta 1 °/₀ de la masa empleada en la experiencia), un solo tratamiento alcalino sería suficiente para operar la separación de los óxidos; no así si el hierro se encontrara en exceso, porque entonces el abundante precipitado retiene cantidades de alúmina. Se hace necesario entonces someter el precipitado á subsiguientes tratamientos alcalinos (Treadwell) [1], que pueden alcanzar á tres ó cuatro, según la cantidad de hierro presente. Más radical y rápido es una fusión con potasa de la mezcla aun en presencia de mucho hierro.

Experiencias repetidas han demostrado (Rose, Lowe) que aun para cantidades considerables de hierro se puede separar la totalidad de la alúmina invirtiendo la adición de reactivos, esto es, agregando gota á gota la solución clorhídrica de las dos bases en solución hirviendo de hidrato de potasa no muy extendida y teniendo cuidado de agitar la mezcla. Como el sexquióxido así obtenido contiene pequeñas cantidades de potasa, se debe disolver en ácido clorhídrico y precipitar con amoníaco.

Si la cantidad de alúmina combinada al hierro es muy débil, este método no es preciso (Rose).

Partiendo del protóxido de hierro, no se mejoran los resultados, máxime si se ha operado la reducción de las sales con exceso de ácido sulfuroso en caliente, pues precipita la alúmina en pequeña cantidad al estado de sulfato.

Barff [2] rechaza la fusión de los óxidos con nitro y soda y propone en cambio la marcha de ácido nítrico y clorato. Los óxidos lavados, desecados, mas no calcinados, los somete á la acción del álcali.

Campredon [3] y Joung [4] precipitan los óxidos con amoníaco, funden con soda cáustica y en el líquido separado por filtración dosifican la alúmina al estado de fosfato.

No nos queda sino agregar, después de todo lo expuesto, que estamos en presencia de métodos que dan siempre porcentajes elevados de alúmina, si no se procede á una doble precipitación, que complica notablemente los procedimientos.

Precipitación por medio del hiposulfito sódico. — Si abandonando los álcalis, pasamos al hiposulfito, encontramos que el modo diferente de reaccionar sobre las sales de hierro y aluminio constituye otro medio de operación, base de distintos métodos, ya como reactivo principal (Chan-

[1] Treadwell, *Trattato de chimica analitica*, tomo II, página 91, edición italiana.

[2] *Bulletin de la Société chimique*, VIII, página 339. 1867.

[3] *Guide du chimiste métallurgiste*, páginas 499-500. 1898.

[4] *Analyst*, página 13, 1888.

cel) ya como medio accesorio (Carnot, Stock). En efecto, la insistencia de un único ion del aluminio hace que la acción reductora del hiposulfito no se traduzca sino en desprendimiento de anhidrido sulfuroso y actúe sobre las sales para producir la alúmina hidratada insoluble. En cambio, en presencia del hierro, transforma el ion férrico en ferroso, productos solubles que se prestan á toda operación analítica.

Revistado ya el método Chancel en los procedimientos exclusivos de la alúmina, lo tocaremos aquí, en lo que concierne á la separación de las sales de hierro, fin para el cual lo propuso su autor (1850).

El cambio de coloración del líquido en presencia del hiposulfito es el proceso de reducción de las sales férricas, pero la descoloración del licor no ofrecerá al analista la seguridad plena de la ausencia de un cuerpo, como se lo podría ofrecer una precipitacion y filtración. Después de haber dejado actuar el hiposulfito y durante el lavaje del precipitado, una pequeña cantidad de sales ferrosas se hidrolizan, impregnan el papel y en la calcinación el precipitado aparece rojizo (Levine) [1].

Pero el más grave inconveniente del procedimiento Chancel en mezclas complejas es que hace abstracción del ácido fosfórico preexistente en las soluciones. El precipitado calcinado no es constituído por alúmina pura, sino por una mezcla del óxido y de su fosfato [2].

No haré aquí sino citar el procedimiento Stock, ya descrito (pág. 26) y que sin otras modificaciones se puede aplicar á la separación, método que emplea el hiposulfito, no como precipitante, sino para introducir modificaciones ventajosas en el medio.

Por esta misma circunstancia corresponde colocar aquí el método (Carnot, 1882) [3] que no es sino una modificación feliz del procedimiento Chancel y más aún del método Fischer [4] (dosificación de la alúmina al estado de fosfato en medio acético, sin intervención del hiposulfito). Se funda en la solubilidad é insolubilidad en el ácido acético respectivamente del fosfato ferroso y del fosfato de aluminio, cuerpo éste al cual se llega, compuesto perfectamente definido con 41,85 por ciento de alúmina.

El método, tal como lo consigna Carnot [5] en su obra, es el siguiente:

Se satura incompletamente el ácido libre por el amoníaco, se agrega el fosfato alcalino en exceso, con relación á la cantidad que se presume de alúmina; luego se vierte hiposulfito. Se debe tener cuidado de dejar obrar en frío, si hay sal férrica hasta descoloración completa del licor.

[1] *Bulletin de l'Association des anciens étudiants et des étudiants de l'Institut Meurice*, número 17, página 31. 1913.

[2] *Loc. cit.*

[3] *Comptes-rendus*, 18 de julio de 1881, 7 de abril de 1884.

[4] *Zeitschrift für anal. Chemie*. 1865.

[5] Ad. Carnot, *Traité d'analyse des substances minérales*.

Habiendo sido totalmente la sal llevada al mínimum, se agrega poco á poco el acetato de sodio y se mantiene á ebullición durante 20 ó 30 minutos. Se deja reposar, se lava por decantación y luego sobre el filtro con agua caliente; se seca, calcina y pasa el fosfato de alúmina.

De la mayor ó menor cantidad de hierro en la solución depende la bondad de los resultados; si la porción es mínima, su aplicación es excelente; en cambio, en caso contrario, proporciona datos excesivos. En tales circunstancias es necesario operar la reducción de las sales en solución clorhídrica por medio del ácido sulfuroso y eliminar el exceso de reactivo por ebullición. En frío neutralizar la mayor parte del ácido, agregar el hiposulfito y el fosfato y consumar su acción en caliente (Carnot).

Aún con estas precauciones, es muy difícil obtener un fosfato de alúmina perfectamente blanco, por el arrastre de mínimas cantidades de hierro (la sobrecarga hace variar el tenor de alúmina de 0,20 á 0,30 %), impureza que es tanto mayor, cuanto que la reducción se opera en caliente, debido á que la alúmina, en presencia del hiposulfito en tales condiciones, empieza á precipitar antes que todo el hierro sea llevado al mínimum, y de ahí los precipitados rojizos (Levine).

Numerosos autores han realizado prolijos estudios sobre el método Carnot. De entre ellos Campredon [1], aplicándolo á los minerales de hierro, ha efectuado ensayos de control, con cantidades conocidas de hierro y alúmina, obteniendo para ésta resultados exactos.

Pellet y Fribourg [2] (1907) hacen un prolijo estudio, aplicando el método al caso especial de las cenizas. En experiencias realizadas sobre líquidos de título conocido, llegan á determinar para el procedimiento un error medio de 0,0004, y ensayos realizados (1903) con cenizas sintéticas revelan al método Carnot capaz de apreciar cantidades de alúmina correspondiente al 2 por ciento y aun al 0,20 por ciento de cenizas.

Ensayando el método en presencia de sales de manganeso en proporción variable, han demostrado que ellas no tienen acción sobre los resultados [3].

Levine [4] ha ensayado el procedimiento, encarándolo desde distintos puntos de vista, llegando á las siguientes conclusiones basadas en datos precisos:

1ª La acidez del líquido no debe ser ni muy débil ni excesiva.

En el primer caso, cuando la solución se hace hervir, después de la

[1] CAMPREDON, *Traité d'analyse métallurgique*, 1898.

[2] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*.

[3] *Loc. cit.*

[4] *Bulletin de l'Association des anciens étudiants*, número 17, páginas 37 y siguientes. 1913.

adición del fosfato, se produce en el fondo del vaso un precipitado adherente, cuya redisolución en ácido clorhídrico, aun en exceso notable, es difícil, obteniendo por esto resultados pobres.

Siendo fuerte la acidez, la precipitación por intermedio del hiposulfito es incompleta y hasta nula.

2ª Que en soluciones puras de alúmina la precipitación es completa, se utilice ó no un acetato alcalino.

3ª El fosfato alumínico arrastra de un modo continuo mínimas cantidades de hierro, en presencia ó en ausencia de un acetato, arrastre que se evita sólo por una doble precipitación, proceder que debe adoptarse igualmente en presencia de sales de cal, magnesia y manganeso.

4ª Los acetatos no parecen desempeñar papel alguno en la exactitud del método.

Datos personales. — Dos series de ensayos efectué con el método Carnot:

1° Sobre soluciones puras de alumbre;

2° Sobre líquidos conteniendo á la vez alumbre y sales de hierro.

Realizado un ensayo en blanco, obtuve un residuo apreciado en 0gr0008, residuo que siempre tuve en cuenta en las operaciones subsiguientes:

1ª serie: soluciones de alumbre puro

	I Solución equivalente á (0gr0269 Al_2O_3)	II Solución equivalente á (0gr0538 Al_2O_3)	III Solución equivalente á (0gr1076 Al_2O_3)
Precipitado de $AlPO_4$ pesado.	0.0650	0.1288	0.2569
Al_2O_3 teniendo en cuenta el ensayo blanco.....	0.0264	0.0529	0.1067
Diferencia entre Al_2O_3 agregado y Al_2O_3 pesada.....	0.0005	0.0007	0.0009

Se puede comprobar una pequeña diferencia en defecto, que según los datos es tanto mayor cuanto mayor es el precipitado de fosfato alumínico. Esta solubilidad es señalada por Carnot, y Lasne la ha calculado en 0gr0008 operando con 250 centímetros cúbicos de solución [1].

[1] *Annales de chimie analytique*, noviembre 9. 1896.

2ª serie : dosificación de la alúmina en presencia de sales de hierro

	I Soluciones de alumbre (0gr0269 Al_2O_3) y sulfato ferroso (0gr5750 Fe_2O_3)	II Soluciones de alumbre (0gr0538 Al_2O_3) y sulfato ferroso (0gr0575 Fe_2O_3)	III Soluciones de alumbre (0gr1076 Al_2O_3) y sulfato ferroso (0gr0287 Fe_2O_3)
Precipitado de $AlPO_4$ pesado.	0.0689	0.1333	0.2610
Al_2O_3 calculado, teniendo en cuenta el ensayo blanco...	0.0280	0.0558	0.1084
Diferencia de Al_2O_3 en exceso.	0.0011	0.0012	0.0008

La presencia de hierro aun en pequeñas cantidades enriquece los resultados, por un arrastre en la precipitación, evitable sólo por una reprecipitación, que complica el método.

Acción del sulfato de amonio sobre el nitrato de alúmina y nitrato básico de hierro. — Beilstein [1] propone un método de separación basado en la solubilidad del nitrato de alúmina y la insolubilidad del nitrato básico de hierro en el sulfato de amonio. Los resultados no son satisfactorios, si no se opera una reprecipitación, pues siempre pequeñas cantidades de alúmina son arrastradas con el nitrato de hierro.

Métodos de separación usando altas temperaturas. — Hay una serie de procedimientos que sólo describiré someramente, pues su complicada manipulación hace que se desechen en los trabajos corrientes.

El llamado método de los nitratos (Sainte-Claire Deville) [2] consiste en evaporar en seco en una cápsula de porcelana la solución nítrica de ambos óxidos y calentar progresivamente hasta 200°, manteniendo á esta temperatura hasta tanto no se desprendan vapores rutilantes. Los nitratos de hierro y alúmina son descompuestos en su totalidad; en cambio los de calcio y magnesio, si los hubiera, resisten bien (el nitrato de magnesio puede sufrir un comienzo de descomposición, pero será llevado al estado soluble por tratamiento con nitrato amoniacal. Se moja la materia con solución concentrada de nitrato de amonio y se calienta á 100° hasta que todo el olor amoniacal haya desaparecido; se diluye y deja algún tiempo en caliente). La alúmina y el peróxido de hierro quedan netamente insolubles, mientras que las tierras alcalinas se disuelven por completo al estado de nitratos.

[1] *Revue de chimie analytique,* página 81. 1893.

[2] *Annales de chimie et de physique,* 3ª serie, volumen XXXVIII, página 15. 1853.

Rivot y Sainte-Claire Deville [1] proceden sometiendo al rojo la mezcla de ambos óxidos, reduciendo el sexquióxido por medio de una corriente de hidrógeno y arrastrando luego el hierro al estado de percloruro, mediante una corriente de ácido clorhídrico al rojo.

Queda como residuo la alúmina, y el hierro se puede determinar ya por diferencia ó recibiendo el percloruro y dosificándolo directamente.

Este método es recomendable sobre todo cuando hay poco hierro y mucha alúmina (Fresenius).

L'Hôte preconiza un medio de separación combinando el procedimiento citado con el método Sonnenscheind. En efecto, separando el ácido fosfórico por el nitromolibdato de amonio, precipitan luego los óxidos de hierro y alúmina por exceso de sulfhidrato que mantiene en disolución el molibdeno. Separados el hierro y la alúmina, se someten al procedimiento Rivot-Sainte-Claire Deville y se obtiene la alúmina pura. L'Hôte considera éste, el método por excelencia [2].

El método Sonnenscheind es cómodo sólo cuando hay poco fosfórico en presencia de mucho peróxido de hierro y alúmina; por otra parte, siendo tan molesto separar las bases despojadas del ácido fosfórico del exceso considerable de ácido molíbdico, es preferible pesar la totalidad P_2O_5, Fe_2O_3 y Al_2O_3 y dosificar el primero por el molibdato, el hierro volumétrico y la alúmina por diferencia (Fresenius).

De las opiniones expresadas se deduce que estos métodos están contraindicados para el caso especial de las cenizas:

1° Por la abundancia de fosfatos con relación á las dos bases;

2° Por las pequeñas proporciones que la alúmina alcanza en esos productos.

Pellet y Fribourg [3] ensayando el método en cenizas ya sintéticas, ya reales, no quedan satisfechos, siendo el procedimiento muy largo y requiere dispositivos especiales. Además, la pequeña cantidad de alúmina en las cenizas exige muestras considerables, la abundancia de fosfórico, exceso de reactivo molíbdico y, por fin, la separación del molibdeno mediante el sulfhidrato no es completa, de modo que el precipitado de hierro y alúmina proporciona cifras elevadas.

Separación por intermedio del éter. — El distinto modo de comportarse el cloruro férrico y el cloruro de aluminio en presencia del éter ha hecho que se aplique como medio de separación.

Una solución de cloruro férrico, adicionada de su volumen de ácido clorhídrico 33 por ciento, tratada por el éter, le cede á éste el hierro,

[1] GRANDEAU, *Analyse des matières agricoles,* volumen I, página 116.

[2] *Comptes-rendus,* 21 de marzo de 1887.

[3] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique,* 3ª serie, volumen II, página 416.

mientras que el aluminio queda en el líquido clorhídrico. En las condiciones ordinarias tres tratamientos con éter son suficientes, para que la solución acuosa, neutralizada casi completamente, no responda á las reacciones más sensibles del hierro. La presencia de ácido nítrico ó de ácido sulfúrico no dificulta la dosificación (Hanriot) [1].

Rothe [2] ha ideado un dispositivo, modificado después por Carnot, para la separación del líquido clorhídricoetéreo conteniendo hierro, no sólo de la solución clorhídrica de sal de aluminio, sino de las de otros metales, como ser: cobre, manganeso, cobalto, níquel, cromo, títano y vanadio, en caso de estar presentes.

Gooch y Havens [3] modifican el método anterior, completándolo en el sentido de obtener la precipitación del cloruro de aluminio hidratado ($Al_3 Cl_6 . 12H_2O$) por una saturación con ácido clorhídrico gaseoso, después del tratamiento etéreo.

Operan así: se hace una mezcla con partes iguales de ácido clorhídrico concentrado y éter anhidro. Al líquido límpido y homogéneo que se debe obtener, se agrega la mezcla de los dos cloruros disueltos en la menor cantidad posible de agua y se opera la saturación con ácido clorhídrico gaseoso á baja temperatura. El cloruro de aluminio se precipita y recoge en un crisol de Gooch. Se lava con mezcla éteroclorhídrica saturada de ácido clorhídrico gaseoso; se seca á 150° durante media hora, se mezcla con un gramo de óxido de mercurio, se calienta gradualmente para volatilizar el mercurio y se calcina hasta peso constante el residuo de alúmina pura.

Influencia de los ácidos orgánicos en la separación. — Un recurso de separación de la alúmina y el hierro es el basado en el diferente modo de comportarse dichas bases hacia los ácidos orgánicos ó sus sales (ácido acético, succínico, tartárico, fórmico, oleico, etc.). No es el método del acetato (Gibbs) [4] un modo de separación del hierro y del aluminio, sino de la eliminación de ambos de las combinaciones con los demás metales.

En efecto, una de las características de las sales que nos ocupan, es su fácil hidrolización, y tanto más acentuada, cuanto menos enérgico es el anión que la constituye. Debido á este fenómeno es que el acetato de hierro y el de alúmina por simple ebullición de su solución acuosa dan origen á acetatos básicos insolubles, que por hidrólisis completa se transforma en el hidrato correspondiente. Se excusa decir que tal hidrólisis no tiene lugar en presencia de ácido libre, por lo tanto es necesa-

[1] *Bulletin de la Société chimique*, volumen VII, página 161. 1892.

[2] *Revue de chimie analytique*, página 119. 1897.

[3] FRESENIUS, *Analyse chimique quantitative*, 8ª edición francesa, volumen II, página 276.

[4] *Journal für praktische Chemie*, XCV, página 356. 1865.

rio, si hay acidez excesiva, un tratamiento con carbonato de sodio ó carbonato de amonio hasta casi neutralización. Se está en condiciones entonces de agregar una solución concentrada de acetato de sodio ó de amonio en relación con la cantidad de óxido por precipitar; se somete á la ebullición, pero no muy prolongada, porque tornaría el precipitado mucilaginoso (Fresenius). Si por la presencia del acetato alcalino transmitiera esta reacción al medio, una neutralización con ácido acético se impone. El precipitado es lavado por decantación y filtración con agua hirviendo adicionada de pequeña cantidad de acetato de sodio ó de amonio. Para análisis rigurosos es necesario una reprecipitación (Fresenius, Gibbs), puesto que es el medio de evitar el arrastre de otros metales.

El precipitado de alúmina y óxido de hierro es á menudo difícil de lavar, como todo coloide. La filtración es tan lenta, que el agua de lavaje se enfría, y entonces, si el líquido es ácido, redisuelve en parte el óxido de hierro.

Para evitar este inconveniente es necesario neutralizar tanto como sea posible, mientras no aparezca precipitado, antes de agregar el acetato alcalino y agregar al líquido mucho acetato de sodio (1 y medio á á dos gramos por $0^{gr}1$ de hierro y alúmina). El lavaje es entonces fácil (Jungck).

El ácido fórmico y sus sales se comportan de modo análogo al ácido acético y es con frecuencia reemplazado en el análisis, obteniendo por hidrólisis formiatos básicos que por calcinación dan alúmina (Leclère) [1].

Se opera en solución bastante extendida, conteniendo ligero exceso de ácido sulfúrico. El ion férrico debe ser transformado en ferroso á los fines de la separación, y para ésto es preferible emplear el hiposulfito de sodio de amonio, que no deja residuo en los precipitados como el hiposulfito de sodio.

La presencia de ácido sulfúrico haría que á la ebullición el hiposulfito se descompusiera rápidamente, faltándole tiempo para arrastrar toda la alúmina; á fin de reemplazarlo se agrega gran exceso de formiato de amonio. El ácido fórmico, libre en solución extendida, desplaza muy débilmente al ácido hiposulfuroso. Si después de la adición del formiato amónico se lleva a la ebullición con exceso de hiposulfito, el hierro se mantiene al estado de protosal, mientras la alúmina precipita progresivamente como formiato básico, mezclada con pequeñas cantidades de azufre.

Desecado el residuo, es necesario embeberlo de ácido nítrico, para eliminar el ácido fórmico y evitar así la presencia de un residuo de carbón en la alúmina calcinada (Leclère) [2].

[1] *Comptes-rendus*, tomo CXXXVIII, página 146. 1905.

[2] *Loc. cit.*

La acción del ácido tartárico de mantener la alúmina en disolución en licor amoniacal, ha sido usada de largo tiempo para separar el hierro de la alúmina (Rose [1], Carnot) [2].

Á la solución de los dos óxidos, débilmente nítrica ó clorhídrica, se agrega exceso de ácido tartárico (más ó menos diez veces el peso de la alúmina) y amoníaco en cantidad suficiente para que el licor se torne límpido.

Se vierte entonces ligero exceso de sulfhidrato de amonio en el líquido llevado hacia 80°, se agita luego y calienta durante dos horas en vaso cubierto, se deja depositar el sulfuro de hierro que se recibe y lava sobre filtro; la alúmina pasa en disolución. La separación es perfectamente neta en soluciones pobres en hierro y ricas en alúmina. En caso contrario se tiene un precipitado voluminoso de sulfuro, que retiene por adherencia proporciones apreciables de alúmina.

Para la separación del hierro de otros metales como el cinc, manganeso, cobalto y níquel, pudiéndose aplicar también para arrastrar con el hierro la alúmina (Mitscherlich, Pagels) en caso de que esté presente, Rose [3] aplica la acción del ácido succínico sobre ambas bases.

Á la solución que no debe encerrar exceso de ácido sulfúrico, se le agrega amoníaco hasta que el líquido tome un color rojo obscuro, y luego acetato de sodio ó de amonio hasta que el tinte sea rojo pronunciado; se precipita con un succinato alcalino, calentado ligeramente; después de enfriamiento se separa por filtración el succinato de hierro del líquido que contiene todos los otros metales. Se lava el precipitado con agua fría, después con agua amoniacal caliente, lo que le hace perder gran parte de su ácido. Después de desecación se calienta al rojo, se oxida con ácido nítrico y se calcina nuevamente.

Y para concluir con los ácidos orgánicos, haremos una descripción del método de los oleatos (Borntrager) [4]. Pesados ambos óxidos de hierro y alúmina, se les redisuelve en ácido clorhídrico (es de notarse, á pesar de la elección del disolvente por el autor, que ambos óxidos no se disuelven sino difícilmente en el ácido clorhídrico); la solución es llevada á casi neutralidad por la potasa y se precipitan ambos óxidos con un jabón potásico neutro y líquido (este jabón es preparado por Keysser, de Hanóver, y Gude, de Leipzig) en caliente y tratando de evitar un exceso, porque se disolverían los oleatos precipitados. Se filtra por papel antes mojado con agua caliente y con agua caliente se efectúa el lavaje hasta

[1] Rose, *Traité d'analyses quantitatives*, edición francesa, página 150. 1862.

[2] *Journal de pharmacie et de chimie*, 5ª serie, tomo IV, p. 266.

[3] Fresenius, *Analyse chimique quantitative*, volumen I, página 664.

[4] *Revue de chimie analytique*, página 100, 1893.

la desaparición del cloruro potásico. Para separar ambas bases, se trata el precipitado gelatinoso con petróleo en caliente, hasta que el líquido filtrado sea incoloro, lo que indicará la disolución completa del oleato de hierro. Se calcina el residuo constituído por alúmina pura.

Además de presentar la desventaja de no ser completamente insoluble el oleato de alúmina en el petróleo, el solo hecho de citar como reactivo jabones y por consecuencia álcalis (potasa ó soda) y líquidos como el petróleo, que deben actuar sobre precipitados coloides, nos hace concebir el método como de lo más penoso y con resultados nada satisfactorios.

Separación basada en la influencia de compuestos orgánicos. — Como último término de los métodos de precipitación, citaré varios procedimientos basados en la influencia de ciertos compuestos orgánicos sobre las sales de alúmina y sus fines, especialmente las sales de hierro.

En 1885 Hinski y von Knorre [1] hicieron pública la existencia de un ferrinitroso β [2] naftol de fórmula $(C_{10}H_6O, NO)_3$ Fe que se presenta en forma de precipitado voluminoso pardo obscuro, poniendo en presencia de una solución neutra ó débilmente ácida de una sal férrica, una solución de nitroso β naftol en ácido acético al 50 por ciento más ó menos. Las sales ferrosas producen el precipitado correspondiente, muy soluble en los ácidos minerales, pero siendo imposible obtenerlo puro exento de sales férricas, pues se oxida lentamente en frío, con rapidez en caliente, razón esta por qué el dosaje debe hacerse sólo con sales al máximum.

La ausencia de análoga reacción con las sales de alúmina, fué la base sobre que fundaron los autores el método siguiente: Partiendo del sulfato ó cloruro férrico y de aluminio, se lleva su solución á pequeño volumen, se neutraliza con amoníaco hasta comienzo del precipitado y se redisuelve en algunas gotas de ácido clorhídrico. Se agrega entonces al licor frío su propio volumen de ácido acético á 50 por ciento y un ligero exceso de nitroso β naftol, disuelto en el ácido acético á 50 por ciento, agitando. Después de seis ó siete horas se filtra el ferrinitroso β naftol, se lava con ácido acético 50 por ciento y al fin con agua fría, hasta que una gota del filtrado no deje residuo apreciable sobre una lámina de platino. Un gran exceso de nitroso β naftol colorearía el agua de lavaje en amarillo débil, pero no tendría influencia sobre el resultado. En crisol de porcelana se efectúa la calcinación en presencia de cantidad igual al precipitado de ácido oxálico puro, elevando la temperatura gradualmente. Se pesa el sexquióxido.

[1] *Berichte der Deutsch-Chimischen Gesellschaft,* XVIII, página 1795. 1885.

[2] El nitro β naftol es un reactivo extremadamente sensible del hierro ; el agua de Charlottenbourg, que encierra solamente 3 miligramos de hierro por litro, se colora netamente de verde bajo su acción (Berlín, Technische Hochschule).

Para dosar la alúmina en la solución se evapora á fin de sacar la mayor parte del ácido acético; se opera entonces la precipitación con amoníaco. La alúmina obtenida es obscura por su mezcla con las combinaciones orgánicas; se lava con agua caliente, se deseca, se calcina y pasa la alúmina perfectamente blanca.

Según los autores, un exceso más ó menos grande de precipitante no ejerce influencia alguna sobre la separación integral de la alúmina, pero á pesar de lo ventajoso que suponen al método, llegan á la conclusión de que es preferible dosar en una parte alícuota el hierro por el procedimiento indicado y en otra fracción la totalidad de ambas bases por los métodos ordinarios, determinando alúmina por diferencia.

Estando presente el ácido fosfórico, este procedimiento no tiene aplicación, pues el precipitado de sales férricas encierra este ácido en cantidades apreciables.

Vignon [1], basándose en la acción diferente de la trimetilamina sobre las sales de hierro y aluminio, propone un método consistente en agregar á los compuestos férricos y de alúmina gran exceso de trimetilamina concentrada; se deja reposar durante 24 horas, se filtra y lava con trimetilamina, se seca y calcina.

Otro reactivo que obra, á la vez que como precipitante de las sales de alúmina, como reductor de las sales férricas, es la fenilhidracina, que fué empleada para la separación de ambas bases por Hess y Campbell [2]. La solución clorhídrica de esas sales, llevada más ó menos á 250 centímetros cúbicos, es calentada, después de adición de amoníaco diluído, á ebullición; se agrega en seguida gota á gota hasta decoloración una solución neutra y saturada de bisulfito de amonio, obtenido haciendo pasar una corriente de gas sulfuroso en el amoníaco diluído al medio.

El hierro es completamente reducido y la solución caliente es adicionada de 1 ó 2 centimetros cúbicos de fenilhidracina que precipita la alúmina, pero el precipitado no es puro, arrastra una cantidad de ácido fosfórico que concurre á formar un fosfato de alúmina. El precipitado es recogido en un filtro, lavado con agua caliente, conteniendo una pequeña cantidad de bisulfito de fenilhidracina, hasta que las aguas no den reacción sensible con el sulfuro de amonio. Se deseca, se calcina y en el residuo debemos tener en cuenta la presencia del anhidrido fosforoso.

Debe evitarse la presencia del cromo, pues precipita cuantitativamente por la fenilhidracina.

He ensayado este método y puedo declarar que, debido á la naturale-

[1] *Comptes-rendus*, página 638. 1885.

[2] *Annales de chimie analytique*, página 230. 1900.

za de los reactivos, se hace penoso el operar ; los lavajes deben efectuarse con insistencia, pues parece ser que los fenómenos de adsorción, tratándose de estos cuerpos orgánicos, son más tenaces que usando otros precipitantes y por lo tanto es de esperarse que la separación sea menos rigurosa.

Métodos electrolíticos. — Son numerosos los procedimientos de separación que se han ideado, de las sales de alúmina y de hierro por vía electroquímica, diferenciándose sólo en los disolventes que ponen en presencia durante la operación ; ya oxalato de potasio y amonio (Parodi, Mascazzini, Classen, Reiss), ya licor citroalcalino (Smith), ya licores tartroamoniacales (Smith y Mühr) y que contribuyen ó á mantener la alúmina en disolución y favorecer sólo el depósito de hierro, ó á provocar una precipitación de la alúmina en el seno del líquido, después de operar la corriente transformaciones en la constitución química de los reactivos en presencia, al mismo tiempo que se produce el depósito de hierro en el catodo.

De ellos daré los más importantes, considerando á los demás sólo con modificaciones en el detalle.

Según Classen [1], si se somete en frío á la electrolisis una solución de sales de hierro y aluminio, á la cual se ha agregado gran exceso de oxalato de amonio, el hierro se deposita sobre el catodo casi en su totalidad, antes de que la alúmina se separe, lo que no sucede hasta tanto la cantidad de oxalato de amonio, aún no convertida en carbonato por la corriente, sea preponderante. Como término de la operación se obtiene la separación total del hierro en el electrodo y transformación completa de la alúmina en hidrato. Para conocer el final de la electrolisis, se investiga en algunas gotas del licor el hierro por medio de sus reacciones sensibles.

En la práctica se agrega á la solución de los sulfatos neutralizados con amoníaco (los cloruros no convienen) un exceso de oxalato de amonio, suficiente para redisolver el precipitado, se extiende hasta 150-175 centímetros cúbicos y se agrega aún calentando, 2 ó 3 gramos de oxalato de amonio, para $0^{gr}1$ de metales. Se electroliza á la temperatura que ordinariamente se produce la operación, esto es 49°, pero el líquido se enfría ulteriormente poco á poco. Con corriente de 1,6-1,95 amperes y 4,3-4,4 volts, en tres horas la electrolisis es completa. Es útil no prolongar la acción de la corriente mayor tiempo de lo necesario para la separación completa del hierro, porque entonces una gran parte de la alúmina formada puede adherirse al catodo, de donde es muy difícil eliminarla, efecto que igualmente lo producen corrientes más fuertes, elevando la temperatura del electrolito. Cuando el depósito de alúmina se produce, se agrega al líquido, sin interrumpir la corriente, ácido oxálico, que se vierte

[1] Riban, *Analyse chimique quantitative par électrolyse,* página 227. 1899.

poco á poco en el vaso hasta redisolución completa de la alúmina, y se continúa la electrolisis, para depositar las últimas porciones de hierro disueltas, ó se lava el electrodo con solución latente diluída de potasa, que disuelve la alúmina sin atacar el hierro.

Si esta base se encuentra en exceso con relación á la alúmina, el método da sin dificultad buenos resultados; en caso contrario se está expuesto á provocar el depósito de alúmina de que hablábamos, aplicando entonces el procedimiento indicado.

Con electrodos rodantes se opera así: para $0^{gr}2$ de hierro y respectivamente de aluminio, como sulfatos, se emplearán 7 gramos de oxalato de amonio, diluyendo todo en 125 centímetros cúbicos de agua. Se electroliza á 70°, con 600 vueltas por minuto, $ND^{100} = 7$ amperes, 6-7 voltios.

La operación dura 55 minutos (Fischer). Error analítico: $0^{gr}0002$-0,0003.

Para la determinación de la alúmina, que la tenemos totalmente precipitada en el licor por la influencia del carbonato de amonio, proveniente de la acción de la corriente, en medio amoniacal, se evapora para iluminar el exceso de amoníaco, se filtra el precipitado, se seca, calcina y pesa la alúmina.

Según Classen, determinaciones efectuadas en solución conteniendo $0^{gr}1$ de hierro y $0^{gr}06$ de alúmina, empleando más ó menos 8 gramos de oxalato amónico para 120 gramos de vehículo, han dado resultados muy satisfactorios.

Si se prefiere no obtener la precipitación de la alúmina, que siempre es una desventaja para el depósito de hierro, es suficiente agregar á la solución, conteniendo sales de hierro y aluminio, un gramo de tartrato de potasa y electrolizar á temperatura de 50 á 60°, con corriente de un ampere más ó menos y una diferencia de potencial de 4 á 5 voltios. Se deposita así completamente $0^{gr}1$ de hierro en 5 ó 6 horas, permaneciendo el líquido límpido hasta el fin.

En licor alcalino adicionado de sal de Seignette y aun en presencia de una gran cantidad de ácido fosfórico, el hierro es rigurosamente separado del aluminio, compacto y exento de fósforo (Engels)[1]. Es necesario á veces tener cuidado de no agregar sino la cantidad de sal de Seignette necesaria, para impedir la separación del hierro bajo la forma de sal básica, pues en presencia de mucho tartrato quedaría un poco de hierro en solución. La intensidad de la corriente podrá ser llevada hasta 1,6 ampere; el depósito se efectúa rápidamente.

Hollard y Bertiaux [2] han descrito un método electrolítico que permite la separación del hierro, del manganeso y del aluminio.

[1] Riban, *Analyse chimique quantitative par électrolyse.*

[2] Hollard et Bertiaux, *Analyse des métaux par électrolyse,* páginas 47 y 167. 1906.

El líquido que mantiene las tres bases es tratado con 7 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico puro á 66° B., evaporando suavemente á baño de arena para eliminar todo el ácido clorhídrico existente. Se toma con agua, se agregan 5 gramos de ácido cítrico puro y 50 centímetros cúbicos de solución concentrada de ácido sulfuroso. Se neutraliza con amoníaco á 22° (son necesarios 20 á 30 centímetros cúbicos) y se agrega aún un exceso de 25 centímetros cúbicos de amoníaco, diluyendo con agua destilada de 250 á 300 centímetros cúbicos.

La electrolisis del hierro se efectúa de la manera siguiente: estando las sales al máximo, con la temperatura de 40° que produce la corriente, sin ir más allá, con peligro que se forme por los efectos reductores, sulfuro de hierro, y con corriente de un ampere por decímetro cúbico, el depósito se produce completo en 6 á 8 horas para $0^{gr}050$, en 12 horas para $0^{gr}250$ á $0^{gr}500$ y en 14 horas para un gramo de hierro metálico.

El fin de la operación se confirma, ensayando las reacciones sensibles del hierro. El electrodo se lava primero con agua citratada, luego con agua destilada y por fin con alcohol.

Los resultados son un tanto excesivos, debido al arrastre junto con el hierro de pequeñas cantidades de carbono, provenientes del ácido cítrico y trazas de azufre, proveniente de la reducción de los sulfatos, sobrecarga estimada en $0^{gr}0018$ para cada $0^{gr}100$ de depósito obtenido (Hollard, Fribourg).

El líquido que contiene el manganeso y la alúmina, al cual se deben agregar las aguas de lavaje, se acidula con ácido sulfúrico (4 á 5 centímetros cúbicos de ácido 66° B.) y se sumerge en él el electrodo positivo, para redisolver la cantidad de óxido de manganeso que se haya depositado. Se agregan 25 centímetros cúbicos de solución concentrada de ácido sulfuroso y amoníaco hasta neutralización y luego aún un exceso de amoníaco de 30 á 35 centímetros cúbicos.

Se electroliza el manganeso como sigue: se diluye el líquido de 250 á 300 centímetros cúbicos con agua destilada, y se dispone el electrodo en que se desea efectuar el depósito como polo positivo (es mejor tomar cilindros despulidos ó el electrodo de Hollard de platino iridado). Se opera con corriente de 0,4 á 0,5 ampere, calentando de modo de llegar gradualmente de 80 á 90° al fin de la primera media hora, temperatura esta última que es necesario mantener en el curso de la operación. La electrolisis dura 10 horas y es retardada por la presencia del sulfito de amonio. Se debe tener la precaución de mantener el baño ligeramente alcalino hasta el fin. Se lava el electrodo con dos baños de agua hirviendo ligeramente alcalina, y una vez seco se lleva al rojo, transformándose en peróxido (Mn_3O_4) los superóxidos ó bióxido de manganeso depositado. Si una parte de óxido se hubiera destacado del electrodo, será necesario separarlo por filtración del baño, calcinarlo y agregar su peso al anterior.

En fin, Hollard para dosificar la alúmina evapora los líquidos restantes con ácido sulfúrico en exceso. Evapora á seco, toma el residuo con partes iguales de ácido sulfúrico y ácido nítrico, para destruir la materia orgánica; evapora nuevamente á seco y toma con ácido clorhídrico para precipitar la alúmina con amoníaco y cloruro de amonio.

En las experiencias que consignan los autores acerca de este método, así como nuevos ensayos de Pellet y Fribourg [1], demuestran la exactitud del método Hollard y Bertiaux, pero por su extensión aconsejan aquéllos desecharlo y dosificar directamente la alúmina en la solución conteniendo hierro, manganeso y alúmina por el procedimiento Carnot.

El problema del calcio

Los resultados muy variables en los análisis de los abonos fosfatados, según los laboratorios, fué la causa de que la Asociación belga de químicos llevara á cabo en 1890 una encuesta acerca de los procedimientos á seguir, y Glasser, Pellet, Stutzer, Crispo y Claus sometieron sus métodos á la discusión; pero son ellos algunos solamente de los tantos que existen.

Después de haber detallado los procedimientos para separar el hierro, la alúmina y el ácido fosfórico, parece que la elección pudiera ser hecha, pero se presenta un temible cuarto en discordia: el calcio; que así como ha suscitado problema, tratándose de los fosfatos naturales, lo plantea igualmente para las cenizas, cuya presencia torna semejantes los casos y análogos por lo tanto los procedimientos por seguir.

Me limitaré sólo á esbozar los métodos, eliminando los detalles que no creo sean al caso y expondré algunas críticas y ventajas que podrán servir de guía, tratándose de una elección.

Pellet y Fribourg precipitan previamente la cal con oxalato de amonio, para obtener en seguida el hierro, la alúmina y el ácido fosfórico en conjunto y libre el precipitado de la cal.

Á los mismos autores se debe el método que propone precipitar previamente el ácido fosfórico por el nitromolibdato de amonio y dosificar luego la alúmina y el hierro en el líquido. Este procedimiento da buenos resultados, siempre que se verifique ensayo en blanco con el reactivo molíbdico, porque podría por sí aportar materias precipitables por el amoníaco, sobre todo cuando la substancia contiene mucho ácido fosfórico y relativamente poca alúmina, habiendo sido propuesto por numerosos autores, entre ellos Stutzer Beyer [2].

[1] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, tomo II, página 421.

[2] *Bulletin de l'Association belge des chimistes*, número 5. Febrero 20 de 1890.

Claus [1] preconiza un método basado en la precipitación previa del calcio por medio del ácido sulfúrico en presencia de alcohol. En el líquido, eliminando el exceso de alcohol, se precipitan luego con amoníaco los fosfatos de hierro y alúmina. Un método análogo propuso Glasser, pero en 1890 el doctor Th. Meyer lo combatió, porque no tenía en cuenta la magnesia, base que, como la cal, podía ir á enriquecer el precipitado de fosfatos.

Engelbrecht hizo conocer la falta de fundamento de esta refutación, si se tiene el cuidado de eliminar el exceso de amoníaco, pues sólo en presencia de éste, el precipitado de fosfato de hierro retiene la magnesia.

R. Jones introdujo algunas modificaciones en este procedimiento, pero no son fundamentales; se refieren á pequeños detalles del *modus operandi* y además que no tiene en cuenta la presencia posible del manganeso. De esta deficiencia partió una segunda modificación de Jones, Teschemacher y Smith en esta forma:

La solución alcohólica es alcalinizada por el amoníaco, destilando luego el alcohol amoniacal. Se opera la precipitación por el amoníaco y se elimina el exceso. El precipitado filtrado y lavado incompletamente es redisuelto en ácido nítrico, adicionado de fosfato de amonio y reprecipitado con ligero exceso de amoníaco. Se lava cuatro veces. Se calcina y pesa el precipitado de fosfato doble de alúmina y de hierro.

En 1893 Glasser introduce una tercera modificación en su método, debido á que, precipitando por el amoníaco, los fosfatos no tienen una composición constante. Neutraliza, pues, la solución con amoníaco, pero debe quedar ligeramente ácida. Se agrega acetato de amonio; se calienta á 70°, se filtra y lava con agua á 70°. Se redisuelve el fosfato en ácido clorhídrico y se le precipita en las mismas condiciones con adición de fosfato de soda. Si se quiere separar el fosfato de hierro, se funden los fosfatos después de pesados con el carbonato de sodio. Se trata con agua caliente que disuelve el aluminato de soda; el fosfato de hierro es redisuelto en ácido clorhídrico y precipitado.

Esta modificación viene á coincidir con un procedimiento que Crispo había propuesto en 1890 [2], con base del empleo del acetato de amonio como precipitante sin llevar á ebullición, procedimiento que Crispo modificara en 1903 por la participación que el fluor pudiera tener en los datos, debido á la formación de un fluoruro doble soluble, preconizando un método, que adoptaron las estaciones agronómicas belgas, holandesas y luxemburguesas.

He aquí el método: pesar en cápsula de platino 5 gramos de la mate-

[1] *Bulletin de l'Association belge des chimistes.* Junio 1° de 1890.

[2] *Bulletin de l'Association belge des chimistes.* Marzo 31 de 1890.

ria, hacer una masa semifluída con ácido sulfúrico, calentar dos horas, removiendo á menudo para sacar el fluor, disolver en agua regia, llevar á 500 centímetros cúbicos. Extraer 50 centímetros cúbicos, neutralizar con algunas gotas de amoníaco, agregar 50 centímetros cúbicos de cloruro de amonio semisaturado, llevar á ebullición; si el líquido se enturbiara, redisolver en ácido nítrico gota á gota. Agregar 10 centímetros cúbicos de acetato de amonio saturado, hacer hervir algunos instantes, dejar enfriar completamente para redisolver el manganeso, filtrar, lavar dos ó tres veces con cloruro de amonio al décimo en frío. Redisolver el precipitado en 2 centímetros cúbicos de ácido nítrico y eliminar el ácido fosfórico con licor nitromolíbdico. Filtrar y lavar con ácido nítrico 1 por ciento. Al filtrado agregar 50 centímetros cúbicos de cloruro de amonio semisaturado, precipitar el hierro y la alúmina por el amoníaco, disolver y reprecipitar en las mismas condiciones.

Ferdinan Jean [1] procede eliminando previamente el ácido fosfórico por el método citromagnesiano y eliminando luego el compuesto orgánico por una larga manipulación con tratamientos sucesivos de ácido nítrico, ácido sulfúrico 66° B. y mezcla de nitrato y cloruro de potasio completado con la acción del calor. Precipita luego en el líquido libre de ácido cítrico el hierro y la alúmina mediante amoníaco y cloruro de amonio.

Grandeau [2] precipita en block por el amoníaco los fosfatos de hierro, de alúmina y de cal; con un tratamiento acético disuelve el último fosfato. Se verifica si en el filtrado hay hierro y alúmina, precipitando en ese caso nuevamente por el amoníaco y retomando por el ácido acético; agregando el precipitado si lo hay al anterior. El líquido que contiene los fosfatos de hierro y aluminio en solución nítrica, se somete al tratamiento molíbdico para eliminar el ácido fosfórico y en la solución residual se precipitan con el amoníaco el hierro y la alúmina.

Lindet [3] sigue un método cuya base ha sido más de una vez encontrada en los anteriores: eliminación del ácido fosfórico por medio de la mezcla magnesiana y separación subsiguiente de las bases por los procedimientos ordinarios. La característica del método estriba en la manipulación por seguir para oxidar la materia orgánica, ya preconizada por Villier, consistente en un tratamiento nítrico en presencia de una sal de manganeso. He aquí algunos detalles: el líquido amoniacal, proveniente de la separación del ácido fosfórico por el procedimiento citromagnesiano, se satura con ácido nítrico y se adiciona de $0^{gr}5$ de sulfato ó ni-

[1] *Annales de chimie analytique*, página 67. 1895.

[2] GRANDEAU, I, página 328.

[3] *Revue de chimie analytique*, página 291. 1897.

trato de manganeso. La mezcla colocada en un balón es calentada suavemente y el ataque se produce durante la evaporación del líquido, agregando ácido nítrico cada vez que el ataque se torne lento. Cuando una adición de ácido no determine más desprendimiento gaseoso, el ácido cítrico habrá sido eliminado, y, por lo tanto, su presencia no constituirá un obstáculo para la precipitación del hierro y la alúmina por el amoníaco. El precipitado separado es redisuelto y dosado por los medios ordinarios, el hierro, el aluminio y el manganeso. El cloruro de vanadio puede ser substituído con ventaja á las sales de manganeso, pues su acción es mucho más enérgica; $0^{gr}1$ es suficiente para oxidar rápidamente 20 gramos de ácido cítrico.

Henri Lasne ha realizado un extenso estudio sobre la investigación de la alúmina en los fosfatos, estudio que ha dado lugar á controversias por parte de Gladding y von Grueber, cuyos resultados no dejaré de citar, puesto que ellos contribuirán á enriquecer el criterio en cuestion tan discutida. Según Lasne los métodos que reposan en la pesada de los sexquióxidos al estado de fosfatos pecan por la base, debido á que la composición exacta del precipitado no se conoce que, por otra parte, es muy variable. Para comprobar ésto, es que realizó prolijos estudios, tendientes á dos fines: examinar la solubilidad y la composición del precipitado [1].

« En licor acético el fosfato de alúmina es bastante soluble para arrastrar pérdidas considerables que hacen desechar este modo de precipitación ó de separación. La solubilidad disminuye en la ebullición. En licor ligeramente amoniacal en presencia de cloruro de amonio, la solubilidad es nula y la precipitación integral.

« En la ebullición durante media hora con hiposulfito de amonio se obtiene también una precipitación completa y el precipitado de una contextura igual á la alúmina obtenida por el procedimiento Chancel. La solubilidad es tan débil, que sólo con mucho esfuerzo se podría constatarla.

« La composición del precipitado varía con el método, el grado de acidez del licor y el exceso de ácido fosfórico en presencia.

« La cantidad de ácido fosfórico, unido á una misma cantidad de alúmina, es mínima en licor débilmente amoniacal, donde el fosfato neutro es en parte disociado, aun cuando el líquido contenga quince veces más ácido fosfórico que el que es necesario. En licor acético en cambio, y,

[1] *Annales de chimie analytique*, I, páginas 405 y 425 ; II, páginas 81 y 103.
Comptes-rendus de l'Académie des sciences. París, junio 1895.
GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, II, páginas 442 y siguientes. 1907.

sobre todo en la ebullición, la composición del fosfato neutro es sobrepasada aun en presencia de débil exceso de ácido fosfórico.

« Examinando la precipitación con hiposulfito de amonio, la proporción de ácido fosfórico en el precipitado no está en relación con el exceso contenido en el licor en que se forma. Si partimos de un líquido que contiene los elementos del fosfato de alúmina neutro y agregamos dosis crecientes de fosfato de amonio, la proporción de ácido fosfórico en el precipitado, desde luego inferior á la que corresponde al fosfato neutro, va creciendo muy rápidamente, hasta que el licor representa un exceso de $0^{gr}5$ de ácido fosfórico por litro, entre $0^{gr}6$ y 1 gramo. La composición queda estacionaria y corresponde exactamente al fosfato neutro, más allá de ella crece de nuevo. Se obtendrá, pues, exactamente el fosfato neutro, si se opera la precipitación en un licor conteniendo por litro $0^{gr}8$ de ácido fosfórico al estado de fosfato de amonio, pero esta condición presenta bastante elasticidad para ser fácilmente realizada.

« Cuando el líquido contiene álcalis el fosfato de alúmina arrastra al estado de fosfato una cierta proporción de esos cuerpos, formando una especie de laca.

« El precipitado debe ser calcinado quince minutos para perder enteramente su agua de combinación. »

Es después de esta serie de conclusiones que Lasne propone un método para la separación de la alúmina, cuya base es: la soda disuelve la alúmina en presencia de un exceso de ácido fosfórico y de un exceso, porque en caso contrario se formaría un aluminato de cal indescomponible por la soda. Disuelta la alúmina, todas las demás bases que habitualmente la acompañan, son totalmente precipitadas, sea al estado de fosfatos, sea al de sexquióxidos.

De este modo, según el autor, no quedan ni vestigios de alúmina en el precipitado, y para asegurarse de ello es necesario durante el lavaje tomar algunas precauciones para evitar la carbonatación de la soda.

Obtenida la solución de albúmina, una doble precipitación se impone pues sólo así se llega á un compuesto definido.

En resumen, el procedimiento es éste:

Para $1^{gr}25$ de substancia privada de sílice y débilmente ácida se procederá con 5 gramos de soda cáustica pura y 1 gramo de fosfato de soda; cantidad que será insuficiente cuando haya gran cantidad de carbonato de cal, cuerpo que hay que tenerlo muy en cuenta. Se vierte la solución de fosfato agitando y se mantendrá una hora hacia 100°, se completará á 250 centímetros cúbicos y se corregirá para tener en cuenta el volumen del precipitado, agregando 5 centímetros cúbicos de agua. Se extraerán 200 centímetros cúbicos sobre el licor filtrado, continuando la operación sobre 1 gramo. Con esta manipulación se evita el inconveniente debido á la carbonatación durante el lavaje.

Se opera entonces la precipitación con amoníaco y cloruro de amoníaco; se redisuelve en ácido clorhídrico extendido al vigésimo y en caliente. La segunda precipitación al estado de fosfato y en presencia de hiposulfito no se aparta sino en detalles del método Carnot.

Para el autor, este método numerosas veces verificado sintéticamente es riguroso y evita todas las complicaciones que produce el empleo del ácido cítrico y molíbdico.

El hecho de que Gladding en un método análogo empleara potasa en lugar de soda y el acetato de amonio en lugar del hiposulfito de amonio, dió lugar por parte de Lasne á una refutación.

La elección de la soda, según Lasne, tiene doble ventaja : es más fácil de obtener pura que la potasa y su equivalente es menor. Gladding, en cambio, no da ninguna razón en apoyo de su preferencia, además omite la adición de fosfato de soda, detalle que para Lasne es de suma importancia, porque evita posibles intromisiones de la cal.

De su estudio crítico llega á las siguientes conclusiones :

1ª Cualquiera que sea el modo de precipitación empleado, si el licor contiene soda ó potasa, el fosfato de alúmina arrastra esos álcalis al estado de fosfatos alcalinos y ésto en proporción considerable que no se puede eliminar por lavaje, debido á fenómenos de adsorción.

Determinada esa sobrecarga por el autor, la estima en un 9 por ciento en licores conteniendo 6 gramos de sales alcalinas en 250 centímetros cúbicos; de ahí que sea necesaria una reprecipitación;

2ª Toda vez que se precipita el fosfato de alúmina en licor ácido, por ligero que sea, y aun por el ácido acético, la precipitación es incompleta. Queda en solución una cantidad de alúmina que crece con la acidez y constituye una fracción importante del cuerpo por dosar. Operando en caliente, los resultados son menos erróneos sin ser exactos. Así en el procedimiento Crispo, quedan sobre 250 centímetros cúbicos de líquido más ó menos 2 miligramos de alúmina en solución;

3ª En licor muy ligeramente amoniacal la precipitación de la alúmina es integral, aun en gran presencia de fosfato de amonio;

4ª El precipitado producido por el hiposulfito de amonio es granular, fácil de lavar, al contrario de lo que sucede con los precipitados gelatinosos que proporcionan los otros métodos. La precipitación por este medio es completa después de media hora de ebullición, tiempo mucho más corto que el necesario para precipitar con el mismo reactivo la alúmina pura (Chancel). Sin embargo, el licor, quedando aún débilmente ácido, retiene en solución una traza de alúmina, pero tan débil que apenas puede reconocerse;

5ª La composición del precipitado es variable según el tenor del líquido en fosfato de amonio y según la acidez, ó mejor según el método de precipitación; á cada método corresponde, pues, en realidad, un solo

tenor en fosfato de amonio que lo conduzca al fosfato neutro. Cuanto más ácido es el líquido, tanto más rico en ácido fosfórico es el precipitado.

El estudio realizado se profundiza teniendo en cuenta la precipitación por medio del hiposulfito. Las condiciones según las cuales se debe operar para obtener un fosfato de composicion definida son las siguientes: La disolución del primer precipitado (hay que tener en cuenta que en el procedimiento Lasne la primera precipitación se ha operado integral por medio del amoníaco y es sólo en la segunda que usa el hiposulfito) en el ácido clorhídrico, que se hace muy rápidamente en frío, da un licor donde están reunidos más ó menos los elementos del fosfato neutro de alúmina, acompañados de una cantidad débil de soda, sin influencia en razón de la dilución.

Una serie de experiencias conducen á Lasne á sentar que: hasta $0^{gr}2$ de fosfato de amonio en exceso (sobre 250 centímetros cúbicos) el peso del precipitado y su tenor en ácido fosfórico crece rápidamente; entre $0^{gr}3$ y $0^{gr}5$ esas cantidades quedan sensiblemente constantes para retomar en seguida un camino creciente. Una curva representativa ostentaría entre sus dos ramas ascendentes un intervalo entre $0^{gr}25$ y $0^{gr}5$, en el cual la composición del precipitado es exactamente la del fosfato neutro.

Á pesar de todos estos estudios para conseguir el método riguroso, Lasne indica una ligera pérdida por solubilidad, pérdida que es constante si se opera siempre en igualdad de condiciones, por lo que respecta al volumen, á la composición y á la acidez del líquido. Esa pérdida es de $0^{gr}0008$ de alúmina y deberá agregarse al peso final con el mismo derecho que se descuentan las cenizas de un filtro en un precipitado. Insiste en una calcinación enérgica, puesto que aún después de una hora de calcinación la sobrecarga se estima en 2 por ciento, más ó menos.

Método usado en el presente trabajo

No podré indicar con el nombre del autor el procedimiento que fué de mi elección, pues tiene de varios y no se limita á la marcha exclusiva de ninguno. Los distintos métodos que, combinados, forman el medio de separación seguido, harto probados están para que una vez más ofrezca aquí datos comprobando su bondad.

De cada muestra se hicieron dos porciones: una destinada á la valoración del ácido fosfórico en particular; otra para la determinación total de ácido fosfórico, hierro y aluminio, y que sometida luego á las manipulaciones, más de una vez citadas en el curso de la exposición de métodos,

nos lleva á determinar por volumetría el hierro y deducir la alúmina por diferencia.

Primera muestra : Evaluación del ácido fosfórico. Método Grafteau [1].

Las bases de este procedimiento son :

1ª En una solución fosfatada encerrando :

a) Cantidad conveniente de ácido nítrico;

b) Cantidad conveniente de nitrato de amonio (solución saturada);

c) Cantidad conveniente de citrato de amonio { ácido 150 / amoníaco, c. s. / agua á un litro

d) Exceso de nitromolibdato amónico.

El ácido fosfórico se precipita al estado de fosfomolibdato de amonio;

2ª La precipitación es completa á temperaturas próximas de 70 grados centígrados;

3ª El precipitado formado en presencia de citrato es puro (Pellet);

4ª La desecación se hace sin descomposición de 105 á 110 grados centígrados.

He aquí el modo de operar : la solución exenta de sílice (no digo de ácidos orgánicos, puesto que tratándose de cenizas están ausentes), eliminada por los procedimientos ordinarios de insolubilización, esto es, repetidos tratamientos ácidos, es neutralizada con amoníaco, hasta principio de precipitado, precipitado que se redisuelve con algunas gotas de ácido nítrico. Se concentra más ó menos á 15 centímetros cúbicos, se adiciona de 10 á 15 centímetros cúbicos de citrato de amonio, 2 á 3 centímetros cúbicos de ácido nítrico concentrado, 10 á 15 centímetros cúbicos de solución saturada de nitrato de amonio y alrededor de 30 centímetros cúbicos, según la riqueza en fosfatos, de nitromolibdato de amonio preparado en el momento [2]. Se coloca el líquido á temperatura más ó menos de 70 grados centígrados [3] y se deja expuesta á ella algo más de media hora, pues no siendo ésta una reacción de iones reclama un tiempo apreciable para su consumación. Al cabo de este tiempo se ha depositado un precipitado amarillo de fosfomolibdato de amonio (si se tornara

[1] El procedimiento Grafteau no es sino una modificación del que Finkener propuso en 1878. Fué el mismo que Pellet propuso en 1887, sobre todo la adopción del citrato amónico para regularizar la composición del fosfomolibdato. (*Atti VI° Congr. intern. de chim. app.*, I, pág. 65.)

[2] El nitromolibdato se prepara agregando siempre sobre una cantidad de ácido nítrico, igual cantidad de solución saturada de molibdato de amonio (17 á 20 %). La mezcla debe hacerse en esta forma y no á la inversa, porque el ácido nítrico, siempre en exceso con relación al molibdato agregado, disuelve el ácido molíbdico que se origina.

[3] Es muy conveniente la disposición del vaso en un bañomaría, de modo que ambos niveles permanezcan á la misma altura.

blanco habría que desecharlo por formación de ácido molíbdico), que se separa á través de filtros pareados, lo más pequeño posible ó más conveniente en crisol de Gooch con pasta de papel [1].

Los lavajes se efectúan con agua nítrica al 1 por ciento ó nitrato de amonio en la misma proporción. Se debe lavar el menor número de veces y con la menor cantidad posible de líquido, seguir con un lavaje de agua pura y terminar con uno muy ligero de alcohol [2].

Desecado convenientemente de 105 á 110 grados centígrados, se pesa como fosfomolibdato y, multiplicado por el factor 0,0375, se reduce á anhidrido fosfórico. Han sido propuestos también los factores 0,0373 y 0,0367.

Segunda muestra: Efectuado la dosificación anterior y calculado el ácido fosfórico de las cenizas, se está en condiciones de deducir la cantidad equivalente de hierro para formar el fosfato.

Insolubilizada la sílice y llevadas las sales al máximum, se adiciona la solución de un exceso conocido de percloruro de hierro. Se neutraliza con amoníaco hasta principio de precipitado, que se redisuelve con algunas gotas de ácido nítrico.

Se agrega acetato de amonio y se deja reposar en frío, hasta depósito completo del precipitado, se filtra y lava con agua fría, pues el fosfato de calcio, recientemente precipitado, es soluble en el ácido acético, pero en caliente puede ser reprecipitado.

Todo el ácido fosfórico se encuentra separado así bajo la forma de fosfato de hierro; sin embargo una pequeña cantidad de hierro puede haber sido disuelta, puesto que, en general, la precipitación del acetato básico no es integral sino en caliente. Se calienta, pues, el líquido á ebullición, lo que se puede hacer impunemente, desde que todo el ácido fosfórico ha sido separado; no hay que temer ya que el calcio sea arrastrado como fosfato. Si hubiera hierro se lava con agua caliente, después de filtración.

Obtenida así la separación total del hierro, alúmina y fosfórico, se hace de ellos una solución nítrica y se opera la precipitación con cloruro de amonio y amoníaco en caliente, con todas las precauciones que al describir el método se han enumerado.

Pesada la totalidad del anhidrido y ambos óxidos, se efectúa la disolución con ácido sulfúrico diluído 1:5 en caliente; se reduce con cinc en presencia de dicho ácido; se dosa volumétricamente el hierro con per-

[1] La pasta de papel se prepara desliendo un gramo de papel de filtro en agua caliente y completando á un litro. Se debe agitar antes de usarla.

[2] Este lavaje tiene como contralor de su bondad el hecho de la invariabilidad de color; si la operación ha sido deficiente el precipitado se torna verde y hay que desecharlo por descomposición del fosfomolibdato.

manganato, y, teniendo en cuenta la cantidad de alúmina agregada, se deduce la alúmina por diferencia.

III

EVALUACIÓN DE LA ALÚMINA EN LOS VEGETALES

Historia. — Las primeras notas referentes al aluminio en el reino vegetal fueron consignadas á principios del siglo XIX por Saussure, arrojando una serie de datos, análisis casi todos ellos de cenizas de especies arborescentes, en las cuales pudo acusar cantidades ínfimas de alúmina, no alcanzando en ninguna de ellas el 1 por ciento de sus cenizas.

Estos análisis vienen á corroborar la opinión que Thénard [1] expone en 1815, de que la alúmina figura entre el residuo incombustible de las plantas. Si ella existe, opina, corresponde á menos del centésimo de las cenizas.

Esta misma escasa proporción fué el motivo por qué Boussingault y Berthier eliminaran la alúmina, como elemento sin interés, de una serie de análisis, efectuados personalmente ó en colaboración con otros químicos distinguidos. Sus declaraciones son testimonio de ello. Después de señalar Boussingault los grandes componentes minerales de las plantas agrega: « Hay otras substancias, pero en cantidades suficientemente mínimas para ser despreciadas » [2], incluyendo entre ellas la alúmina, pues refiriéndose á los vestigios de este cuerpo encontrados en gran número de cenizas, atribúyeles una presencia accidental. Sin embargo, menciona el *Lycopodium complanatum,* que contiene tartrato de alúmina, cuerpo que hace á tal vegetal apto para ser utilizado en la industria tintórea.

Berthier atribuye la ausencia de la alúmina á la insolubilidad de sus sales en aguas y á su débil afinidad con los ácidos orgánicos, así como á que sus sales solubles en los ácidos minerales son desfavorables á la vegetación.

Malaguti y Durocher, en sus numerosos trabajos de análisis vegetal [3], llegan á sentar que la alúmina, entre otros cuerpos que ordinariamente se encuentran en muy débil proporción, no parecen jugar un papel tan importante en la vida de las plantas, como aquellos señalados por sus

[1] THÉNARD, *Traité de chimie élémentaire théorique et pratique,* volumen III, página 29.

[2] BOUSSINGAULT, *Économie rurale,* tomo I, página 86.

[3] *Annales de chimie et de physique,* tomo XLIV, página 257. 1858.

grandes proporciones; pero no le atribuyen ya una presencia accidental; los datos de sus análisis la revelan de modo tan constante, que no quedan dudas de la presencia de éste, como de otros apreciados en vestigios en el tejido vegetal. Atribuyen á la mayor parte de las especies 2 á 4 por ciento de alúmina en sus cenizas; otras alcanzan á un 6 y 8 por ciento; la *Euphorbia helioscopa* y el *Junius conglomeratus* suben á 9 por ciento, y la *Calluma vulgaris* llega á 13 por ciento.

Á estas opiniones, siempre desfavorables en lo que se refiere á la influencia de las sales de aluminio en la vida de las plantas, suceden las de Gasparin (1872) formuladas en el mismo sentido, y repetiré con él: « Si el hierro entra evidentemente en la nutrición de las plantas, no sucede lo mismo con la alúmina, la cual no puede ser considerada como un alimento para los vegetales » [1].

Deherain en su artículo *Cenizas* [2], si bien concede al hierro y al manganeso una presencia evidente en las plantas, en cambio la encuentra dudosa en el caso de la alúmina; y tratando más tarde de la asimilación de las substancias minerales por el organismo vegetal, no hace alusión alguna á la fijación de la alúmina.

Müntz y Girard [3] en su libro *Les engrais* dicen: « Se encuentra ordinariamente pequeña proporción de alúmina en las cenizas vegetales, pero ella parece accidental y no indispensable. »

Con el título *Sur la présence de l'alumine dans les plantes et sur sa répartition* [4], Berthelot y André han publicado una serie de experiencias efectuadas con determinadas especies, llegando á la conclusión de que la alúmina existe en proporciones sensibles en las cenizas de las plantas anuales provistas de raíces profundas y abundantes. Pero es detenida casi totalmente después de su absorción ó de su fijación por las raíces. Llega á las hojas en dosis mínima y aun en el caso de un árbol tal como el tilo en dosis infinitamente pequeña.

Thénard dice: « Del punto de vista agrícola, la alúmina no tiene sino un papel físico en los terrenos, á los cuales torna más ó menos compactos (arcillas), pero en cuanto se refiere á la nutrición de las plantas, encontrándose en pequeña cantidad, cuando no ausente en el organismo, hace suponer que no se trata de un elemento muy útil. » « Desde luego, las plantas en que he encontrado vestigios de alúmina, dice, lejos de tener el aspecto de aquellas á cuya familia pertenecen, se alejan de él. Si la

[1] Gasparin, *Traité de la détermination des terres arables dans le laboratoire*, página 105. París, 1872.

[2] *Dictionnaire Wurtz*, tomo II, página 785.

[3] Müntz y Girard, *Les engrais*, volumen I, página 38.

[4] Berthelot, *Chimie végétale et agricole*, volumen III, página 60, 1899, y *Annales de chimie et de pharmacie*, tomo V, página 429, 1895.

alúmina desempeñara un papel importante, debería suceder lo contrario » [1].

Fresenius en un capítulo dedicado á las cenizas vegetales ha modificado un tanto su exposición de unos años á esta parte, en lo que se refiere á la alúmina. En la sexta edición francesa de su obra [2] no cita el aluminio entre los componentes de los vegetales; y tratando de los métodos, no se preocupa de su presencia; sin embargo, para los casos en que por excepción se pueda encontrar, indica la marcha por seguir. En la octava edición francesa de la citada obra [3] dice, después de citar los principales componentes: « Además se encuentra frecuentemente litio, rubidio, estroncio, bario, cobre, fluor, á veces alúmina (en cantidad bastante considerable en las cenizas de los licopodios) », y cita también aquí un procedimiento por seguir en caso de que la alúmina esté presente.

Á partir de 1880 se puede citar una serie de autores, que si bien no estudian en especial las sales de aluminio en las plantas, se ocupan de ellas accidentalmente, cuando no las omiten por completo, en trabajos que por su índole bien podrían considerarlas.

Encuentro de interés exponerlas aquí, valiéndome de los datos que han acumulado Pellet y Fribourg en su trabajo *L'alumine dans les plantes* [4], para hacer más palpable la evolución que ha sufrido el concepto de las sales de alúmina, relacionadas con la fisiología vegetal.

Lugini [5] opina que son elementos accidentales en las plantas, no necesarios á su vegetación. Dumington [6] atribuye á la alúmina, entre otros óxidos, un papel también accidental, desde que los supone presentes por sólo la adherencia del polvo al organismo. Lestini [7] encuentra que muchas substancias contenidas en las cenizas de las plantas no son consideradas como útiles para su desenvolvimiento, sobre todo el aluminio, el fluor y el litio.

Según él, ningún elemento cuyo peso atómico no alcance á 56, no puede entrar en la composición de las materias minerales del organismo (el magnesio es excepción).

Ricciardi [8], basándose en sus análisis, afirma que la alúmina en las

[1] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, tomo II, página 330.

[2] FRESENIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, 6ª edición francesa, página 1113.

[3] FRESENIUS, *Analyse chimique quantitative*, 8ª edición francesa, volumen II, página 456.

[4] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, volumen VII, página 331. 1907.

[5] *Jahresbericht Ch.*, página 940, 1878.

[6] *J. An. Ch. S.*, página 24, 1886.

[7] *Gaz. chim. ital.*, página 107, 1885.

[8] *Gaz. chim. ital.* página 151, 1889.

plantas no depende de la cantidad de este elemento en el terreno y que generalmente es más abundante en las cenizas de los troncos y ramas, menor en las envolturas de las semillas y menor aún en las hojas.

En este mismo sentido, es decir, atribuyéndole escaso ó ningún valor, presencia accidental ó constante, pero ínfima, á las sales de aluminio en la vida de las plantas, es que se manifiestan Warden, Thomas Mason, Maiden y Smith, Lawall, Percival, Coupin, Snyder y tantos otros.

Iguales conclusiones alcanzan una serie de trabajos realizados por muchos autores en las plantas azucareras (remolacha, caña de azúcar); la alúmina no abandona aún el papel que le han hecho desempeñar para las demás especies los antiguos.

Pero, después de un siglo de continua investigación, los conceptos cambian. Bertrand ha izado la bandera, proclamando el triunfo de los pequeños; y al lado del manganeso, del boro, del cinc, ensaya el aluminio Jamano en el Japón, inducido á ello por la riqueza en alúmina de ciertos vegetales exóticos, sobre todo la *Orites excelsea* (más de 50 por ciento), publicando ya en 1907 en el *Bull. of Agr. College of Tokio* las memorias de numerosas experiencias realizadas; también en el extremo oriente, Lœw y sus discípulos; Stocklasa en Bohemia; el mismo Bertrand, en colaboración con Agulhon en épocas recientes, inician una era nueva, en la cual la alúmina reivindicará sus derechos como elemento importante en la fisiología vegetal. Y tenemos en las plantas el caso de antiguo conocido en el reino animal: substancias tóxicas, venenos violentos, obrando como estimulantes y hasta como remedios del organismo. El cobre, el manganeso, el aluminio, el cinc, el yodo, son tóxicos violentos de las plantas, pero en cantidades infinitesimales, se conocen, si no el mecanismo de su acción, sus efectos; atribuyéndosele ya papel dinamogénico, ya destructores de toxina, ya obstáculos de secreciones del vegetal que han de envenenar los terrenos, ya siempre estimulantes.

De las cenizas vegetales

El procedimiento de la destilación en vasos cerrados no dió sino resultados variables y complejos, tratando de arrancar el secreto de la composición que encerraban los cuerpos organizados. Pero cuando Lavoisier substituyó este procedimiento por el de la combustión, se abrieron nuevos horizontes y el problema de la composición mineral de los seres organizados se constituyó en inagotable fuente de estudios é investigaciones.

Después que la química agrícola ha demostrado que para el desenvol-

vimiento de cada especie vegetal son indispensables ciertos minerales, se ha sentido la necesidad de conocer cuáles son esas substancias que contribuyen al crecimiento de la planta, partiendo, para llegar á esta conconclusión, de que el residuo incombustible está constituído por los elementos minerales, que, en una forma ó en otra, contribuyeron á la fisiología del organismo.

Tenemos, pues, en las cenizas vegetales la condensación, diré así, del esqueleto mineral que sostuviera al organismo; pero aunque ellas no representen de modo completo la suma de principios inorgánicos encerrados en el vegetal, el estado actual de la ciencia no nos da un procedimiento mejor que pueda ser aplicado á todas las especies vegetales y que conduzca más fácilmente á los fines del análisis, proporcionando importantes servicios á la agricultura, si bien no satisface todas las exigencias de la fisiología.

Revistando la serie de trabajos y opiniones que referente á la albúmina han dado á luz los experimentadores, se encuentra á menudo esta manifestación que bien podremos calcarla del texto de la de Joulie: « En el curso de mis numerosos análisis de plantas me he ocupado raramente de la alúmina, por creer que su presencia es accidental y muy á menudo debida á los polvos terrosos que quedan adheridos á las hojas, al tallo y sobre todo á las raíces. »

Ante declaraciones como éstas, se siente la necesidad de salvar un inconveniente que podría conducirnos á graves errores, desde que, sobre todo en nuestro caso, tratamos un elemento que ha permanecido en tela de juicio durante tantos años, máxime cuando el polvo que ensucia las partes del vegetal y más aún la tierra arcillosa, que rellena los huecos más recónditos de las raíces, llevan en su composición la alúmina que debiéramos atribuir en su totalidad á la constitución de la planta que analizamos.

De ahí que no podamos considerar como cenizas puras las obtenidas ordinariamente, las cenizas brutas, que encierran, á la vez que arena, carbón y ácido carbónico. Estas últimas impurezas no influirían á los fines del análisis, del mismo modo que las arenas, pues uno y otro son relativamente fáciles de eliminar y no modificarían tan profundamente la composición del vegetal, como la arena aportando cuerpos nuevos.

Para salvar el inconveniente que ofrece la presencia de la arena que redunda en una modificación de fondo, es que, en los análisis que ofrezco, he preparado las muestras de modo tal, que no pueda atribuir á agentes exteriores lo que en realidad se ha encontrado formando parte de la planta, elemento absorbido durante la vegetación y para las necesidades inmediatas del vegetal.

Las especies analizadas son en su mayoría plantas arborescentes, especies argentinas de las que he considerado sólo el tronco, parte del ve-

getal donde se supone encuéntrase el término medio de la proporción de alúmina [1].

Esos troncos fueron previamente descortezados, desde que en superficies tan rugosas, tan resquebrajadas, tan llenas á menudo de plantas parásitas, no se hubiera podido eliminar una causa de error por limpieza que hubiera resultado, á pesar de rigurosa, siempre imperfecta.

En cuanto á las plantas herbáceas, sus partes verdes fueron prolijamente lavadas y sus raíces no sólo lavadas, sino sometidas á un ligero raspaje, no haciendo al caso desestimar una parte, por cuanto, en estos ensayos, mi ánimo no era determinar la totalidad de cenizas de la planta, sino el porcentaje de alúmina en esas cenizas.

Pasando ahora al carbón, otra de las impurezas de las cenizas brutas, nos encontramos con que es difícil obtener de la materia vegetal cenizas exentas de carbón, por calcinación suficientemente moderada, para no provocar pérdida de sales volátiles. Nos movemos, pues, en un brete; dos causas de error nos asedian : ó bien las cenizas quedan carbonosas ó bien ellas no son expresión fiel de la totalidad de materias minerales contenidas en la planta.

Tratando en lo posible de conciliarme con ambas, procedí del siguiente modo : una vez transformada la madera en trozos de carbón más ó menos pequeños, fueron calcinados á la mufla á temperaturas del rojo sombra. Forzosamente obtenía un residuo en todos los tonos del gris según los casos ; eran éstas las cenizas brutas impurificadas por el carbón. Sobre una porción de estas cenizas se determina la cantidad total de materias minerales, extrayendo por un ataque con agua caliente los cloruros. La solución separada se evapora á sequedad hasta constancia de peso. El residuo insoluble de las cenizas se calcina impunemente al rojo vivo. Adicionando ambas porciones tenemos la cantidad de cenizas reales; es decir, la totalidad de elementos minerales contenidos en las cenizas brutas. Por el cálculo, se refiere al peso de la planta seca y se halla el porcentaje de alúmina dosada con referencia á las cenizas reales [2]; sobre ellas es que están calculados los datos de mis análisis.

[1] Distintos autores han hablado de la ubicación de las sales de alúmina en las distintas partes de la planta : la alúmina es detenida casi totalmente después de su absorción ó de su fijación por las raíces. No llega á las hojas sino en dosis mínimas (Berthelot y André). La alúmina es más abundante en las cenizas de los troncos y de las ramas, menos en las vainas y semillas y aun en más escasa proporción en las hojas (M. L. Ricciardi). Existe el aluminio en cantidad considerable en las hojas del Symplocos (25 %) constituyendo concreciones en el parénquima en empalizada (Euler).

[2] Este procedimiento es calcado sobre el seguido por Agulhon. Tesis. París, 1910.

Alúmina dosificada en una serie de especies argentinas

Ofrezco aquí las dosificaciones de alúmina calculada con relación á las cenizas y con relación á la materia seca. En ningún caso me he limitado á la desecación en el aire, forma en que acostumbran calcular algunos autores, pues considero que hay cierta elasticidad en el dato. He procedido siempre con la materia desecada en la estufa de 100 á 105°.

Para cerciorarme una vez más de la bondad del método por seguir y estando ya sobre el campo de exploración, he tomado al azar dos muestras: quebracho blanco *(Aspidosperma quebracho* Schl.) y cardo de Castilla *(Cynara cardunculus)*. En uno y en otro caso dosifiqué la alúmina contenida en las cenizas brutas y sobre nueva muestra repetí para cada uno de ellos un segundo dosaje, previa adición de cantidad conocida de alúmina, obteniendo los resultados siguientes:

Quebracho blanco

	Gramos
Alúmina por ciento de ceniza bruta.....	1,038
— adicionada.....	0,056
— dosificada con la adición en 2 gramos.....	0,0768
— deducida por ciento de ceniza bruta.....	0,040

Cardo de Castilla

Alúmina por ciento de ceniza bruta.....	0,356
— adicionada.....	0,093
— dosificada con la adición en 2 gramos.....	9,1001
— deducida por ciento de ceniza bruta.....	0,355

Los resultados, más ó menos concordantes en ambos casos, revelan el empleo de un método, si no exacto, bastante aproximado.

Especies	Cenizas % de materia seca	Al_2O_3 % de cenizas	Al_2O_3 % de materia seca
Planta entera :			
Alfalfa *(Medicago sativa)*	7.964	1.356	0.1086
Cicuta *(Conium maculatum)*	5.630	12.630	0.7182
Cardo de Castilla *(Cynara cardunculus)*	5.070	0.356	0.0184
Paletaria *(Capsela bursa pastoris)*	13.060	0.230	0.0432
Lino *(Linum usitatissimum)*	4.386	2.357	0.1045
Trigo *(Triticum sativum)*	2.250	0.193	0.0044
Garbanzo *(Cicer aretinium)*	3.642	0.156	0.0057
Centeno *(Secale cereale)*	2.560	0.649	0.0170
Avena *(Avena Sativa* L.)	3.850	0.103	0.0040
Maíz *(Zea mays)*	11.593	1.964	0.2284
Liquen *(Ramolina gemensis)*	9.630	5.643	0.5491
Madera :			
Sacha-pera *(Acanthosyris falcata* Griseb).	1.364	0.610	0.0086
Urundel *(Astronium urundeuva* Fr. Allemao)	2.758	0.285	0.0081
Algarrobo *(Prosopis nigra* Hieron.)	3.678	1.020	0.0380
Saja-pera	2.779	0.889	0.0198
Cilguerillo	0.573	0.055	0.0004
Escajante	6.166	0.983	0.0607
Quebracho blanco *(Aspidosperma quebracho* Schl)	3.782	1.038	0.0395
Tipa colorada *(Pterogyne nitens* Tul.)	3.564	2.126	0.0763
Virarú *(Ruprechtia polystachya* Griseb.)	4.231	0.278	0.0121
Lapacho *(Tecoma ipé* Mart.)	0.579	0.654	0.0041
Tarco *(Weinmannia organensis* Gard.)	3.768	1.454	0.0553
Garabato *(Acacia furcata* Gill.)	3.106	0.289	0.0093
Tipa amarilla *(Cascaronia astragalina* Griseb.)	2.560	2.609	0.0675
Chañar *(Gourlica decorticans* Gill.)	3.673	1.835	0.0677
Arca *(Arca visco « Lorent. »* Griseb.)	5.049	0.962	0.0487
Cedro *(Cedrela fissilis* Vell.)	2.764	0.081	0.0022
Lapacho blanco *(Tecoma lapacho* K. Sch.)	1.424	4.190	0.0686
Quina *(Myroxylon toluiferum* L.)	4.105	0.084	0.0034
Palo blanco *(Calycophyllum spruceamum* Benth.)	1.267	1.200	0.0153
Mato *(Eugenia pungens* Berg.)	0.852	0.034	0.0004
Duraznillo *(Ruprechtia fagifolia* Meissn.)	4.065	2.138	0.1010
Tala *(Celtis Tala* Gill.)	6.526	0.097	0.0063
Coronilla *(Scutia buxifolia* Reissck.)	4.677	3.904	0.1873
Cebil colorado *(Piptodemia macrocarpa* Bth.)	1.937	0.039	0.0008
Quillay *(Sapindus saponaria* L.)	15.424	0.520	0.0802
Quebracho colorado *(Schinopsis Lorentzii* Griseb.)	1.178	1.679	0.0203
Palo amarillo *(Terminalia triflora* Griseb.)	5.634	0.292	0.0166
Mora *(Chlorophora tinctoria* L.)	1.577	2.054	0.0329
Eucaliptus *(Eucaliptus globulus)*	0.296	0.853	0.0066
Nogal *(Juglans regia* L.)	5.320	0.496	0.0270
Ciruelo *(Prunus doméstica)*	1.375	1.032	0.0144
Vid *(Vitis vinifera)*	4.564	0.994	0.0553

Nombre de la planta	Publicación
Abedul	Jahresb. Chem., 1853, p. 562.
» blanco (madera seca á 100°)	Arch. Pharm., 2ª serie, III, p. 14, 1862.
» blanco (hojas)	Arch. Pharm., 2ª serie, III, p. 14, 1862.
Arce (hojas, cultura en suelo)	Landw. Vers.-Stat., XXIX, 1883, p. 241.
» (hojas, cultura en agua)	Landw. Vers.-Stat., XXIX, 1883, p. 241.
Acebo	Jahresb. Chem., 1855, p. 724.
Arzolla	Journ. Amer. Chem. Soc., 1880, p. 24.
» *(Kanthium spinosum)*	Arch. Pharm., 3ª serie, X, 1887, p. 297.
Altramuz	Gaz. Chim. It., XIX, 1889, p. 151.
»	Compt.-rend. Acad. Sc., 1895, p. 289.
Alfalfa (vegetación anormal)	Compt.-rend. Acad. Sc., 1895, CXX, p. 288.
Acedera	Journ. Amer. Chem. Soc., 1886, p. 24.
Adormidera (hojas)	Chem. News, XXXIX, 1879, p. 27.
Álamo	—
Arroz (Japón)	Traité de König, p. 563.
Achiote *(Bixa Orellana)*, semillas secas al aire	Vierteljahresb. prakt. Chem., XVII, 1868, p. 438.
»	Food. Adulteration, p. 617.
Azafrán *(S. officinale)*	Journ. Amer. Chem. Soc., II, 1880, p. 24.
Azúcar de caña	Compt.-rend. Acad. Sc., Paris, XXVIII, 1849, p. 613.
» » de Demerara	Analyst, III, 1878, p. 243.
Ajenjo *(Artemisia absinthium)*	Anorganishe Chemie, II, p. 608.
(Agrostis alba)	Jahresb. Ch., 1857, p. 530.
Alga	Anorganische Chemie, II, p. 608.
» *(Posidonia oceánica)*	Gaz. Chim. It., IV, 1874, p. 182.
» común	Jahresb. Chem., 1862, p. 561.
» marina	Berlin Acad. Ber., 1847.
» de los vidrieros *(Zostera marina)*	Anorganische Chemie, II, p. 608.
Almendras dulces *(Amygdalus communis)*	Traité de König.
Huesos de » »	Gaz. Chim. It., XIX, 1889, p. 150.
Semilla de » »	Gaz. Chim. It., XIX, 1889, p. 150.
Arandano (bayas)	Repert. Analyt. Chim., 1883, p. 182.
Anis estrellado	Amer. Journ. Pharm., LVII, 1885, p. 426.
Aralia (rizomas)	Amer. Journ. Pharm., 1898.

EN LAS ESPECIES VEGETALES EN GENERAL

Autor	Cenizas %	Al_2O_3 %	Observaciones
J. Wolff	1.20	3.14	
Wittsteing G. C.	0.864	0.663	
»	3.958	0.287	
Councler	—	2.23	El autor indica que hay 35.98 de sílice y carbón en las cenizas. Habiendo arena, ella ha podido llevar alúmina y aumentar igualmente el porcentaje de sílice en las cenizas del individuo desarrollado en el suelo.
»	—	0.00	
Reithner	4.30	0.66	
Dunnington	—	—	Presencia de alúmina venida del suelo.
Godeffroy R.	—	Trazas	
Ricciardi L.	—	0.042	
Berthelot y André	—	0.037	
»	11.40-12.10	4.19	Tan grande absorción de alúmina y así igualmente la han observado en la sílice en este ensayo, la explican por ser la tierra que se usó para el cultivo pobre en potasa y en cal.
Dunnington	—	—	Presencia de alúmina proveniente del suelo.
Warden C. J. H.	—	0.970	
Demarçay	—	Trazas	
Kellner y Wagooka	—	—	Indica el óxido de hierro, mas no la alúmina.
Ebert A. E.	51.476	0.808	
Hassall J.	4.80	0.20	En el dato de alúmina están englobadas trazas de hierro.
Dunnington	1.41	1.26	Alúmina debida á la tierra adherente.
Payen	0.16	—	Indica presencia de alúmina sin dato y además 0.12 de cenizas insolubles, siendo las indicadas solubles.
Wallace	—	0.65	La alúmina y el hierro pueden provenir únicamente sea de la cal empleada para la depuración de los jugos, sea de los aparatos.
Gmelin	—	1.50	
—	2.60	1.17	
Gmelin	—	0.37	No indica la especie.
—	—	Trazas	
K. Petter	23.15	0.225	
Mitscherlich	1.23	0.42	
Gmelin	—	0.27	
Colby	—	0.78	Indicados sin separación el óxido de hierro y la alúmina.
L. Ricciardi	—	0.695	
»	—	0.138	
R. Kayser	—	0.005	Calculada sobre la materia seca.
Sechlegel C. E.	—	—	Presencia de alúmina sin dosificación indicada.
Munröe W. R.	2.22	—	Indica la exist. de fosfato de alúmina sin expresar dato.

Nombre de la planta	Publicación
Árbol del pan *(Ceratonia Siliqua* v. de Bari), pulpa	Gaz. Chim. Ital., XIX, 1889.
Árbol del pan (*Ceratonia Siliqua* v. de Bari), semillas	» »
Árbol del pan *(Ceratonia Siliqua* v. de Catania), pulpa	» »
Árbol del pan *(Ceratonia Siliqua* v. de Catania), semillas	» »
Avena	Journ. Roy. Agr. Soc. England, XI, p. 93.
Banana	Traité de König, p. 851.
Bananero (savia)	Bull. Soc. Chim., 1896, p. 927.
Baobab (fibras)	Jahresb. Chem., 1890, p. 2877.
Barba de viejo *(Usnea barbata)*	Arch. Pharm., 2ª serie, III, p. 14, 1862.
Belladona	Chem. Centralbl., 1856, p. 846.
Boletus edulis	Arch. Pharm., 3ª serie, XXVII, 1889, p. 193.
Botón de oro	Jahresb. Agr. Chem., 1891, p. 244.
Brezo	Anorganische Chemie, II, p. 608.
»	Jahresb. Chem., 1855, p. 722.
»	Aschen Analysen, II, p. 128.
Bryone blanca	Pelouze et Fremy.
»	Amer. Journ. Pharm., LIX, 1887, p. 68.
Berro (de tierra)	Chem. News, LXXIX, 1889, p. 122.
Café (raíces de planta joven)	Arch. Pharm., 3ª serie, 1872, p. 482.
» (raíces de planta antigua)	» » »
» (hojas)	» » »
» (pulpa)	» » »
» (semillas)	» » »
Campeche	Pelouze et Fremy.
Canela	Jahresb. Chem., 1862, p. 514.
Cáñamo	Journ. Agric., 1876.
»	Pelouze et Fremy.
Cardo	Journ. Amer. Chem. Soc., 1880, p. 24.
Carpe	—
Cerezas	Traité de König.
Cicuta	Amer. Journ. Pharm., 1897, p. 90-97.
»	Amer. Journ. Pharm., 1891, p. 328.
Cólchico	Pharm. Centralbl., 1855, p. 834.
» (*Colchicum autumnale* L.), flor	Encicl. di Chim. Guareschi, X, p. 477.
» (*Colchicum autumnale* L.), anteras	Encicl. di Chim. Guareschi, X, p. 477.
» »	» »
Corydale bulbosa	Anorganische Chimie, II, p. 608.
Cornezuelo *(Secale cornutum* del *B. secalinus)*	Chem. Centralbl., 1857, p. 705.
» *(Secale cornutum* del *Secale cereale)*	Chem. Centralbl., 1857, p. 705.
» *(Secale cornutum* del *Secale cereale)*	Jahresb. Chem. Will, 1869, p. 796.
» *(Secale cornutum* del *Secale cereale)*	Pharm. Centralbl., 1855, p. 811.
Correhuela	Compt. rend, Acad. Sc., 1895, p. 288.
Castaño de India (madera)	—

Autor	Cenizas %	Al_2O_3 %	Observaciones
Ricciardi	—	0.503	
»	—	0.062	
»	—	0.607	
»	—	0.064	
Herapath	3.06	0.07	Marchand y Juritz, analizando avena, no citan Al_2O_3.
Corenwinder	—	—	No hay alúmina, pero expresan el dato 0.36 de Fe_2O_3.
A. Hébert	17.47	0.14	
W. Herzberg	—	—	No hay alúmina.
G. C. Wittstein	1.426	1.653	
Muck	12.50	0.01	
K. Fritsch	9.20	0.02	Hay un dato 7.20 de cenizas puras.
G. Ruge	14.35	0.33	
Gmelin	—	2.30	
Wittstein	2.876-3.324	0.844-0.513	
Wolff E.	2.08	0.33	La alúmina puede variar entre 0 á 2.3 %.
Brandes y Fernhabu	—	0.50	Esta alúm. está al estado de fosfato de alúm. y magnesia.
C. F. Heller	—	—	Indica presencia de alúmina, pero sin dosificación.
Vardley H. B.	4.19	1.53	
Ludwig H.	—	7.85	
»	—	1.59	
»	—	9.11	
»	—	Trazas	
»	—	—	Para las semillas está entre trazas y 2,78, según suelos.
Chevreul	—	—	Indica solamente la presencia de alúmina.
Schäzler M.	5.12	0.55	
Bobierre	—	0.35	Las cenizas son determinadas en el cáñamo después de enfriamiento.
Kaner	—	—	
Dumington	—	0.37	
Demarçay	—	—	Presencia de alúmina proveniente del suelo.
W. Keim	—	Trazas	
Bastin y Trimble	—	0.81	
R. Glenh.	1.42	—	Alúmina constatada, pero no dosificada.
Reithner	6	20	
»	4.05	0.27	
»	4.05	0.3	
»	4.15	Trazas	
Gmelin	—	3.88	
Ramdohr	3.62	1.09	
»	2.91	0.33	
Hermann J. C.	—	0.585	
Thielau	3.33	0.29	
Berthelot y André	—	3.88	
—	—	0.23	

Nombre de la planta	Publicación
Castaño de India (corteza)	Compt.-rend. Acad. Sc., 1895, p. 288.
» » (hojas de primavera)	—
» » (hojas de otoño)	—
» (*Fagus castanea* L., *Castanea vulgaris* Lam., *Castanea vesca* Wild., *Castanea sativa* Mill.)	Guareschi-Enc. di Chim., X, p. 519.
Clavel (*Dianthus caryophyllus*), raíces	Journ. prakt. Chem., XVIII, 1878, I, p. 204-207.
» » tallos	» »
» » hojas	» »
» » flores	» »
Cebada	Journ. Chem. Soc. London, LI, 1887, p. 748-750.
» (paja)	Pelouze et Frémy.
Cola de caballo (*Equisetum maximum*)	Chem. News, XXX, 1874, p. 137.
» (*Equisetum telmateja de Pisa*)	Staz. Sper. Agr. Ital., XIV, 1888, p. 355.
Ciruelo (*Prunus cerasus*), 21 de mayo	Ztschr. An. Chem., XXX, 1891, p. 401.
» 28 de mayo	» »
» 19 junio, fruto mad.	» »
(*Prunus domestica*)	Pharm. Centralbl., 1854, p. 452.
Centeno	Jahresb. Chem., 1850, p. 666.
» (semillas y paja)	Dictionnaire de Würtz, II, p. 791.
Cannabis sativa L.	Guareschi-Enc. di Chim., X, p. 499.
Cardamomo (*Elettaria cardamomum* Mat.) *Cardamomum amomum* (semilla é involucro)	Guareschi-Enc. di Chim., X, p. 485 — Chem. News, 1899, LXXIX, p. 122 — Z. für Unt. d. Nahr., 1899, II, p. 949.
Calafate (*Berberis buxifolia, B. mycrophylla* Forst)	An. Soc. Cientif. Arg., VII, p. 97.
Caya (*Acaya o Iba metara, Spondias venulosa* Mart., *S. Myrobalanus Vellos*), goma	An. Dep. Nac. Hig., I, p. 532, B. A.
Cepa-caballo (*Xanthium spinosum* L.)	Arch. f. Pharm. Bd., 10, p. 297.
» » planta seca.	Arch. f. Pharm. Bd., 10, p. 297.
Cacao	Traité de König, p. 1027.
»	Amer. Journ. Pharm., 1887, p. 277-278.
»	Traité de König, p. 1027.
»	—
Dafne morillón	Pelouze et Frémy.
Diente de león (raíces de Taraxacum)	Amer. Journ. Pharm., LXIX, 1897, p. 543.
» (*Leontodon Taraxacum*)	Pharm. Centralbl., 1855, p. 820.
Espinillo (R. A.), Espinillo (Chile), Acacia. Cavenia Hook y Arn. (madera)	An. Dep. Nac. Hig. (B. A.), I, p. 659.
Encina	Ann. Chem. u. Pharm., LXXXII, 1852, p. 111.
»	—
» dulce (*Orites excelsa*)	Chem. News, 88, 1903, p. 135.

Autor	Cenizas %	Al_2O_3 %	Observaciones
Berthelot y André	—	0.18	
—	—	0.41	
—	—	0.51	
E. Dietrich	3.02	1.15	
Andreasch R.	5.64	2.56	
»	5.26	Trazas	
»	4.44	0	
»	5.59	0	
Joshida H.	1.090	0.140	
Sprengel	—	2.78	
Church A. H.	20.02	—	No hay alúmina, pero mucha sílice sin embargo.
Mariani G.	0. -	0.963	Alúmina determinada sin ácido carbónico.
Keim W.	2.55	0.516	
»	0.80	0.646	
»	0.81	0.739	
Tod W.	0.407	0.003	Cenizas determinadas sobre la substancia fresca.
Way H. y Ogston G. H.	1.90	0.50	
—	—	—	El hierro ha sido dosificado, pero la alúmina no se menciona.
Sestini	1.58	1.76	El dato es del óxido de hierro, incluyendo trazas de alúmina, en la ceniza despojada del CO_2
H. B. Iardley	—	1.53	Según análisis de Laube y Aldendorff, Arnst y Hart y Niederstadt, las semillas dan 8.91 % y el involucro 13.07.
P. N. Arata	2.545	—	Cita entre los componentes la alúmina, pero sin indicar dato.
T. Peckol	20.45	1.950	Las cenizas están determinadas sobre mil.
Ivon	11.654	0.422	
Godeffroy	20.5-24	vestigios	
Bitshoubeck	—	0.15	
P. S. Clarkson	9.07	—	Alúmina presente, pero no dosificada.
Petermann	—	—	Indica que hay 8-10 % de óxido de hierro, sin alúmina.
Wanklyn.	—	—	Sin dar dato indica la presencia de alúmina.
Chevreul	—	—	Sin dar dato indica la presencia de alúmina.
Sayre L. E.	11.13	18.07	
Winternitz	8.88	0.402	Dato sobre la planta sin raíces, secada á baja temperatura.
Siewert	5.71	—	Hierro dosado, alúmina sin cita.
Aderholt	—	—	No hay alúmina en las cenizas.
Demarçay	—	Trazas	
H. G. Smith	—	79.61	Tal porcentaje se ha encontrado en un depósito recogido sobre el árbol constituído por succinato de alúmina, que el autor considera como producto de eliminación.
—	—	—	

Nombre de la planta	Publicación
Eucaliptus	Journ. Chem. Soc. London, XXXVII, 1880, p. 146.
Euforbio *(Euphorbia amygdoloides)*	Jahresb. Agr. Chem., LXXVI, 1875, p. 139.
Endrino *(Prunus spinosa)*	Jahresb. Chem., 1856, p. 691.
Estelaria *(Arenaria media)*	Anorganische Chemie, II, p. 608.
» *(Arenaria rubra)*	» »
» *(Arenaria media)*	Arch. Pharm., LXXXVIII, 1856, p. 137.
» *(Arenaria rubra)*	» »
Fresas	Repert. Analyt. Chem., 1883, p. 289.
Guaraná *(Paulinia sorbilis* Mart.) sem. sin casc	An. Dep. Nac. Hig. (B. A.), I.
Guaraná *(Paulinia sorbilis)* pasta	» »
Grama	—
Gastrolobium bilobum	Vierteljahresber. prakt. Chem., XV, 1895, p. 338.
Genciana	Bot. Centralbl., 1889, p. 97-129.
Granado (corteza de la raíz)	Jahresb. Agr. Chem., 1860-1861, p. 59.
Grosella (fruto y jugo)	Jahresb. Agr. Chem., 1883, p. 349.
Girasol (semillas)	Jahresb. Agr. Chem., 1875, LXXVI, p. 132-138.
» (planta entera)	» »
Guisante (de Frankenfelde)	Jahresb. Chem., 1849, p. 667.
»	Traité de König, p. 575.
Gluten	Analyst, XIII, 1888, p. 5
Harina	Analyst, IV, 1879, p. 126-133.
»	Foods : Composition and Analysis, 1888, p. 177.
» (de las mejores marcas)	Analyst, IV, 1879, p. 1.
» (vienesa)	Analyst, XIII, 1888, p. 5.
Higuera (de India)	Amer. Journ. Pharm., LVI, 1884, p. 3.
» (de Bari)	Gaz Chim. It., XIX, 1889, p. 150.
» (de Catania)	» »
Higos	Traité de König, p. 850.
»	Jahresb. Agr. Chem., 1865, p. 108.
Heno	Staz. Sper. Agr. Ital., XXXIV, 1901, p. 338.
» griego *(Trigonella foenum graecum)*	Guareschi-Enc. di Chim., Supl., 1899-1900, p. 382.
Helecho *(Psilotum triquetrum)*	Chem. News., XXX, 1874, 137.
» Tree. Fern. New. Zeland	Proc. Royal Soc. London, XLIV, 1888, p. 121.
» macho	Jahresb, Agr. Chem., 1860-1861, p. 59.
» macho	Ann. Chem. u. Pharm., XCVII, p. 143.

Autor	Cenizas °/o	Al_2O_3 °/o	Observaciones
Smith y Watson	—	0.78-1.07	Datos que indican fosfato de hierro y de alúmina en dos muestras. Para la segunda los autores indican que sólo hay trazas de alúmina.
Wittstein G. C.	5.936-4.85	1.057-1.325	
Schreiner	0.72	0.50	Las cenizas están determinadas por ciento de fruto fresco.
Gmelin	—	1.03	
»	—	1.92	
Harms E.	4.60	2.01	Cenizas terrosas y alúmina determinada como fosfato.
»	2.56	4.05	Alúmina al estado de fosfato.
Kayser R.	—	Trazas	
Peckoldt.	1.704	1.06	
»	2.00	0.62	
Berthelot y André	—	2.82	
H. Fraas	3.149	1.145	Planta leguminosa de la Australia occidental.
Councler	—	—	No hay alúmina.
Speiss E.	—	Trazas	
R. Kayser	—	Trazas	
Wittstein G. C.	—	0.29	
»	1.90	0.28	
Bromeis	2.17	0.17	
Emmerling y Haguenan	—	—	Presencia de hierro, pero no de alúmina.
Joung W. C.	—	0.0185	El dato está calculado como fosfato de alúmina y en 20 gramos de gluten, y de él deduce para la harina 0 01875 °/o de fosfato de alúmina.
Bell J. Carter	0.592	0.016	El dato se refiere á fosfato de alúmina. Análisis efectuados por el mismo autor sobre 33 muestras de harina de diferentes países, ha encontrado 0.001-0.016 °/o de fosfato de alúmina.
Blythe A. W.	—	—	El autor indica que la harina de buena calidad no contiene alúmina, en cambio hay pequeñas cantidades de silicato de alúmina en la de segunda.
A. Dupré	—	0.63-3.72	Los datos están expresados en granos, sobre 12 muestras de 4 libras cada una.
Joung W. G.	0.70	0.0075	Esta harina daba 8 °/o de gluten.
Light W. W.	1.76	—	El análisis se refiere á los frutos al estado normal; sin dato indica la existencia de fosfato de alúmina.
Ricciardi L.	—	0.063	
»	—	0.092	
N. Keim	—	0.84-4.40	En el dato de la alúmina está incluído el óxido de hierro.
Wittstein	0.286	0.03	
Guerrieri F.	8.02	0.234	
A. de G. D'Ancona	0.960-1.040	0.045-0.051	En el dato va incluído el óxido de hierro.
Church A. H.	5.06	Trazas	
»	—	19.65	
Speiss E.	—	0.071	
Struckmann	9.20-8.10	2.40-2.20	

Nombre de la planta	Publicación
Hierba indiana *(Achyrantes aspera.)*	Chem. News, LXIV, 1891, p. 161.
Herniaria (en terreno volcánico)	Arch. Pharm., 3ª serie, VIII, 1876, p. 342.
» (en terreno dolomítico)	» »
Haya	Ann. Chem. u. Pharm., LXXXII, 1852, p. 111.
» (madera)	Arch. Pharm., 2ª serie, III, 1862, p. 14.
» (hojas)	» »
Hortensia	Amer. Journ. Pharm., LIX, 1887, p. 340-342.
Hongo *(Cagarria)*	Anorganische Chemie, II, p. 608.
» *(Morchella esculenta)*	Jahresb. Chem., 1889, p. 2109.
» de abedul *(Birkenschwämme)*	Jahresb. Chem., 1853, p. 562.
» de abedul	Anorganische Chemie, II, p. 608.
Hongos	» »
»	Chem. News, LV, 1887, p. 191.
Hiedra (raíces)	Arch. Pharm., CCXXVI, 1888, p. 953.
» (tallos)	» »
» (hojas)	» »
Hierba del marqués *(Achillea millefolium)*	Guareschi-Enc. di Chim., X, p. 511.
Ipecacuana *(Cephaelis ipecacuanha)* Rich., *(C. emetica)* Pers., *(Callicocca ipecacuanha)* Brot., *(Uragoya ipecacuanha)* H. Br.	Guareschi, Enc. di Chim., X, p. 622.
Jacinto	Gartenzeitung, 1883, p. 34.
Junco	Pelouze et Frémy.
Kousso *(Brayera anthelminthica)*	Arch. Pharm., 2ª serie, LXXXVIII, 1856, p. 165.
Lúpulo	Pelouze et Frémy.
»	Jahresb Agr. Chem., 1865.
» *(Humulus lupulus)*	Guareschi- Enc. di Chim., X, p. 497.
» de Ukiah	Californian Station Rept., 1898-1901, 2ª serie.
» de Wheatland	» »
» de Baviera	Jahresb. Agr. Chem., 1865, p. 114.
» (flores)	Jahresb. Agr. Chem., 1847, p. 1077.
Lengua de serpiente *(Ophiglossum vulgatum)*.	Chem. News, XXX, 1874, p. 137.
» *(Ophiglossum vulgatum)*.	Bot. Centralbl., XL, 1889, p. 97-129.
Laca (Negro del Japón)	Journ. Chem. Soc. London, XLIII, 1883, p. 472.
Laurel *(Kalmia latifolia)*	Amer. Journ. Pharm., LXIX, 1897, p. 341.
Lentejas	Traité de König, p. 585.
Levadura	Compt.-rend. Acad. Sc., LXXIII, p. 337.
Líquenes *(Parmelia seruposa)*	Journ. prakt. Chem., X, 1869, p. 193.
» *(Varioloria de albata)*	Arch. Pharm., 2ª serie, III, p. 14.
» *(Gyrophora pustulata)*	» »
» Musgo de Islandia	» »
» (otras variedades)	» »
Lino	Jahresb. Chem., 1847-1848, p. 1085.

Autor	Cenizas %	Al_2O_3 %	Observaciones
Warden G. I.	24.334	2.065	Cenizas muy terrosas, circunstancia á la cual atribuye la alúmina.
Wittstein G. C.	7.313	1.32	
»	6.622	1.755	
Aderholdt	—	—	No hay alúmina.
Wittstein G. C.	0.74	0.508	
»	4.30	0.162	
Bonduraut G. S.	3.41	—	Presencia de alúmina sin indicación de dosificación.
Gmelin	—	1.320	
Pizzi A.	1.342	3.12	
J. Wolff	1.20	3.14	Las cenizas están determinadas sobre la materia seca al aire.
Gmelin	—	3.73	
»	—	11.90	
P. Nettlefold	0.571	15.66	
Block H.	6.34	0.371	
»	4.92	0.637	
»	12.60	0.312	
Waj y Ogston	1.625	0.012	Las cenizas están determinadas sobre las hojas verdes.
Munns	1.9-3.2	3.53	Englobado en el dato el óxido de hierro.
Tschirch A.	8.57	0.887	
Sprengel	—	Trazas	
Harms E.	6.05	1.97	Cenizas determinadas sobre materia seca al aire.
Sprengel	—	1.27	
Watts H.	7.135	0.763	Cenizas determinadas sobre materia seca al aire.
Spanengel	1.494	0.02	Los datos no son porcentajes, sino que tal cantidad de alúmina corresponde á tal cantidad de cenizas obtenidas de la planta durante la inflorescencia.
Colby G. E.	5.80	2.15	Dato comprendiendo el óxido de hierro.
»	8.65	2.16	
Wheeler, C. Gilbert	—	Trazas	
Watts H.	6.50	1.18	
Church A. H.	8.25	—	No hay alúmina.
Councler	—	—	No hay alúmina.
Joshida H.	5.00	7.85	Operando sobre 0.5267 gr. de materia para las cenizas.
Matusow H.	1.24	—	Alúmina constatada, pero no dosificada; análisis sobre las raíces.
Passerini	—	—	Presencia de óxido de hierro, mas no alúmina.
A. Béchamp	9.73	Trazas	
Weigelt G. H.	10.50	28.17	
Wittsten G. C.	18.20	7.49	El dato es de alúmina impura.
»	3.00	4.069	
»	0.80	4.35	
»	—	0.10-1.80	
Kane	3.670-5.43	0.44-6.08	En esos límites están comprendidos los análisis de 5 muestras.

Nombre de la planta	Publicación
Lino silvestre	Pelouze et Frémy.
» precoz (Bélgica)	» »
» cultivado (Holanda)	» »
» (Dublín)	» »
» de muy buena calidad	» »
Licopodios *(L. Chamaecyparissus* Bonn.), recolectado en marzo	Ann. Chem. u. Pharm., LXXXII, 1852, p. 111.
Ídem ídem, recolectado en noviembre	» »
Lycopodium clavatum de Bonn	» »
» »	Chem. News., XXX, 1874, p. 137.
» »	Anorganische Chemie, II, 1, p. 608.
» »	Journ. prakt. Chem., LIII, 1851, p. 13, LVIII.
Lycopodium clavatum, esporos	Just's Bot. Jahresbericht, I, 1889, p. 39. Jahresb. Agr. Chem., 1889, p. 383.
» polvo comercial	Just's Bot. Jahresbericht, I, 1889, p. 39. Jahresb. Agr. Chem., 1889, p. 383.
Lycopodium alpinum	Chem. News, XXX, 1874, p. 137.
L. chamaecyparissus y *alpinum*	Pflanzen Physiologie, I, 1897, p. 432.
Lycopodium chamaecyparissus	Anorganische Chemie, II, I, p. 608.
Lycopodium chamaecyparissus	Journ. prakt. Chem.. LIII, 1851, p. 13, LVIII, p. 133.
L. annotinum	Bot. Centralbl., XL, 1889, p. 97-129.
L. complanatum	Journ. prakt. Chem., LIII, 1851, p. 13, LVIII.
L. denticulatum	Ann. Chem. u. Pharm., C, 1856, p. 297.
L. selago	Chem. News, XXX, 1874, p. 137.
L. Billardieri	Journ. Botany, IV, 1875, p. 169.
L. cernuum	Proc. Royal Soc. London, XLIV, 1888, p. 121.
L. plegmaria	» »
L. Billardieri	» »
Licopodios	Aschen Analysen, 2ª parte, p. 128.
Maesa picta	Jahresb. Chem., 1857, p. 530.
Limón *(Citrus limonum* Risso, *Citrus medica* var. B.), zumo	Staz. agr. Ital., 1895, XXVIII, p. 287.
Ídem ídem., corteza	» »
Ídem, parénq. del fruto sin jugo	» »
Ídem, semillas	» »
Lotus corniculatus	Guareschi, Enc. de Chim., Supl., 1899-1900, p. 382.
Llantén *(Plantago media)*	Anorganische Chemie, II, p. 608.
(Plantago marítima), hojas	Chem. Centralbl., 1858, p. 443.
(Plantago marítima), semillas	» »
Vitis Hederacea (plantas verdes trepadoras de Virginia)	Pharm. Centralbl., 1847, p. 739.
Armeria marítima	Jahresb. Chem., 1850, p. 672.
Madreselva (bayas frescas)	Chem. Centralbl., 1856, p. 393.

Autor	Cenizas °/o	Al_2O_3 °/o	Observaciones
Kaner	—	0.444	
»	—	0.438	
»	—	1.439	
»	—	6.080	
»	—	0.725	
Adherolt	6.10	51.85	
»	4.50	57.36	
»	4.70	26.65	
Church A. H.	2.80	15.24	
Gmelin	—	26.65	
Ritthausen H.	—	20.69	
Langer A.	1.155	24.41	Dato expresado en fosfato de alúmina.
»	1.15	15.30	La pureza del polvo es 96.67.
Church A. H.	3.68	33.50	
Pfeffer W.	—	22-27	
Gmelin	—	51.85	
Ritthaussen H.	—	39.07	
Councler	18.10	—	Alúmina constatada, pero no dosificada.
Ritthaussen H.	—	36.25	
Solms Laubach Graf.	—	2.00	
Church A. H.	3.20	7.29	
»	5.46	7.29	
»	—	16.09	
»	4.08	0.45	
»	5.46	Trazas	
Wolff E.	5.10	39.17	Indica una variación de alúmina entre 22.2 y 57.36 para 6 análisis.
Apoiger	7.76	0.98	
Olivieri y Guerrieri	0.20	3.28	
»	0.52	2.90	
»	0.40	1.55	
»	0.91	2.84	
A. de G. D'Ancona	6.103-7.186	0.222-0.364	Englobado el óxido de hierro y la alúmina.
Gmelin	—	0.63	
Hanns E.	3.91	1.13	Ambos datos, de semillas y de parte verde, están dados refiriéndose á las cenizas, sobre la materia fresca; en cuanto á la alúmina, al estado de fosfato; pero el autor no les atribuye valor por no haber estado las planta, completamente despojadas de tierra.
»	5.04	0.69	
Wittstein	1.56	0.07	
Volcker A.	—	1.97	
Enz	1.00	0.10	

Nombre de la planta	Publicación
Manzanas	Journ. Amer. Chem. Soc., XXIII, 1901, p. 869.
»	Traité de König, p. 551.
Malva rósea (*Primula farinosa*), raíces	Ann. Chem. u. Pharm., CVIII, 1858, p. 203.
» hojas	» »
» tallos	» »
» flores	» »
» planta entera.	» »
Minal (*Croton minal* Par.), raíces, tallos y hojas	An. Soc. Cient Arg., XXIV, p. 55-56.
Muña-muña (*Micromeria Eugenioides* Hie.).	Rev. del Mus. L. P., XVIII, 2ª serie, V, p. 41.
Mamón (*Carica Papaya* Lin. o *Papaya vulgaris* Dec.)	An. Dep. Nac. Hig. (B.A.), I, p. 8.
Miel	Ztsch. Biol., XLI, 1901, p. 155.
Morfina	Amer. Journ. Pharm., LXVII, 1895, p. 398.
Marsilea quadrifoliata	Proc. Royal Soc. London, XLIV, 1888, p. 121.
Mejorana	Traité de König, p. 983.
Mijo	Pelouze et Frémy.
» (Awa) (*Panicum italicum*)	Journ. Chem. Soc. London, LI, 1887, p. 748-750.
» (Hiyé) *Panicum Cruscorvi*)	» »
Millingtonia hortensis, corteza	Vierteljahresb. prakt. Chem., X, 1861-1862.
Musgos (*Cyathea serra*)	Proc. Royal Soc. London, XLIV, 1888, p. 121.
(*Fontinalis antipyretica*)	» »
M. de España (*Tillandsia dianthoidea*)	Comp.-rend. Acad. Sc. Paris, LI, 1860, p. 176.
(*Fontinalis antipyretica*), río Ché	Arch. Pharm., 2ª serie, CXLV, 1871, p. 131.
(*Fontinalis antipyretica*), río Iser	» »
Cladonia rangifermia (de Riep. cerca de Passau)	Arch. Pharm., 2ª serie, III, 1862, p. 14.
Cladonia rangifermia (de Frauenberge)	» »
» (de alrededores de Sterz)	» »
M. de Islandia de los bosques de Baviera	» »
Sphagnum cuspidatum	» »
Mirto (*Myrthus Cheken*), tallos	Amer. Journ. Pharm.., LV, 1883, p. 246.
» hojas	» »
Nogal, 1ª variedad (madera)	Pharm. Centralbl., 1850, p. 897.
» (corteza)	» »
» (hojas)	» »
2ª variedad (corteza)	» »
» (hojas)	» »
Narciso	Jahresb. Agr. Chem., 1861, LXII, p. 61.
Nabo	Pelouze et Frémy.
Nabina (semillas)	Pharm. Centralbl., 1851, p. 826.
» (semillas)	» »
» (semillas)	» »

Autor	Cenizas %	Al_2O_3 %	Observaciones
Browne C. A.	0.30	0.80	Datos determinados sobre la pulpa del fruto maduro.
A. E. Leach	—	0.80	
Wittstein G. C.	1.617	0.175	
»	0.955	0.198	
»	0.539	0.294	
»	1.145	0.165	
»	0.832	0.832	
D. Parodi	5.98	—	Cita entre los componentes el fosfato de alúmina, sin dar dato.
E. Herrero Ducloux	8.596-8417	vestigios	Los datos obtenidos á partir de las hojas frescas.
Pecckolt.	8.457	38.576	Consigna un dato 1.239 que corresponde á cenizas calculadas sobre la materia fresca ; la alúmina corresponde á mil de cenizas ; se ha operado sobre un ejemplar hembra.
Bunge (G. von.)	—	0.0046	Dato obtenido sobre la miel fresca.
Kebler L. F.	—	0.43	El dato está expresado en fosfato de alúmina y corresponde á cenizas impuras de morfina.
A. H. Church	11.60	0.54	
G. Rüpp.	—	—	Presencia de óxido de hierro, pero no de alúmina.
Sprengel	—	2.06	
Joshida H.	1.68	0.272	
»	0.94	0.185	
Hollandt H.	—	1.203	
Church A. H.	2.70	0.20	
»	4.76	2.82	
S. de Luca	6.00	Trazas	
Strohecker R.	22.60	9.272	
»	9.88	1.616	
Wittstein G. C.	1.18	1.805	
»	1.325	1.694	
»	0.905	1.948	
»	0.800	4.348	
»	2.014	2.834	
England I. W.	4.84	—	Alúmina presente, pero sin dosificación.
»	8.40	—	Alúmina presente, pero sin dosificación.
Staffel E.	3.38	0.23	
»	6.57	0.18	
»	7.69-7.52	0.41-0.51	
»	6.60	0.29	
»	7.72-7.00	0.18-0.06	
C. Rode	—	0.15	
Boussingault	—	1.20	Englobados el óxido de hierro y la alúmina.
Baer W.	6.98	0.56	
»	5.97	1.02	
»	5.93	0.60	

Nombre de la planta	Publicación
Nabina (paja)	Pharm. Centralbl., 1851, p. 826.
» (paja)	» »
» (paja)	Staz. Sper. Agr. Ital., XXXIV, 1901, p. 338.
Nuez dulce (carne)	Jahresb. Chem. Will., 1886, p. 706.
» (cáscara)	» »
Nuez	— —
Naranjas (piel)	Jahresb. Chem. Will., 1868, p. 814.
» mandarinas (hojas)	Gaz. Chim. Ital., XIX, 1889, p. 150.
» » (ramas, piel y semil.)	» »
» » otra var. piel y semil.)	» »
» » *(Citrus nobilis)* Lam., zumos	Staz. agr. Ital., 1895, XXVIII, p. 287.
Naranjas mandarinas *(Citrus nobilis)* Lam., corteza	» »
Naranjas mandarinas (*Citrus nobilis)* Lam., parénquima del fruto sin jugo	» »
Naranjas mandarinas *(Citrus nobilis)* Lam., semillas	» »
Onobrychis sativa	Guareschi, Enc. di Chim., Supl., 1899-1900, p. 382.
Ophelia chirata, tallos	Arch. Pharm., 2ª serie, CXXXIX, 1869, p. 213.
» hojas	» »
Opio de Behar (Indias)	Chem. News, XXXVIII, 1878, p. 146.
Persea Lingue, Nees ab Es	An. Soc. Cient. Arg., X, p. 197.
Pircum *(Phytolacca drastica* Poepf y Endl. *Anisomeria drastica* Moq.), raíz	Pharm. Centralbl., 1836, p. 681.
Pimpinela (grande)	Encyclop. Pelouze et Frémy.
»	Pelouze et Frémy.
Paletaria *(Capsella bursa pastoris)*	Pharm. Centralbl., 1854, p. 731.
Paja *(Gallium mollugo)* planta entera	Chem. Centralbl., 1856, p. 423.
Paja serrucho *(Scirpus asper)* hojas	Rev. del Museo L. P., XV., 2ª serie, II, p. 183.
» » raíces	» »
» » tallos	» »
Panicum monostachyum	Jahresb. Agr. Chem., 1894, p. 223-225.
Panicum cappillare	» »
Papayo *(Carica papaya* var. Mamao femea)	Ztschr. Oesterr. Apot. Verein, 1879, p. 361-373.
Paso de asno *(Tussilago farfara)* hojas	Amer. Journ. Pharm., LIX, 1887, p. 340-342.
Paulina sorbilis, cáscaras de semillas	Jahresb. Chem. Will., 1866, p. 708.
» semillas mondadas	» »
» pasta	» »
Petalostigma quadriloculare	Chem. Centralbl., 1867, p. 142.
Phylotacca Decandra, raíces	Amer. Journ. Pharm., LXIX, 1897, p. 134.
Pie de alondra	Pelouze et Frémy.
Pinos, tallos, hojas y frutos	Bot. Centralbl., XL, 1889, p. 97-129.
»	Compt.-rend. Acad. Sc., Paris, CXXX, 1900, p. 91.

Autor	Cenizas °/o	Al_2O_3 °/o	Observaciones
Baer W.	4.47	0.63	
»	4.41	0.22	
Guerrieri F.	6.058	0.2778	
Dieterich E.	3.02	0.090	
»	1.845	5.793	
Colby	—	3.23	Hierro y alúmina juntos.
Huschke C.	1.21	0.069	
Ricciardi L.	—	0.022	
»	—	0.093	
»	—	0.121	
Oliveri y Guerrieri	0.37	3.34	
»	0.61	4.58	
»	0.47	2.84	
»	0.84	1.89	
A. de G. D'Ancona	6.388	0.402	Óxido de hierro alumínico en la ceniza pura, secada al aire
Höhn H.	3.24	1.47	
»	6.61	4.35	
Warden G. I. H.	—	Trazas	
P. N. Arata	1.793	—	Incluído el óxido entre las pérdidas, pero no cita la alúmina.
Reichel	—	8.33	Dato expresado como fosfato de alúmina y sobre mil partes.
Sprengel	—	0.52	Y consigna el dato 0.09 para la planta pequeña.
»	—	0.21	
Daubrawa	12.22	0.14	Las cenizas contienen 25.80 °/o de carbón.
Vielguth	7.60	0.30	
E. Herrero Ducloux	4.340	vestigios	
»	1.414	3.480	El autor supone que esta cantidad de alúmina, más que á absorción, se debe á adherencias ó inclusiones en los tejidos superficiales.
»	1.360	vestigios	
Dafert F. W.	20.14	0.57	
»	8.52	2.23	
Peckolt T.	8.457	3.857	Análisis efectuado sobre el fruto desecado.
Bonduraut G. S.	17.10	—	Alúmina constatada, pero no dosificada.
Peckolt T.	10.19	—	
»	1.704	1.06	
»	2.600	0.82	
Falco G.	8.30	0.047	
Franckforter G. B.	13.38	1.62	
Sprengel	—	2.53	
Councler	—	—	No hay alúmina, no indica la especie.
Demarçay E.	—	Trazas	No indica la especie.

Nombre de la planta	Publicación
Pinos (hojas frescas)	Tharauder forstl. Jahresb., 1850, p. 88.
» (tallos)	» »
» (cortezas)	» »
» (frutos)	» »
» (mousse) ?	» »
Pinus sylvestvis (polen del pino de Escocia).	Arch. Pharm., 3ª serie, CCXXIX, 1891, p. 389.
» *larix*	Jahresb. Agr. Chem., 1864, p. 98.
» *sylvestris*	» »
Abris excelsa	» »
Pinus sylvestris (Pino de Escocia)	Jahresb. Chem., 1853, p. 579 ; 1862, p. 509.
corteza de 220 años	» » »
corteza de 172 »	» » »
corteza de 135 »	» » »
tronco de 220 »	» » »
tronco de 172 »	» » »
tronco de 135 »	» » »
Pinus pumilio madera (bosques de Baviera).	» » »
» corteza	» » »
Pino blanco	Aschen-analysen, Berlin, 1880, pars. II, p. 87, 100, 130, 131.
Pinos	» »
Piper methysticum, Kava Root	Chem. Centralbl., 1860, p. 587.
Plátano	Ber. Deut. Chem. Gesell., XXXII, 1899, p. 2575.
Polysaccum pisocarpium	Arch. Pharm., 3ª serie, XXVII, 1899, p. 193.
Pimienta de agua *(Polygonum hydropiper)*	Amer. Journ. Pharm., LVII, 1885, p 21.
» roja *(Capsicum)* fruto entero	Landw. Vers. Stat., XLII, 1893, p. 369; XLVI, 1895, p. 327.
» » » vaina frut. maduro	» » »
» » (Paprika)	» » »
Patata	Bot. Centralbl., XL, 1889, p. 97-129.
»	Traité de Chimie, III, 1815, p. 383.
Quinas, cortezas	Amer. Journ. Pharm., LIX, 1887, p. 86.
C. officinalia	» »
C. succirubra	» »
Quina de Puerto Cabello, corteza	Jahresb. Chem. Will., 1868, p. 814.
Quinas diversas	Pharm. Centralbl., 1855, p. 631.
Remolachas, roja de Munich, raíces	Chem. Centralbl., 1862, p. 154.
» roja de Munich, hojas	» »
» de Weyenstephen, raíces	» »
» de Weyenstephen, hojas	» »
Remolacha	Traité de König, p. 751.
»	Traité de König, p. 765.
»	1905.
» (en 1885)	Rech. de Chim. et de phys. appl. à la agr., II, 1886. p. 5.
» (en 1886)	» »
Retama	Pelouze et Frémy.
Rododendrón *(Rhododendron ferrugineum)*	Recherches chimiques sur la végétation, Paris, 1804.

Autor	Cenizas %	Al_2O_3 %	Observaciones
Krutzsch H.	1.601	4.20	No indica la especie.
»	1.043	8.33	
»	1.275	7.86	
»	0.477	9.20	
»	2.884	20.50	
Kresling K.	5.51	1.86	El dato es de cenizas brutas, correspondiendo á 3 % de cenizas puras.
Karmrodt G.	—	0.264	
»	—	0.125	
»	—	1.427	
Wittstein G. C.			
»	1.13	10.12	
»	1.88	4.49	
»	2.92	3.08	
»	0.45	0.92	
»	0.58	0.72	
»	0.42	0.26	
»	0.284	0.124	
»	1.375	0.240	
Weber, Ebermayer, Wolff	1.99-5.27	1.44-7.02	
»	1.07-2	1.09-9.98	Entre esos datos están comprendidos once análisis efectuados sobre diferentes partes.
Gobley	—	—	Presencia de alúmina en las raíces.
Tucker y Tollens	—	—	Presencia de óxido de hierro y alúmina en las hojas.
Fritsch K.	5.28	1.35	
Trimble y Schuchard	7.40	—	Las cenizas contienen fosfato de alúmina.
Bitto (B. von.)	6.76	Trazas	
»	5.66	0.22	
»	—	Trazas	
Councler	—	—	No hay alúmina.
Thénard	—	—	Hay una nota que indica Einhoff encontró alúmina.
Hooper D.	3.42	—	Tal cantidad de cenizas es una media de 300 muestras de Indias.
»	—	2.70	
»	—	4.24	
Lindenmayer G.	3.58	0.488	
Reichardt E.	—	0.771-1.324	
Eylerts G.	13.40	0.28	
»	20.86	0.12	
»	11.27	0.25	
»	15.57	1.99	
Fitzbogen y Schiller	—	5-6	Alúmina y óxido de hierro reunidos.
E. Licht	—	—	Óxido de hierro señalado, pero no la alúmina.
Pellet y Fribourg	0—	0.03-0.05	Análisis sobre remolachas perfectamente lavadas.
Petermann	—	0.97-1.15	
»	—	0.53-1.01	
Sprengel	—	2.10	
Saussure T.	3	0.12	Análisis efectuado sobre las hojas.

Nombre de la planta	Publicación
Rododendrón *(Rhododendron ferrugineum)*. .	Recherches chimiques sur la végétation, Paris, 1804.
Ruibarbo.	Pharm. Centralbl., 1853, p. 739.
Rhus toxicodendron, hojas al estado seco. . .	Jahresb. Chem., 1858, p. 530.
Rosas, (raíz).	Journ. Prakt. Chem., XVIII, 1878, p. 204-207.
» (tallos).	» »
» (hojas).	» »
» (flores).	» »
Sangre de Drago *(Croton erythraema* Mart.), corteza.	An. Dep. Nac. Hig. (B. A.), I, p. 194.
Spartium scoparium L. *(Cytisus scoparius* Link.; *Genista scoparia* Lam.; *Parothammus vulgaris* Wimm.).	Guareschi, Enc. di Chim., X, p. 555.
Sauce *(Salix vitellina)*, otoño, hojas.	Jahresb. Chem., 1853, p. 851-854.
» otoño, corteza y mad.	» »
» primav. hojas	» »
» primav. corte. y mad.	» »
Sauce de 5 años, corteza antigua.	» »
» corteza joven.	» »
Sensitiva *(Panicum capillare)*.	Jahresb Agr. Chem., 1894, p. 223-225.
Seringa *(Syringa vulgaris)*.	Bot. Centralbl., XL, 1889, p. 97-129.
» flores	Jahresb. Chem., 1867, p. 769.
» hojas	» »
Soja híspida.	— —
»	Revue des industries chimiques et agricoles, 1882.
» planta entera.	Journ. Chem. Soc. London, XLIII, 1883, p. 472
cotiledones	» »
envoltura	» »
Stereocaulon Vesuvianum.	Gaz. Chim. Ital., X, 1880, p. 9.
Sauco *(Acer Negundo)* hojas: cultura en agua	Landw. Vers. Stat., XXIX, 1883, p. 241.
cultura en suelo.	» »
Sambricus nigra, raíces.	Jahresb. Agr. Chem., 1875-1876, p. 136.
Sicomoro *(Acer pseudoplatanus)*.	Bot. Centralbl., XL, 1889, p. 97-129.
Trigo	Journ. Royal Agr. Soc. England, II, p. 93.
»	Journ. Chem. Soc. London, LI, 1887, p. 748-750.
» (semillas)	Journ. Landw, L, 1902, p. 231.
»	Analyst, IV, 1879, p. 126-133.
» (salvado 18,50 °/₀ del trigo).	» »
» (moyuelo 8,50 °/₀ del trigo).	» »
» (harina 26 °/₀ del trigo).	» »
» (harina 45 °/₀ del trigo).	» »
» de invierno.	Bot. Centralbl., 1889, p. 97-129.

Autor	Cenizas °/o	Al_2O_3 °/o	Observaciones
Saussure T.	2.50	0.12	
Brandes R.	18.2-5.54	0.008-0.060	Límites en los cuales están comprendidos los análisis de 4 muestras.
Khittel	7.91	0.49	
Andreasch R.	2.04	Trazas	
»	2.31	»	
»	9.43	»	
»	6.27	»	
Peckolt	35.330	0.449	Este análisis se encuentra consignado en un trabajo de P. N. Arata. Las cenizas están determinadas sobre 500 gramos de corteza.
Sprengel	0.615	13.00	
Reichardt E.	—	0.05	Calculada sobre mil de materia normal.
»	—	0.03	Calculada sobre mil de materia normal.
»	—	0.03	Calculada sobre mil de materia normal.
»	—	0.06	Calculada sobre mil de materia normal.
»	—	0.39	Calculada sobre mil de materia normal al estado de fosfato.
»	—	0.46	Calculada sobre mil de materia normal al estado de fosfato.
Dafert F. W.	8.52	2.23	
Councler	—	—	No hay alúmina.
Wittstein G. C.	4.28-5.76	0.24-0.13	
»	4.39-4.92	0.19-0.19	
Pellet y Schön	—	—	No hay alúmina.
Zulkowsky	—	0.75	Alúmina y óxido de hierro, pero menciona 5.41 °/o de arena.
Joshida H.	—	0.053	Cenizas determinadas sobre la materia seca al aire.
»	4.22	0.053	Cenizas determinadas sobre la materia seca al aire.
»	4.31	0.268	Cenizas determinadas sobre la materia seca al aire.
Coppola M.	11.16	11.13	
Councler G.	21.29	—	
»	13.29	4.00	
Huber L.	11.72	0.250	
Councler G.	—	—	Las hojas no contienen alúmina.
Herapath	2.30	Trazas	
Joshida H.	2.62	0.106	
Tollens	—	—	El autor indica que hay siempre muy pequeñas cantidades de alúmina.
Bell J. Carter	1.72	0.013	Alúmina expresada al estado de fosfato.
»	5.64	0.016	Alúmina expresada al estado de fosfato.
»	2.00	0.017	Alúmina expresada al estado de fosfato.
»	0.50	0.007	Alúmina expresada al estado de fosfato.
»	0.368	0.006	Alúmina expresada al estado de fosfato.
Councler	—	—	No hay alúmina.

Nombre de la planta	Publicación
Trigo	Chem. News, XXXIX, 1879, p. 80.
» productos de molienda (harina esp.).	Arkansas Station, Bull. nº 42, p. 75-77.
» (» nº 2)..	» »
» (» infer.).	» »
» (» polvo).	» »
» (salvado). ...	» »
»	» »
Tayuya *(Trianosperma fisifolia)*	Journ. Chem. Soc. London, XXXVII, 1880, p. 721.
Tapsia *Garganica et Sylphium)*	Journ. Pharm. et Chim., XXV, 1877, p. 588.
Tilo.....	Compt. rend. Acad. Sc. Paris, CXX, 1895.
Turba.....	Anorganische Chemie, 2ª parte, I, p. 608.
Trufas	Compt.-rend. Acad. Sc., Paris, CX, 1890, p. 376.
» de los Apeninos (blancas)	Staz. Sper. Agr. Ital., XVI, 1888, p. 737.
» » (negras).....	» »
Té del Labrador *(Lendum palustre)*.....	Ber. Deut. Bot. Gesell., III, 1885, p, 57.
» de New Jersey *(Ceanothus americanus)*..	Amer. Journ. Pharm. LVI, 1884, p. 131.
» del Paraguay	—
» »	—
» de Java, (hojas)	Arch. Pharm., 1873, p. 375.
» » (madera)	» »
Trébol encarnado *(Trifolium incarnatum)*...	Guareschi, Enc. de Chim., Supl., 1899-1900, p. 382.
Tabaco de la Habana	Cita de J. Comin, Tesis, B. A., p. 21.
» cultivado en las islas del Paraná.....	Cita de J. Comin, Tesis, B. A., p. 51.
Tabaco de la Habana	» »
» de la Habana, cultivado en La Plata	» »
» Maryland, cultivado en Pila, 1893.	» »
» de la Habana (pulverizado).....	» »
» de la Habana (sin pulverizar).....	» »
» filipino.....	Tesis B. A., p. 63 y siguientes.
» Kentucky	» »
» Maryland.....	» »
» Mozambique	» »
» Virginia.....	» »
» chileno, colorado.....	» »
» chileno, negro	» »
» chileno, pito.....	» »
» chileno, largo-estrecho.....	» »

Autor	Cenizas °/o	Al_2O_3 °/o	Observaciones
M. D. Perney	—	0.004-0.031	Límites en que se encuentran los datos de 32 muestras, calculados sobre 100 gramos de trigo. El autor indica que el trigo de Egipto contiene 0.167 de alúmina antes del lavaje y sólo 0.014 después.
Teller G. L.	0.31	0.41	El autor dice que ha examinado trigos aun lavados, cuyas cenizas encerraban alúmina y aun cinc. Sin embargo indica que en el trigo de un suelo arenoso (Michigan) no había alúmina en las cenizas.
»	0.40	0.15	
»	0.70	0.12	
»	2.50	0.04	
»	5.25	0.07	
»	1.62	0.11	
D. Parodi	—	1.23	Englobado el óxido de hierro y la alúmina.
Ivon M.	7.52-5.75	0.30-0.43	Cenizas calculadas sobre la materia normal.
Berthelot y André	—	0.0025	Calculada sobre 100 de hojas secas.
Gmelin	—	3-8	
A. Chatin	5.62-9.88	Trazas	
Pizzi A.	1.80	6.90	
»	2.09	5.30	
Athenstaed W.	2.77	1.67	El análisis se ha efectuado sobre una mezcla de hojas, flores y frutos, según los métodos de Grandeau y Fresenius, y consignan, además, los datos 3.95 de cenizas brutas que contienen 1.17 de alúmina.
Clinch I. H. M.	5.31	—	Presencia de alúmina, pero sin dato.
Alexander Katz	—	1.09	Englobado el óxido de hierro y la alúmina.
Polenski y Busse	—	3-4	Englobado el óxido de hierro y la alúmina.
Schriddl P.	—	0.81-2.226	
»	—	4.09-283	
A. de G. D'Ancona	5.402-5.724	0.304-0410	Óxido de hierro y aluminio.
Parcy Smith	—	1.452	Dato que indica la alúmina, el carbonato de litio y residuos.
Spegazzini	20.87	9.00	Fosfato de hierro y alúmina.
»	19.31	17.30	» »
»	21.60	14.50	» »
»	20.38	12.47	» »
»	22.31	14.70	» »
»	24.05	18.29	» »
Comin J.	16.050	0.536	Fosfato de hierro, más alú. y 0.536 °/o de parte soluble.
»	13.750	3.600	» » 3.835 »
»	14.500	1.600	» » 1.724 »
»	13.150	3.066	» » 3.782 »
»	13.250	3.133	» » 3.166 »
»	14.100	4.000	» » 4.416 »
»	14.734	3.066	» » 3.382 »
»	19.388	5.666	» » 8.877 »
»	16.600	3.333	» » 3.563 »

Nombre de la planta	Publicación
Tabaco lanceta, variedad chilena	Tesis, B. A., p. 63 y siguientes.
» misionero, pito	» »
» misionero, colorado	» »
» criollo, Cambá	» »
» criollo, mejorado	» »
» salteño	» »
» tucumano	» »
» correntino	» »
» correntino, Pará	» »
» correntino, pito	» »
» paraguayo	» »
» habano	» »
» del Chaco	» »
» Nicoziana glauco, Palau-palau	» »
» (hojas)	Jahresb. Agr. Chem., 1865, p. 108.
» desperdicios de fábricas	Amer. Chem. Journ., II, 1889, p. 37.
» diversos de Grecia	Oesterr. Chem. Ztg., 1898, p. 479.
» de Habana y Hanóver	Dict. de Chevallier et Baudrimont, 1878, p. 1132.
» de Virginia	Chem. News, 1874, p. 117.
»	Traité de König, p. 1051.
» (hojas)	Gaz. Chim. Ital., XIX, 1889, p. 150.
» de la Habana	Jahresb. Chem., 1873, p. 851.
» de Hungría	Dict. de Chevallier et Baudrimont, 1878, p. 1131.
» diversos	Le Tabac, 1868.
» diversos	» »
Verdolaga	Journ. Amer. Chem. Soc., 1880, p. 24.
Vulneraria *(Anthyllis vulneraria)*	Guareschi, Enc. di Chim., Supl., 1899-1900, p. 382.
Vid (jugo de uvas)	Analyst, VI, 1881, p. 197-201.
»	Compt.-rend. Acad. Sc., Paris, CXXX, 1900, p. 91.
» (tallos)	Staz. Sper. Agr. Ital., XXXIV, 1901, p. 338
» (jugo de uvas)	Ztschr. Unters. Nahr. u. Genus., IV, 1901, p. 204.
» (uvas var. *Sylvaner)*	Just's Bot. Jahresb., 1874, II, p. 855.
» (uvas)	Gaz. Chim. Ital., XIX, 1889, p. 150.
» de Asti, var. *Pinot,* Galletría d'Asti	Rel. lav. esag. Lab. Chim. R. Staz. Enol. Asti, 1878, p. 111.
» de Asti, var. *Barbara,* Costigliole d'Asti	» »
» (uvas y hojas)	Jahresb. Chem., 1847-1848, p. 1083.
Vinos, más ó menos fermentados	Analyst, VI, 1881, p. 197,-201.
Vinos	Trattato di Analysa chimica, vol. II, p. 514.
Vino blanco de Erfurt	Chem. Centralbl., 1881, p.394.
Vinos	Repert. Analyt. Chem., 1882, p. 242.
Vino de Borgoña (no enyesado)	Compt. rend. Acad. Sc., Paris, CIV, 1887, p. 853.
» de Cher (no enyesado)	» »

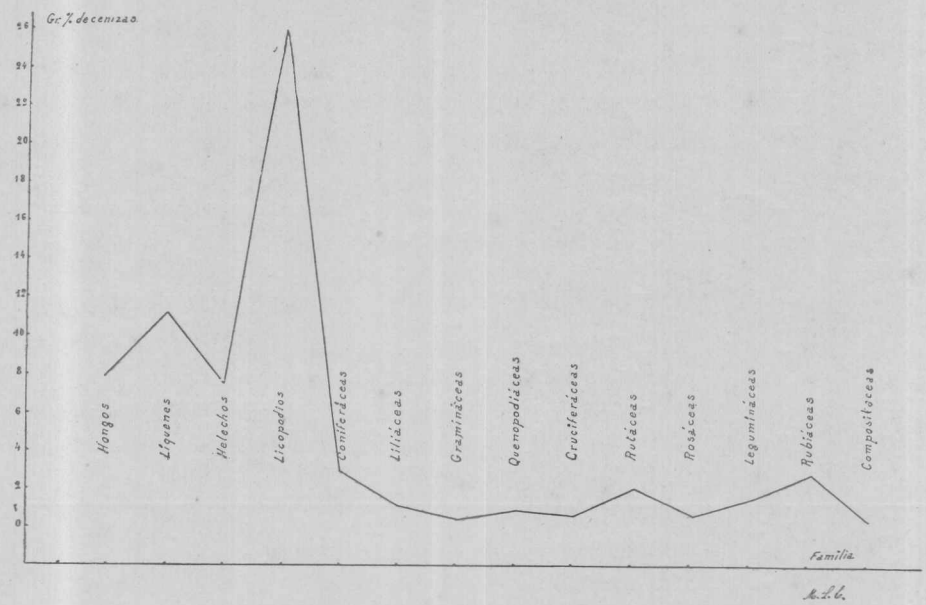
Autor	Cenizas °/o	Al_2O_3 /o	Observaciones
Comin J.	15.400	2.000	Fosfato de hierro, más alú. y 2.066 °/o de parte soluble.
»	13.200	4.433	» » 5.173 »
»	16.250	3.443	» » 3.570 »
»	13.050	2.800	» » 2.964 »
»	15.450	2.800	» » 2.934 »
»	19.366-19.344	2.000-4.400	» » 2.121-4.996 »
»	19.905-19.446	3.000-3.800	» » 3.484-4.349 »
»	26.172	2.365	» » 3.042 »
»	21.970	1.800	» » 2.462 »
»	24.414	2.533	» » 4.373 »
»	18.25	1.500	» » 1.649 »
»	20.867	2.400	» » 2.824 »
»	20.600	3.000	» » 3.468 »
»	18.133	1.500	» » 1.765 »
Brandt	20.24	0.216	
Brown L. P.	43.40	0.47	
Dambergis A. K.	12.65-24.69	0.076-0.253	En esos límites se encuentran análisis de 30 muestras.
Hertwig	—	—	Fosfato de alúmina en las cenizas, sin dato.
Irby y Cabell	—	—	Presencia de óxido de hierro y alúmina.
R. Kussling	—	—	Presencia de óxido de hierro y no alúmina.
L. Ricciardi	—	2.151	
Smith y Percy	—	1.459	Alúmina y carbonato de litio (por diferencia).
Will y Frésénius	—	—	Presencia de alúmina en las cenizas.
I. Schlœsing	—	—	Cuatro análisis no han denotado ni soda ni alúmina, á pesar de la arena.
»	—	—	En seis análisis no ha habido alúmina, pero sí cantidades elevadas de arena.
Dunnington	—	—	Presencia de alúmina proveniente del suelo.
A. de G. D'Ancona	5.834-5.796	0.208-0.189	Óxido de hierro alumínico.
Bell J. Carter	0.252-0.395	0.051-3.850	Sobre 18 muestras de diversos países.
Demarçay	—	Trazas	
Guerrieri F.	2.905	0.065	
Minas M.	—	0.004	Próximamente para 100 c. c. ó 100 gramos de materia normal. Este producto analizado procede de Rusia y es pasteurizado para uso médico.
Moritz J.	—	0.14	
Ricciardi L.	—	0.81-1.14	Procedentes de diversos terrenos.
Rotondi E.	2.91	0.13	
»	3.37	0.02	
Walz	6.00-7.74	0.91-1.15	
Bell J. Carter	0.030-0.368	0.492-3.956	Sobre catorce muestras de diversos países. Cenizas en 100 c. c. de vino.
Gabba L.	—	0.01	Los vinos no alcanzan mayor porcentaje de alúmina.
Hadelich W.	0.281	Trazas	
Kayser	—	0.021-0.025	Por litro de vino, y el autor considera que puede provenir del kaolin empleado á veces para la clarificación.
L'Hôte	—	0.020	Para un litro de vino.
»	—	0.036	» » »

Nombre de la planta	Publicación
Vino de Touraine, no enyesado	Compt. rend. Acad. Sc., París, CIV, 1887, p. 853.
» de Roussillon, enyesado	» »
» de España, enyesado	» »
» de Sicilia, enyesado	» »
» de Ande, enyesado	» »
» preparado en laboratorio con uvas de Huesca, no enyesado	» »
Vino	Gaz. Chim. Ital., XIX, 1889, p. 150.
Vinos diversos : Peccioli, 1884	Studi e Ricordi Ist. Lab. Chim. Agr., Pisa, VI, p. 87.
» Ghezzano, 1884	» »
» Calci, 1884	» »
» Collesalvetti, 1883	» »
» Collesalvetti, 1884	» »
» San Giuliano, 1884	» »
» San Giuliano, 1885	» »
Vinagre de sidra	Journ. Amer. Chem. Soc., XXII, 1900, p. 218.
Winter verdadera *(Drymis Winteri* Forster).	An. Soc. Científ. Arg., XXVI, p. 112.
Zanahoria	Bot. Centralbl., XL, 1889, p. 97-129.
Zumaque *(Rhus glabra)*	Journ. Amer. Chem. Soc., II, 1880, p. 24.
» *(Rhus aromatica)*	Amer. Journ. Pharm., LIII, 1881, p. 209.
Zarzaparrilla	Compt.-rend. Acad. Sc., Paris, CXXXI, 1900, p. 422.
» de Caracas	Jahresb. Chem., 1847-1848, p. 1095.

Autor	Cenizas %	Al_2O_3 %	Observaciones
L'Hôte	—	0.036	
»	—	0.032	Para un litro de vino.
»	—	0 016	» » »
»	—	0.012	» » »
»	—	0.016	» » »
»	—	0.012	» » »
Ricciardi L.	—	0.022	» » »
Sestine F.	—	0.017	» » »
»	—	0.034	» » »
»	—	0.038	» » »
»	—	0.006	» » »
»	—	0.002	El autor concluye que el vino natural no debe contener más de 0.030 de alúmina por litro, ó sea 0.2 % de cenizas puras.
»	—	0.005	
»	—	0.009	
Doolittle R. E. y Hess	0.25	Trazas	
Arata y Canzoneri	3.338	—	Hierro dosado, alúmina sin referencia; análisis sobre la corteza.
Councler	—	—	No hay alúmina.
Dunnington	1.48	1.15	Alúmina debida á la tierra adherente.
Harper H. W.	13.85	—	Presencia de alúmina en las cenizas, sin dato.
Griffiths A. B.	—	0.1	
Ludwig H.	2.36	5.11	

Después de efectuada esta vasta recopilación, he creído interesante reproducir gráficamente la presencia de la alúmina en las especies, por vía ilustrativa, pues ninguna conclusión radical puede obtenerse de una heterogeneidad como la que se observa en los datos consignados.

La selección de las familias ha sido dificultosa, siendo preferidas: 1° aquellas que ofrecían mayor número de ejemplares analizados; 2° que sus datos fueran puramente de alúmina y libres por lo tanto de óxido



de hierro y otras impurezas; 3° que los análisis se refirieran á las distintas partes del vegetal y no á una en particular.

Al observar la gráfica podemos asegurar que en el seno del reino vegetal, como en la naturaleza en general, la alúmina *grosso modo* se revela el índice del grado de perfeccionamiento del sér.

Al estudiar la difusión del aluminio, lo hemos encontrado ocupando uno de los primeros lugares entre la materia mineral, decrecer en las plantas con la complejidad del sér y alcanzar límites intangibles, para los medios actuales, en la materia organizada por excelencia: el organismo animal.

Así entre los vegetales el aluminio alcanza porcentajes elevados en los hongos, en los líquenes, en los helechos, como exponentes rudimentarios de las plantas, y especialmente en los licopodios, para bajar y mantenerse siempre á niveles escasos en las especies superiores.

Un estudio más profundo y extenso y datos proporcionados siempre

en igualdad de condiciones hablarían con más eficacia al respecto, pero ya en este ligero esbozo se nota la predilección del aluminio por las especies inferiores.

IV

MÉTODO SINTÉTICO. INFLUENCIA DE LA ALÚMINA SOBRE LOS VEGETALES SUPERIORES

Constatada la presencia del aluminio en las diferentes especies vegetales, nos proponemos aquí investigar la influencia que dichas sales ejercen en el desenvolvimiento de la planta.

El camino realizado en nuestra investigación, poco ó nada nos dice, desde que se supone que las raíces son capaces de absorber indiferentemente todas las substancias solubles, contenidas en el medio donde se desarrollan, á pesar de las necesidades específicas del organismo, según las cuales unos cuerpos son arrastrados en gran cantidad en los cambios de materias, mientras otros apenas lo son.

La presencia de la alúmina en pequeña cantidad en las plantas, salvo raras excepciones, nos harían llegar fácilmente á la conclusión que alcanzaron numerosos experimentadores, para éste como para otros elementos de porcentajes ínfimos: que se trata de cuerpos extraños, introducidos por un simple fenómeno de ósmosis á través de las raíces.

Está en este fenómeno de absorción el hecho explicable de por qué siendo los compuestos de aluminio tan extremadamente repartidos, sean arrastrados al torrente vegetal en muy escasa cantidad. El hecho principal está en la poca basicidad del hidrato [1]. Todas las sales que el aluminio forma con ácidos débiles son fácilmente hidrolizables, dando origen al hidrato de aluminio coloidal, incapaz por lo tanto de atravesar las membranas vivas. No podemos contar, pues, en el caso de nuestro elemento, con la ayuda, como disolvente, del ácido carbónico; tal se nota en el caso del hierro y del manganeso. Además las sales de aluminio más difundidas son los silicatos, compuestos muy estables, especialmente en presencia de los ácidos vegetales. El alumbre, una de las sales solubles del aluminio, encontrándose naturalmente en la corteza terrestre, es absorbido por las plantas. Fluri pudo comprobar asimismo que el aluminio es arrastrado al torrente vegetal por diversas plantas acuáticas, cuando se presenta disuelto bajo la forma de ion [2]. Pero, con todo,

[1] Euler, *Grundlgen und ergebnisse der Pflanzenchemie*, II, página 155. 1908.

[2] *Loc. cit.*

no se ha podido comprobar cuál es el papel que desempeña en los intercambios, qué modificaciones sufre desde su entrada al torrente, cuál es su acción precisa ante la célula vegetal. El caso muy especial de las concreciones de aluminio en el parénquima de empalizada en las hojas del Symplocos nos está revelando la formación de un cuerpo insoluble á fuerza de acumulación de materia; pero este hecho, propio de una especie, no se puede generalizar, y para las demás se ignora si el elemento es retenido en la planta ya como elemento constitutivo, ya como cuerpo puesto en reserva ó si es abandonado al medio, bajo una forma ú otra, al estado de producto inutilizable ó como producto que, siendo la base de fenómenos catalíticos, llegue al medio para evolucionar nuevamente y constituir una cadena completamente cerrada.

Pero la presencia de un elemento en un sér no es una prueba de su contribución y utilidad, en lo que concierne al funcionamiento vital.

La extremada difusión de los compuestos de aluminio hace que este elemento se halle, sin excepción, presente en los medios culturales; y estando así en contacto con el vegetal sometido al análisis, ha sido la causa de que su existencia en las cenizas se haya atribuído en muchos casos á mero accidente. No son raras, pues, las notas de los autores al hojear los datos acumulados en este sentido: « Alúmina proveniente del suelo », « alúmina proveniente del polvo adherente á las plantas », etc.

Nos encontramos, pues, en una posición ambigua, muchas dudas se suscitan; no podemos atribuir á nuestro elemento sino un valor negativo, un papel indiferente. Está allí presente porque la planta lo absorbe, encontrándolo en forma soluble en el medio; pasa al torrente, y á juzgar por las observaciones que Fluri hizo del poder especial que estas sales tienen en presencia de substancias plasmolizables, paralizando la impermeabilidad de la membrana del plasma, es de esperarse que rompan el equilibrio en los fenómenos osmóticos de las células y produzcan una honda perturbación en el organismo que se traduce en manifestaciones de vegetación raquítica.

La fase de las investigaciones realizadas por el análisis cambia cuando el método sintético viene á comprobar si aquellos datos tienen razón de ser, dándoles el valor que antes no se les pudo atribuir sino de un modo condicional; el método sintético, que nos permite experiencias directas, manejando medios ya privados por completo del elemento por ensayar (ensayos testigos), ya con cantidades variables y perfectamente conocidas.

Algunos datos históricos

El estudio de la influencia de las sales de aluminio en la vegetación data de nuestros días. Las experiencias son realizadas en terreno plena-

mente conocido y estudian, no ya la presencia, sino la influencia de las sales de aluminio sobre determinadas culturas.

Jamano [1], en 1907, con experiencias realizadas en Tokio, comprobó que el alumbre ordinario en dosis de 0gr2 por ciento mata rápidamente pequeñas plantas de centeno en tres semanas, efectuando los cultivos en agua. Esa acción nociva fué aminorada, efectuando ensayos semejantes, pero cambiando de medio: valióse del suelo.

Disminuyendo las dosis entre 0,02 y 0,002 por ciento de alumbre amoniacal y experimentando sobre centeno y lino, teniendo cuidado de eliminar del resultado la acción fertilizante del amoníaco, permitiéronle constatar una acción netamente propicia, que se tradujo en aumento de peso en la recolección.

En 1911 ensaya Stocklasa [2], en Bohemia, la influencia del aluminio sobre cultivos de remolacha, obteniendo los resultados siguientes:

Superficie de cada parcela 5000, abonos agregados por hectárea:

1° A cada parcela 50 kilógramos P_2O_5, al estado de superfosfato: 60 kilógramos de K_2O al estado KCl;

2° Además de lo indicado á las parcelas por experimentar: 9 kilógramos de Al al estado de sulfato.

Primera experiencia

Peso de Al al estado de sulfato	0	9 kgr.
Peso de las raíces, por hectárea	35.800 kgr.	36.100 kgr.
Aumento, por hectárea	—	300 kgr.
Peso de las hojas, por hectárea	27.400 kgr.	27.500 kgr.
Azúcar por ciento de raíces	17.3 °/o	17.5 °/o
Azúcar total, por hectárea	6.193 kgr.	6.317 kgr.
Aumento de azúcar, por hectárea	—	124 kgr.
Aumento de azúcar, por ciento de testigo.	—	2.0 °/o

Segunda experiencia

Peso de Al introducido, por hectárea	—	9 kgr.
Peso de raíces, por hectárea	36.200 kgr.	38.000 kgr.
Aumento de raíces, por hectárea	—	1.800 kgr.
Peso de hojas, por hectárea	18.400 kgr.	20.800 kgr.
Azúcar por ciento de raíces	16.5 °/o	16.7 °/o
Azúcar total, por hectárea	5.973 kgr.	6.346 kgr.
Aumento de azúcar, por hectárea	—	373 kgr.
Aumento de azúcar, por ciento de testigo.	—	6.2 °/o

[1] *Bull. of Agr. College of Tokio.* 1907.

[2] Experiencia citada por Bertrand en el VIII Congreso de química aplicada. New-York, septiembre de 1912.

Bertrand y Agulhon [1] (París, 1912), inducidos por los interesantes resultados que dió á publicidad en 1911 Stocklasa sobre el empleo del sulfato de aluminio como abono catalizador, encontraron confirmados los datos de aquél, efectuando experiencias en macetas sobre cebada y rabanillo.

Con la pequeñísima dosis de 2 miligramos por 1 kilogramo de tierra, el rendimiento de la cebada aumentó en un 18 por ciento calculado sobre el fruto fresco y en un 17 por ciento calculado al estado seco.

En el rabanillo el aumento fué de 6 á 10 por ciento. La dosis de 4 miligramos resultó casi sin influencia sobre el fruto seco, aunque estando fresco se notara un pequeño rendimiento. Este hecho lo atribuyen á una acumulación en la planta de agua junto con el elemento, al utilizar cantidades mayores del abono catalizador. Diez miligramos por kilo de tierra resultaron ser dosis demasiado elevada, si bien en la cebada se pudo constatar un aumento en el peso del cereal fresco.

De las experiencias realizadas llegan á la conclusión de que el aluminio es un elemento propicio para los fines agrícolas.

Trabajos de índole semejante han realizado Loew, Aso, Nagaoka, Sawa y Katayama en el Japón, que tan fecundo se ha mostrado en ensayos acerca de abonos catalíticos [2].

Una experiencia previa

Acción del aluminio sobre la germinación. — Antes de entrar de lleno á mis experiencias sobre el vegetal, he tratado, siguiendo las experiencias de Morel con la modificación de Agulhon [3] de determinar la acción del aluminio en el acto de la germinación, valiéndome para ello de garbanzos (semillas de *Cicer aretinium)* y de soluciones de sulfato de aluminio.

He creído interesante realizar estos ensayos, desde que en ese primer fenómeno del funcionamiento vital la planta realiza su desarrollo á expensas de las reservas que la semilla contiene, vida muy distinta á la subsiguiente, en que, extrayendo el vegetal, del medio en que se desarrolla, los elementos necesarios á su desenvolvimiento, realiza en su seno la síntesis de las materias que irán á constituir sus órganos.

[1] Memoria presentada al VIII Congreso de química aplicada. New York, septiembre de 1912 y publicada por *Chemiker Zeitung,* número 131, página 1272.

[2] No han estado á mi alcance los trabajos de estos autores, pero recojo la citación que Bertrand hace de su obra en el artículo *Sur le rôle des infiniment petits chimiques en agriculture. Bulletin de sciences pharmacologies,* XX, página 41.

[3] AGULHON, Tesis, página 86. París, 1910.

Primera experiencia. — Constó de cinco ensayos, uno de ellos testigo, cuyo riego se efectuó con agua destilada; en los cuatro restantes se usaron en cambio líquidos conteniendo cantidades crecientes de sulfato de aluminio en la siguiente forma: $0^{gr}01$, $0^{gr}1$, 1 y 10 por litro. El medio usado fué arena al ácido clorhídrico. Se sembraron 10 semillas en cada vaso y á diario se regaban con 100 centímetros cúbicos de líquido respectivo.

Naturaleza del líquido de riego Gramos por litro	Á los 3 días Número de semillas germinación sobre 10	Á los 10 días		Á los 15 días		Observaciones
		Número de semillas germinación sobre 10	Longitud media en centímetros de la raicilla	Número de semillas germinación sobre 10	Longitud media en centímetros de las plantas	
Agua destilada...	8	8	7.46	8	11.34	Desarrollo normal.
Sulf. alumin. 0.01	8	8	7.25	8	10.95	El aspecto general de las plántulas es el mismo.
» 0.1.	3	6	2.15	6	5.49	Plantas desteñidas de aspecto pobre.
» 1...	—	Se insinúa la germinación	—	3	0.98	Muy raquíticas.
» 10..	—	—	—	—	—	Las semillas se presentan contraídas.

Segunda experiencia. — El resultado obtenido en el ensayo anterior me indujo á insistir con soluciones mucho más diluídas. Las proporciones de la sal de aluminio fueron $0^{gr}001$, $0^{gr}005$, $0^{gr}01$ y $0^{gr}05$, efectuando también un ensayo testigo con agua destilada. En los cuatro vasos las semillas se comportaron sin variantes con el caso normal; parece que no notaran la presencia de un cuerpo extraño en su medio.

De estas observaciones se deduce que las sales de aluminio, aun en dosis infinitesimales, no ejercen acción favorable alguna en el acto de la germinación, y que soluciones concentradas de las mismas sales retardan el acto y atrofian al individuo, tanto más cuanto más concentrada sea.

Experiencias sobre vegetales superiores

Medios sintéticos. — He realizado mis experiencias que caen bajo el dominio del método sintético, unas en medio líquido, otras en medio só-

lido inerte, agregándole en líquidos nutritivos las substancias minerales necesarias al desenvolvimiento; experiencias que, aunque no me proporcionaran los vegetales con la frondosidad que un medio natural podría darles, me llevaban, por medio de la comparación con un ensayo tipo y con el manejo de medios preparados al efecto y, por lo tanto, perfectamente conocidos, á poder valorar la influencia de las sales que se ensayaban. He elegido para mis experiencias especies comunes, tales el garbanzo *(Cicer aretinium)* y la lenteja *(Ervum-lens)*.

Culturas en medios líquidos. — El dispositivo usado fué en extremo sencillo, según se puede apreciar en las fotografías, desde que, dadas las especies que me proponía ensayar, no podía usar con ellas de la rigurosidad que los ensayos de esta índole requieren para evitar acciones bacterianas, consecuencia de la falta de asepsia en los medios y en las semillas.

El garbanzo no se puede cultivar en esas condiciones: la germinación es normal, el tallo crece, pero las hojas no alcanzan á desarrollarse y la planta muere y se deseca en algunos días.

Igual fenómeno he observado en las lentejas y será quizás común á todas las leguminosas, las cuales parecen necesitar de la simbiosis bacteriana, á pesar de los nitratos presentes en las soluciones nutritivas.

Proceder sin la asepsia necesaria, por otra parte, nos conduciría á errores lamentables, en caso de que, al experimentar, no tuviéramos un ensayo tipo; de modo que todas las circunstancias que podrían actuar, modificando nuestros resultados en los individuos sometidos á la experiencia, serían comunes con los de aquél.

Los vasos destinados á los cultivos tenían una capacidad de 750 centímetros cúbicos, cerrados en su parte superior por un dispositivo de cristal, que sostenía á las semillas mediante un diafragma de tela blanca perfectamente desengomada, con tantas perforaciones cuantas raíces tuvieran que atravesarlo. De este modo se mantenía la semilla en una atmósfera húmeda, sin estar sumergida en el agua.

Mediante un vástago lateral de vidrio, se insuflaba aire cada veinticuatro horas y la renovación de los líquidos se efectuaba semanalmente.

Para no herir el fototropismo negativo de la raíz, usé de ligeras cajas hechas de papel obscuro, dentro de las cuales disponía los vasos. Por lo que se refiere á luz, sol y aire, todos los vasos han recibido su influencia por igual.

El líquido nutritivo usado tenía la fórmula siguiente:

Solución normal de Knop	Gramos
$Ca\ (NO_3)_2$	1.00
K_2HPO_4	0.25
KNO_3	0.25
$MgSO_4$	0.25
$FeSO_4$	0.05
$MnSO_4$	0.05

Agua destilada hasta 1000 centímetros cúbicos.

Este líquido me ha servido invariablemente para los ensayos, al cual se le ha agregado cantidades conocidas de sales de aluminio, en proporción distinta según los casos.

En una operación previa se colocaban las semillas por germinar en arena pura y húmeda, hasta alcanzar las radículas 2 centímetros más ó menos; eran transportadas entonces á los vasos, teniendo cuidado de no elegir ni las más exuberantes, ni las más pobres, sino un justo término medio. Á partir de la siembra en los líquidos, semanalmente se anotaba la longitud media de las raíces y de los tallos, con cuyos datos se han obtenido gráficas que corresponden á cada experiencia, dándonos una idea de cómo se efectuaba el crecimiento, y que no represento aquí, porque no ofrecen otra particularidad que un desarrollo regular y proporcionado á la riqueza en aluminio de cada solución.

Terminada cada experiencia, se procedió á determinar la cantidad de materia fresca y la misma al estado seco, mediante la acción de la estufa de 100 á 105° C., hasta constancia de peso.

Estas determinaciones como fundamentales, por ser ellas las que arrojarían luces sobre los rendimientos de las pequeñas cosechas; y luego, por vía ilustrativa, con carácter puramente secundario, la determinación de la cantidad de alúmina, asimilada tanto por las raíces como por los tallos. El análisis se ha encargado de revelar que este dato es de muy difícil determinación, pues si bien la presencia del aluminio indica una acción marcada sobre el crecimiento de los vegetales, como más adelante se verá en sus detalles macroscópicos, la determinación de las cantidades de sal, que operan tales fenómenos, son tan pequeñas, que muchas veces escapan á la sensibilidad de los reactivos, máxime en nuestro caso, cuando los métodos pecan de poco rigurosos.

Primera experiencia en líquidos. — Fué realizada con garbanzos, utilizando para su cultivo el medio líquido á que ya he hecho referencia.

La siembra se efectuó el 27 de agosto y el cultivo se prolongó por espacio de cuarenta días, época en que se tomó la fotografía correspondiente (pág. 97) [1].

[1] Debo hacer constar aquí mi más íntimo reconocimiento al profesor don Carlos Bruch, á cuya gentileza debo la mayor parte de las fotografías que ilustran el presente trabajo.

PESO MEDIO DE UNA PLANTA

Aluminio por litro de líquido nutritivo en mgr.	Fresca				Seca			
	Raíz	Hojas	Semillas	Total	Raíz	Tallos	Semillas	Total
0.....	2.3412	3.3188	0.5480	6.1080	0.1314	0.2300	0.1240	0.4854
5.....	3.0526	3.4222	0.1986	6.6734	0.1486	0.2540	0.1329	0.5355
25.....	1.4818	2.8268	0.4107	4.7193	0.1594	0.1752	0.1288	0.4634
50.....	0.6356	1.3082	1.0554	2.9992	0.0872	0.1580	0.0781	0.3233

Por ciento

Aumento con relación al ensayo tipo :

Vaso nº 2 con 5 miligramos sulfato de aluminio, materia verde..... 9

Vaso nº 2 con 5 miligramos sulfato de aluminio, materia seca..... 10

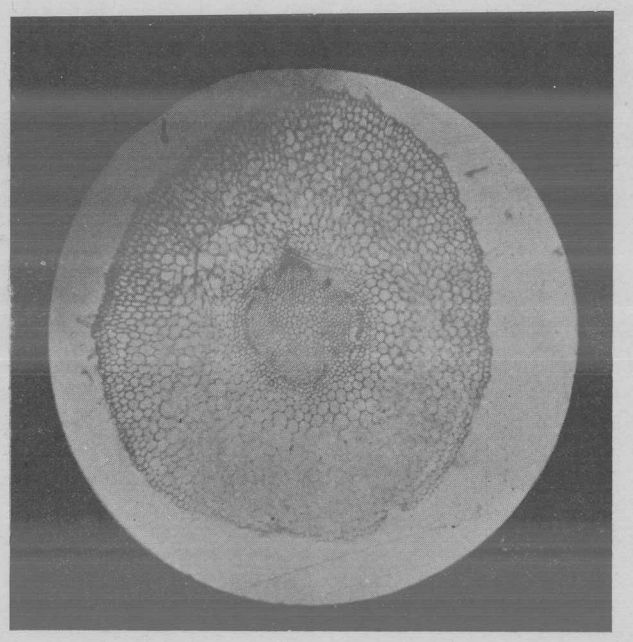
El cuadro adjunto ofrece los datos obtenidos, por lo que se refiere á los pesos de las plantas en estado fresco y secas, así como las concentraciones respectivas del sulfato de aluminio, sal en la cual recayó mi elección. Cada vaso contenía seis plantas, excepto el número 2 en donde se malogró un ejemplar. Observada la semilla para explicar la falta de desarrollo, encontré que le raicilla había sido herida al disponerla, y ésto, cuando por el tiempo transcurrido ya no era oportuno reemplazarla. La ausencia de un pie en ese vaso hace que á primera vista no manifiesten mayor exuberancia los ejemplares que contiene; sin embargo, calculado el promedio para cada individuo, acusa un rendimiento apreciado en un 9 por ciento, tratándose de la planta verde, y en un 10 por ciento en la materia seca. No sucede con las raíces lo que con las hojas, pues, á pesar de estar en menor número que los demás vasos, el conjunto manifiesta su mayor turgencia y abundancia.

En los vasos 3 y 4 se manifiesta claramente la acción tóxica del aluminio, no sólo con el descenso del peso, sino hasta en el aspecto mismo de las plantas; su vegetación se torna clorótica y la atrofia se observa con predileción en la raíz.

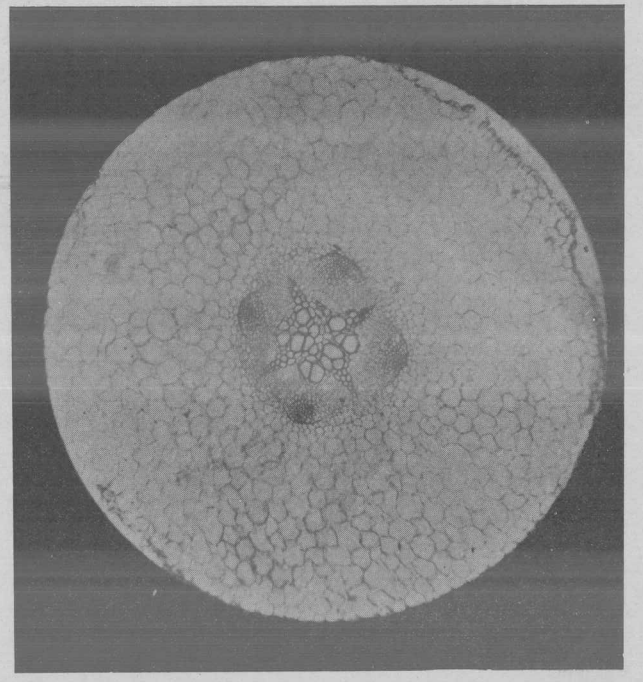
El estudio histológico [1] efectuado en las raíces del ensayo testigo y las del vaso 4, que eran las más atrofiadas, nos demuestra claramente que la miseria de la planta, bajo la influencia de una cantidad excesiva de aluminio, es debida en gran parte al poder astringente de sus sales, pues

[1] Mi gratitud al profesor A. C. Scala, á cuya pericia y gentil dedicación debo los estudios histológicos que ofrezco.

Fig. 1 — Cultura de garbanzos en medio líquido



Raíz nº 1. Ocular nº 2. Objetivo nº 4 *b*



Raíz nº 2. Ocular nº 2. Objetivo nº 4 *b*

Fig. 2. — Estudio histológico de la raíz de garbanzo

los cortes ilustrativos nos revelan una atrofia por contracción especialmente de los haces leñosos.

Muy bien caracterizados (corte 1), apenas se destacan diferencias entre antiguos y nuevos en el corte 2. Nada diré en cuanto á las células de la zona cortical, donde la contracción mayor se nota en la región externa, quizás por el contacto más inmediato con los líquidos nocivos, influencia puramente exterior.

Debo observar que los cortes se han hecho tratando en lo posible de mantener igualdad de condiciones. Han sido efectuados sobre una raíz secundaria en cada individuo.

Las histología de los tallos no ha ofrecido mayores particularidades, siendo las diferencias entre un ensayo y otro apenas sensibles.

Cumplida así la misión del primer paso, entré á investigar la cantidad de alúmina asimilada, tarea ardua que me obligó á caminar con pies de plomo, dada la pequeña cantidad de muestra adquirida para cada ensayo y dadas las cantidades tan ínfimas de alúmina por analizar.

Como para seguir los métodos usados, me hubiera visto en la necesidad de fraccionar aún esas pequeñas muestras, allané el nuevo inconveniente con el proceder siguiente:

Desde que el único elemento que había variado en las experiencias era la sal de aluminio, consideré que estando los vegetales en análogas condiciones para los demás factores del medio, ellos debían haber sido asimilados por igual; por lo tanto, fraccioné las muestras sólo en el ensayo tipo que me proporcionaba un material relativamente abundante, para determinar por una parte ácido fosfórico y por la otra la totalidad de los tres: hierro, alúmina y fosfórico, y, deduciendo el hierro, obtener la alúmina por diferencia.

En los demás casos, en una única muestra hice la última determinación; el ácido fosfórico lo consideré como en el ensayo testigo, pero siempre proporcional á la materia incinerada.

Así obtuve datos que consigno en el cuadro siguiente:

Número	Plantas	Cenizas	Materia orgánica	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	Observaciones
1	Raíces.....	0.0918	0.1161	0.00157	0.10049	—	Hay una diferencia entre el dato total y la suma de Fe_2O_3 y P_2O_5 pero no atribuible á Al_2O_3 por no haber sido positivas las reacciones de este cuerpo.
	Semillas.....	0.0362	0.1180	0.00326	0.00068	—	
	Hojas.....	0.0824	0.2163				
	Planta comp^ta	0.2104	0.4504				
2	Raíces.....	0.1096	0.1267	0.00188	0.00052	0.00081	
	Semillas.....	0.0344	0.1261	0.00331	0.00048	0.00046	
	Hojas.....	0.0862	0.2368				
	Planta comp^ta	0.2302	0.4895				
3	Raíces.....	0.1010	0.1426	0.00172	—	0.0005	
	Semillas.....	0.0374	0.1226	0.00348	0.00045	—	
	Hojas.....	0.0894	0.1604				
	Planta comp^ta	0.2256[1]	0.4258				
4	Raíces.....	0.0250	0.0831	0.00042	—	vestig.	
	Semillas.....	0.0618	0.0678	0.00281	vestig.	—	
	Hojas.....	0.0374	0.4518				
	Planta comp^ta	0.1242	0.3026				

De estos datos se desprende que hay mayor abundancia de alúmina en las raíces, circunstancia que vendría á corroborar las aserciones de Berthelot y André, cuando dicen que la alúmina es detenida por las raíces casi en su totalidad, después de su absorción ó su fijación [2], si no fuera porque expongo aquí mis más vehementes dudas acerca de los datos en cuestión, pues fácilmente podría ir á enriquecer los resultados el hecho de haber las raíces estado en contacto con los líquidos aluminosos, durante un tiempo más ó menos largo, que ha tornado profunda una simple adherencia y que un lavaje, aunque prolijo, no haya conseguido extirpar. Sin embargo, hay algo en contra de esta duda y es el hecho notorio de la atrofia de la raíz, la cual no se nota en los tallos. La planta decrece en su vegetación, pero no hay mayor atrofia.

Así lo revelaron estudios histológicos, hechos lo mismo aun para las raíces y que no ofrezco aquí porque la similitud de uno y otro corte les quita toda importancia.

Se ve, pues, que las anomalías observadas en la raíz y ausentes en los tallos nos inclinan á suponer como verídicas las conclusiones de los citados experimentadores.

Segunda experiencia. — En líquidos nutritivos.

[1] Á pesar de aparecer las plantas de este vaso más pobres, relacionadas con el ensayo tipo, las cenizas están indicando una mayor asimilación de sales.

[2] BERTHELOT, *Chimie végétale et agricole.*

Con ánimo de observar la influencia de las sales de alúmina en otra especie, es que fué elegida la lenteja *Ervum-lens;* experiencia que se efectuó en análogas condiciones á la anterior.

Corresponde á ella los datos siguientes:

PESO DEL TOTAL DE LAS PLANTAS DE UN VASO

Al en miligramo por litro de líquido nutritivo	Fresca				Seca			
	Raíz	Tallos	Semillas	Total	Raíz	Hojas	Semillas	Total
I 0	0.1538	0.6678	0.0528	0.8744	0.0464	0.1214	0.0152	0.1830
II 5	0.4628	0.5810	0.0524	1.0962	0.0548	0.1012	0.0098	0.1590
III..... 25	0.0482	0.3662	0.0208	0.4352	0.0208	0.0700	0.0090	0.0998
IV..... 50	0.0334	0.2704	0.0350	0.3388	0.0194	0.0566	0.0122	0.8820

De los datos de esta experiencia se deduce que en igualdad de condiciones la lenteja resiste menos la acción del aluminio que la especie anterior, esto es, que su óptimum estaría ubicado en dosis aún más pequeña que la que corresponde al garbanzo. En efecto, los datos comprueban que la parte del follaje decrece aun en el vaso número 2, habiéndose tenido que lamentar la pérdida de varios pies en los distintos números quizá por un medio excesivo. Sin embargo, un vestigio se observa aún de la acción benéfica del aluminio, que hace prever que la dosis óptima de esta planta está aún más abajo de 10 miligramos por litro, y ese vestigio se observa en las raíces de las plantas correspondientes al ensayo 2. Ellas han alcanzado un desarrollo mayor que las del ensayo testigo, así lo acusa su peso, tanto frescas y secas como calcinadas, pero ello no es lo suficiente como para alcanzar rendimiento apreciable en la planta total.

He aquí el cuadro correspondiente, cuyos datos constatan lo observado en la experiencia anterior, de que las raíces son especialmente favorecidas por la acción de nuestro elemento, pues no alcanza la parte verde aún un aumento de peso, cuando ya la raíz lo está acusando.

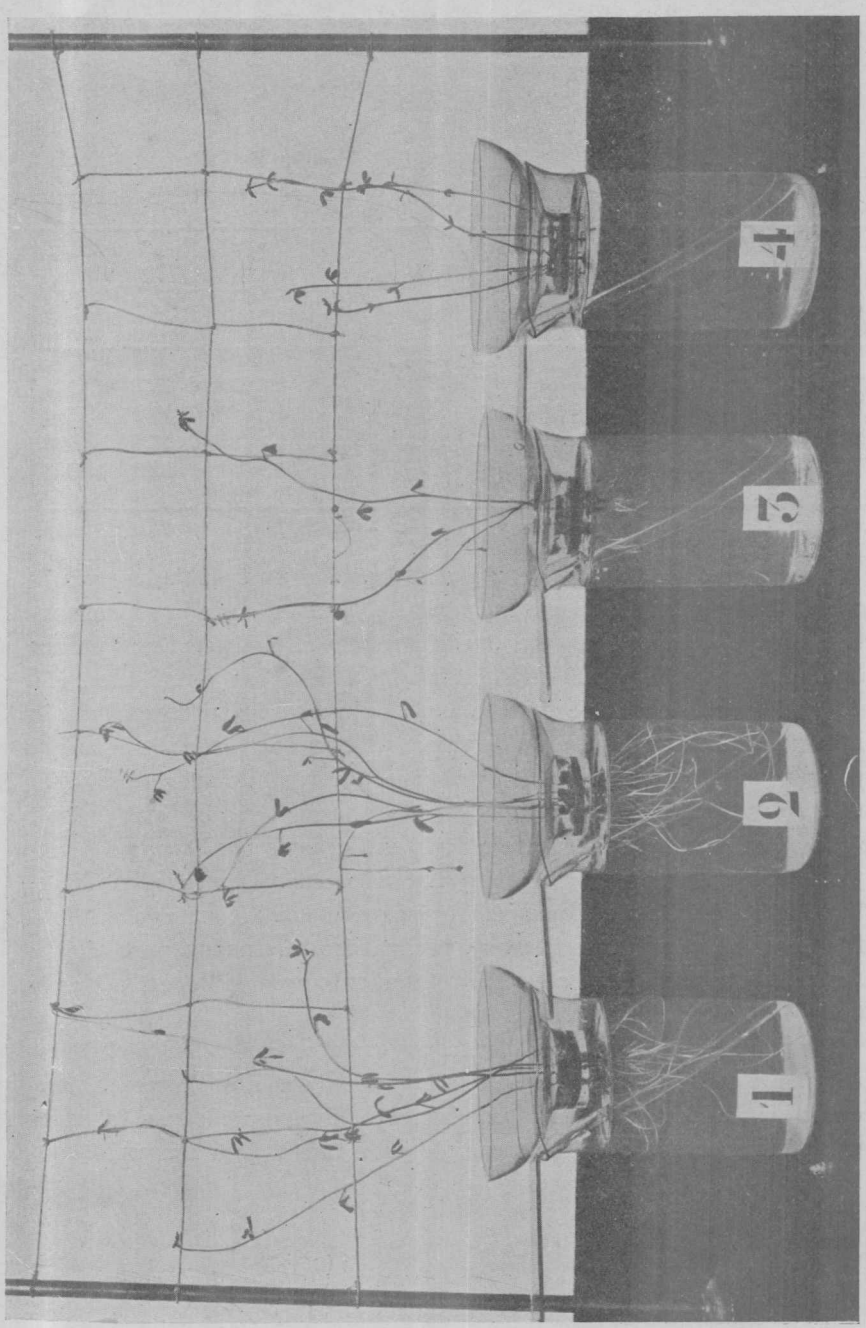


Fig. 3. — Cultura de lentejas en medio líquido

PESO MEDIO DE UNA PLANTA

Al en miligramo por litro de líquido nutritivo	Fresca			Seca			Cenizas		
	Raíz	Hojas	Total	Raíz	Hojas	Total	Raíz	Hojas	Total
I..... 0	0.0538	0.6678	0.716	0.0464	0.1214	0.1678	0.0048	0.0156	0.0204
II..... 5	0.0628	0.5810	0.6438	0.0548	0.1012	0.1560	0.0092	0.0134	0.0226
III..... 25	0.0262	0.3662	0.3924	0.0208	0.0700	0.0908	0.9036	0.0096	0.0132
IV..... 50	0.0234	0.2704	0.2938	0.0194	0.0566	0.0760	0.0008	0.0070	0.0078

Cultura sobre arena

Es muy penosa la adquisición de este medio en las condiciones que las culturas lo exigen, pues la presencia de sales en exceso, perjudiciales á las plantas, hace que se tenga que luchar con su eliminación, si no completa, por lo menos en dosis tal que permita al individuo desenvolverse y poder apreciar los resultados de la experiencia realizada.

Tratamientos repetidos con ácido clorhídrico concentrado y lavajes con agua destilada, sucedidos de una apropiada calcinación, no fueron suficientes en este caso para extraer por completo las sales, pues se trataba de una arena común y por lo tanto muy impura.

Ensayada la solubilidad en el agua, no encontré de ella residuo apreciable, no así sometiéndola á la acción del ácido clorhídrico concentrado y en caliente por espacio de seis horas. Dejó un residuo escaso de sales de hierro y pequeñísimas cantidades de alúmina que, aunque no resultaba una condición desventajosa, no desistí de ensayar en él.

Otro inconveniente proporcionaron las macetas, pues debido á la materia de que están fabricadas, contribuían fácilmente á alterar el medio, ofreciendo á la planta un contingente más ó menos grande de sales. Evité en lo posible esto, revistiéndolas interiormente de una ligera capa de parafina, precaución que, si bien era un obstáculo á la aereación y exudación del medio, es desventaja esta siempre más aceptable que la anterior.

Elegí para este ensayo el garbanzo, sembrando en cada maceta, que contenía 2 kilos de arena, semillas en número de 5, con fecha 5 de octubre. El líquido de riego fué el mismo usado como medio en las culturas anteriores y la serie se compuso de un ensayo tipo y 3 con cantidades de alúmina creciente hacia el número más alto.

El riego se efectuó en la siguiente forma: diariamente se suministra-

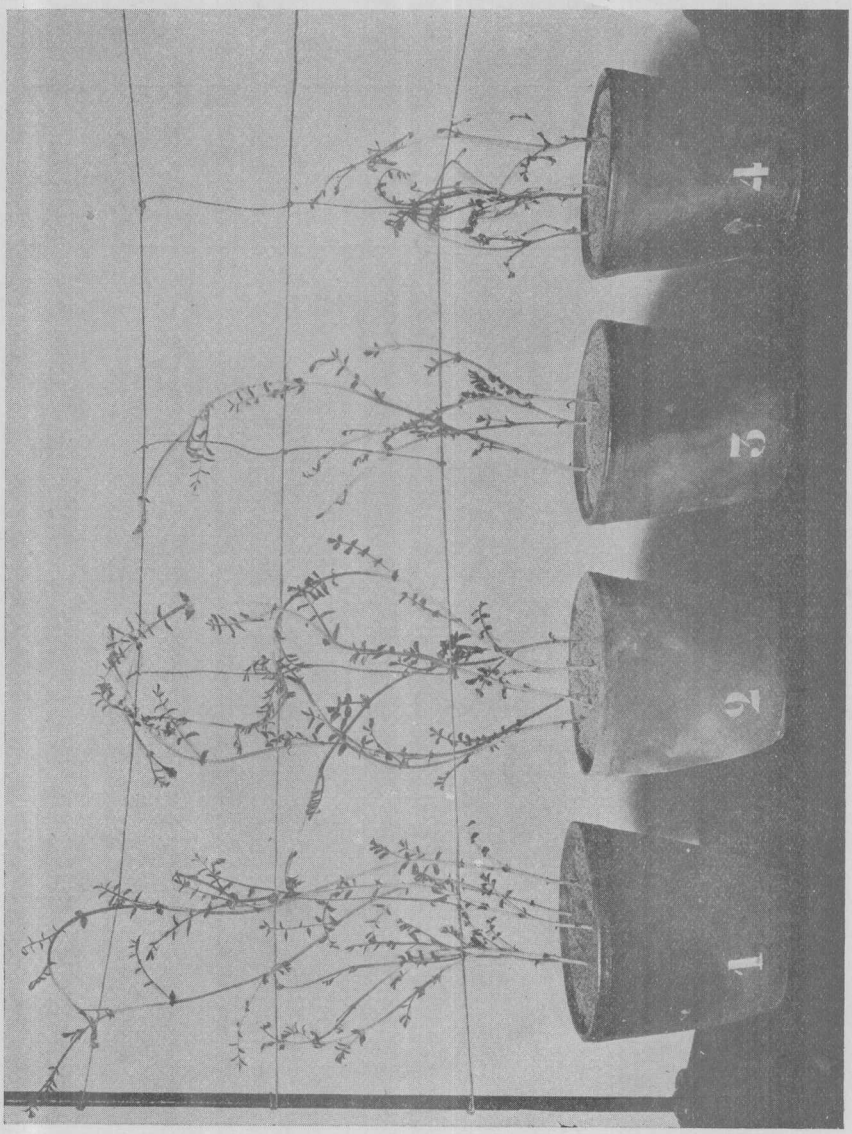


Fig. 4. — Cultura de garbanzos en arena

ban 100 centímetros cúbicos á cada maceta, de modo que las cantidades de aluminio agregadas por día eran :

	Miligramos
Ensayo tipo	0
» 2.....	0.01
» 3.....	0.02
» 4.....	0.03

Á los diez días se pudieron observar en las macetas 1 y 2 plantitas normales de una altura media de 7 centímetros. El crecimiento fué mucho más lento en los vasos siguientes, notándose la pérdida de 2 pies en el número 3 y 1 en el 4. Pasando de las anteriores á estas últimas se notaba una gradación en el color, siendo las plantas de la maceta 4 notablemente cloróticas. Vivieron por espacio de 25 días, á partir de los cuales se empezaron á manifestar como irresistibles al medio.

He aquí los datos de esta experiencia :

PESO MEDIO DE UNA PLANTA

Al agregado cada 2 kilos de arena en miligramos	Fresca			Seca		
	Raíz	Hojas	Planta total	Raíz	Hojas	Planta total
I..... 0	0.9312	3.1076	4.0388	0.0984	0.3124	0.4108
II..... 0.25	0.6432	2.9200	3.5632	0.0862	0.3000	0.3862
III..... 0.50	0.0984	1.2998	1.3982	0.0528	0.1302	0.1830
IV..... 0.75	0.0532	0.9460	0.9992	0.0256	0.0846	0.1302

Como se puede comprobar por los resultados expuestos en el cuadro adjunto, esta experiencia ha sido de resultados puramente negativos, pero ha indicado una modificación por realizar en las subsiguientes experiencias.

En efecto, la adición de la sal de aluminio en la forma realizada ha sido un error, porque, si bien es cierto que se agregaba en dosis muy pequeñas, pero sumadas ellas al cabo de 25 días, resulta en números redondos :

	Miligramos
Ensayo 1.....	0
» 2.....	25
» 3.....	50
» 4.....	75

cantidad, por sí sola, descontando las adiciones, que podrá haber pro-

porcionado el medio suficiente para matar la planta, sobre todo las dos últimas.

Método mixto. — Experiencias en tierra arable.

Llegamos en nuestras experiencias al medio que la planta exige y cuyas nostalgias se han observado en los ensayos anteriores, donde, si bien el organismo se encontraba en presencia de materias capaces de coadyuvar á su desarrollo, faltábale los agregados terrosos, esos órganos fundamentales del suelo vegetal, verdaderos reservorios de las especies minerales y de sus elementos derivados por acciones químicas y bioquímicas que constituyen en el suelo el mundo de los coloides. La planta recupera aquí sus dominios, y es en ese medio que, aun con porciones apreciables del elemento por ensayar, se comporta para nuevas y especiales ediciones de modo muy interesante.

Analizada la tierra con que se operó, respondió al tipo de limoarenosa, poco calcárea, rica en humus. He aquí los datos principales:

Reacción	ligeramente ácida
Arena gruesa	19.768 %
Arena fina	25.642 »
Arena muy fina	19.025 »
Arcillas	20.466 »
Humus	20.000 ‰
Cal asimilable	4.076 »
Azoe total	3.789 »
Ácido fosfórico	0.983 »

Los ensayos anteriores, y muy especialmente la experiencia de resultado negativo efectuada en arena, me indujeron á extremar las dosis, que si pecaron en todos los anteriores de excesivas, fué porque se realizaron casi simultáneamente.

Primera experiencia: Maíz (3, III, 1913). — Se dispusieron las semillas en número 5 en cada maceta, con capacidad para 4 kilos de tierra. El riego con los líquidos conteniendo sulfato de aluminio se efectuó una sola vez y al principio de la experiencia, agregando las dosis de 0,1, 5 y 20 miligramos de aluminio á los vasos 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

Después de la germinación reduje al número de tres los ejemplares de cada maceta y el crecimiento se produjo con regularidad, efectuando riegos diarios con igual cantidad de agua para cada vaso.

Á los 40 días se sacó la fotografía, donde se observa son los ejemplares del número 2 y 3 los más hermosos, correspondientes á 0,1 y 0,5 miligramos de aluminio.

En la misma relación estaban las raíces, indicando el desarrollo en las de las macetas citadas que no hubieran podido seguir por mucho tiempo aún, por estrechez de la vasija.

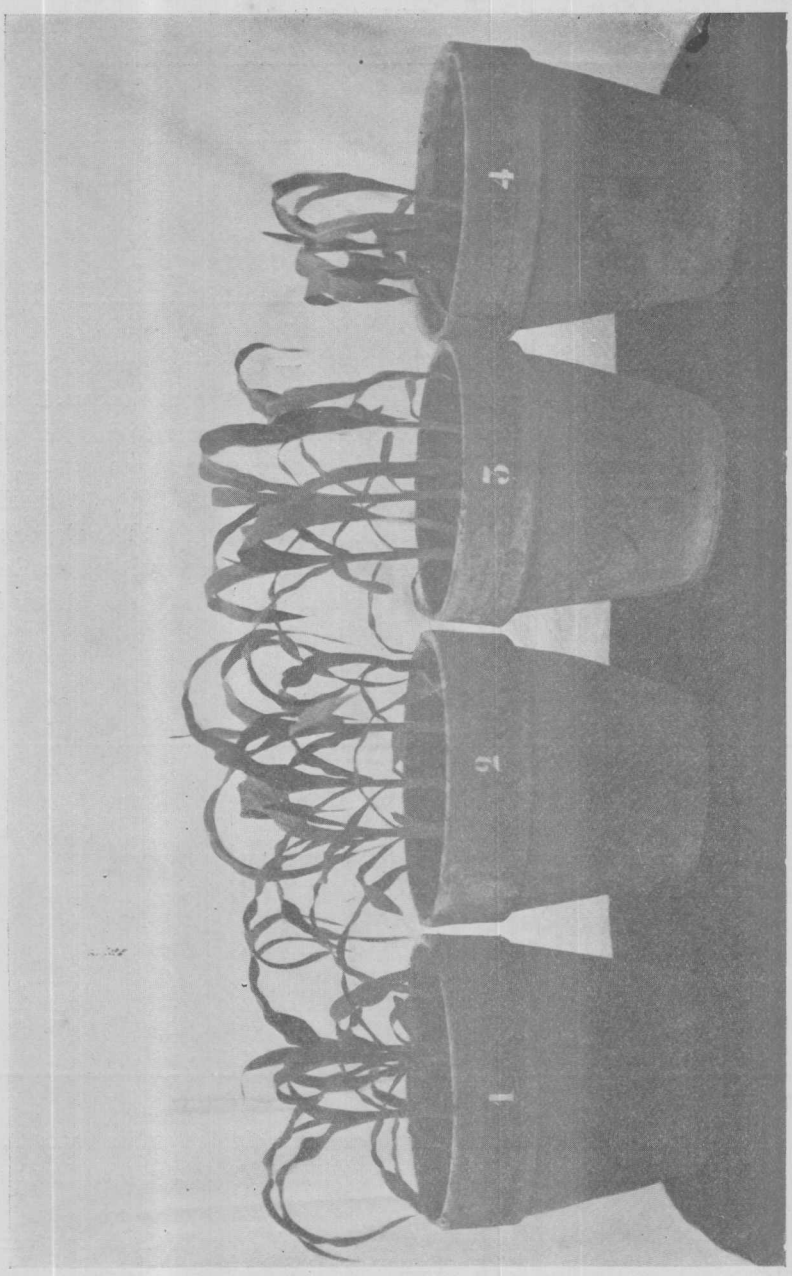


Fig. 5. — Maíz en tierra arable

He aquí los datos:

PESO MEDIO DE UNA PLANTA

Al en miligramo por kilo de tierra	Fresca	Rendimiento	Seca	Rendimiento
I..... 0	7.5833	—	0.8008	—
II..... 1	8.9333	17 °/₀	0.8983	12 °/₀
III..... 5	8.8733	10 °/₀	0.8338	4 °/₀
IV..... 20	5.4666	—	0.5503	—

Segunda experiencia: Habas (3, III, 1913). — Una modificación hay en este ensayo, en la forma de suministrar el elemento que nos ocupa. Tamizada la tierra, fué homogéneamente mezclada con el sulfato de aluminio reducido á polvo muy fino y en las siguientes proporciones: 0, 1, 2, 5, 10 y 20 miligramos respectivamente á los vasos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 por kilo de tierra, teniendo las macetas capacidad para tres kilos. Los riegos se efectuaron á diario con cantidades iguales para cada ensayo de agua destilada. La fotografía fué tomada á los treinta días y los datos dicen lo siguiente:

PESO MEDIO DE UNA PLANTA

Sulfato de aluminio por kilo de tierra en miligramo	Fresca	Rendimiento	Seca	Rendimiento	Cenizas
I..... 0	10.0500	—	0.8628	—	0.1628
II..... 1	11.9500	18 °/₀	0.9926	15 °/₀	0.1960
III..... 2	10.9540	8 °/₀	0.9504	10 °/₀	0.1864
IV..... 5	11.5030	14 °/₀	0.8812	2 °/₀	0.1952
V..... 10	9.5166	—	0.8206	—	0.1426
VI..... 20	8.3666	—	0.6890	—	0.0964

Como se puede ver, los rendimientos son apreciables en los vasos 2, 3 y 4 que tenían sal de aluminio en las cantidades de 1, 2 y 5 miligramos respectivamente.

Debo hacer constar que en esta serie efectué los análisis de las cenizas obtenidas, según los datos expuestos, y todos los esfuerzos hechos para caracterizar la alúmina han sido infructuosos en la mayoría de las macetas.

Se han comprobado vestigios únicamente en los ejemplares de los nú-

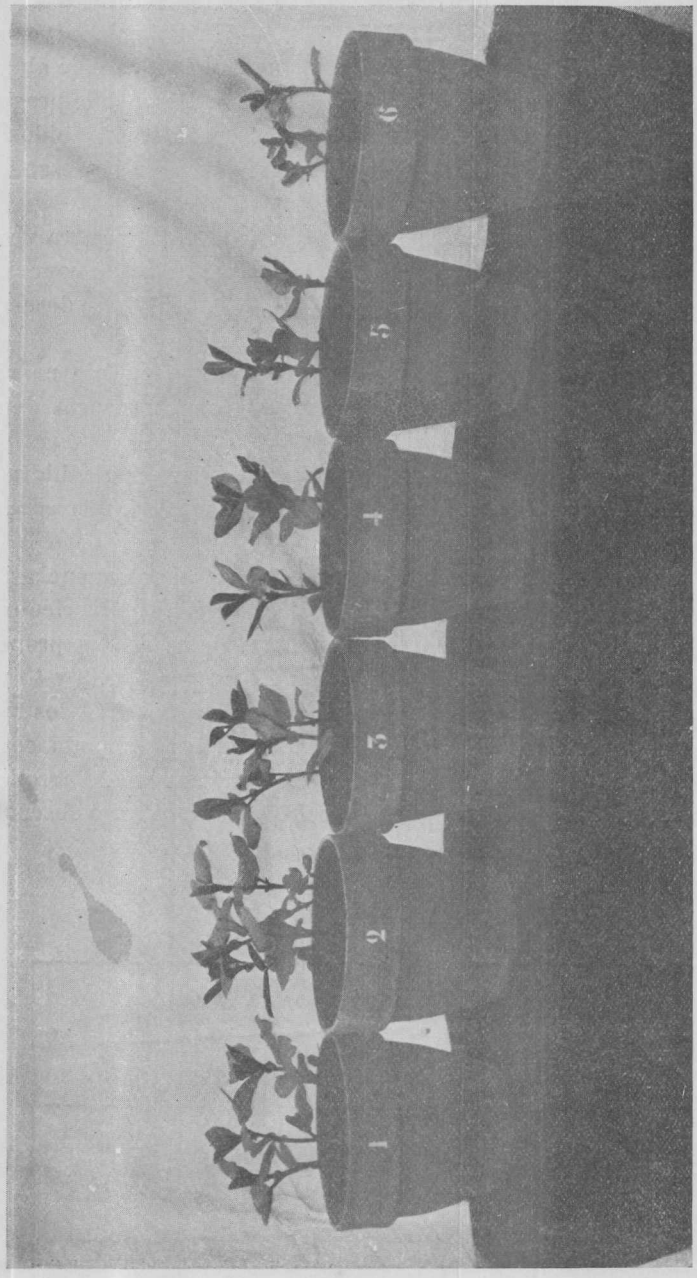


Fig. 6. — Habas en tierra arable

meros 4 y 6, hecho que parece estar en contradicción con la influencia favorable que el aluminio ejerce.

Tercera experiencia : Avena (20, IV, 1913). — Un último ensayo se realizó para alejar una duda. Hasta aquí había usado el sulfato de aluminio por ser la sal, por su solubilidad, de fácil manejo. Pero cabe preguntar ante los resultados de las experiencias citadas : ¿ son ellos debidos á la acción del aluminio, como se ha supuesto, ó son efecto de la presencia del ion ácido ?

Duda muy bien planteada desde que no sería ésta la primera vez que se atribuye á tales iones un papel así interesante. De todos conocido es el importantísimo papel de intermediario que el ion sulfúrico desempeña para combatir la clorosis.

Igual pregunta cabría si en lugar del sulfato de aluminio usáramos el cloruro ó cualquier otra sal, cuya presencia y acción podría descomponerse en dos factores [1].

Para eliminar estas dificultades es que dispuse operar con hidrato de aluminio, desde que el uso de aluminatos me colocaría en la condición que trataba de eliminar.

Lo preparé por simple precipitación con amoníaco, en ausencia de sales amoniacales ; después de prolijo lavaje, desequé y pulvericé convenientemente, forma en que fué mezclado con la tierra en las proporciones siguientes : 0, 2, 5 y 10 miligramos para los vasos 1, 2, 3 y 4 respectivamente. Cada maceta contenía plantas en número de 12. Á los treinta días fueron fotografiadas, y al extraerlas de la tierra, se pudo comprobar que las raíces de las plantas del número 2 tenían un desarrollo notable con relación á las demás, como asimismo se puede observar en las hojas.

PESO MEDIO DE UNA PLANTA

Cantidad de $Al(OH)_3$ agregada por kilo de tierra en miligramo	Fresca	Readimiento	Seca	Rendimiento
I..... 0	2.0214	—	0.2142	—
II..... 2	2.3678	17 %	0.2522	17 %
III..... 5	2.1224	5 %	o.2068	—
IV..... 10	1.8250	—	0.1954	—

[1] El empleo prolongado de cloruros ó sulfatos ha parecido peligroso á ciertos autores (Aso) que temen la polución del suelo por la liberación de iones ácidos.

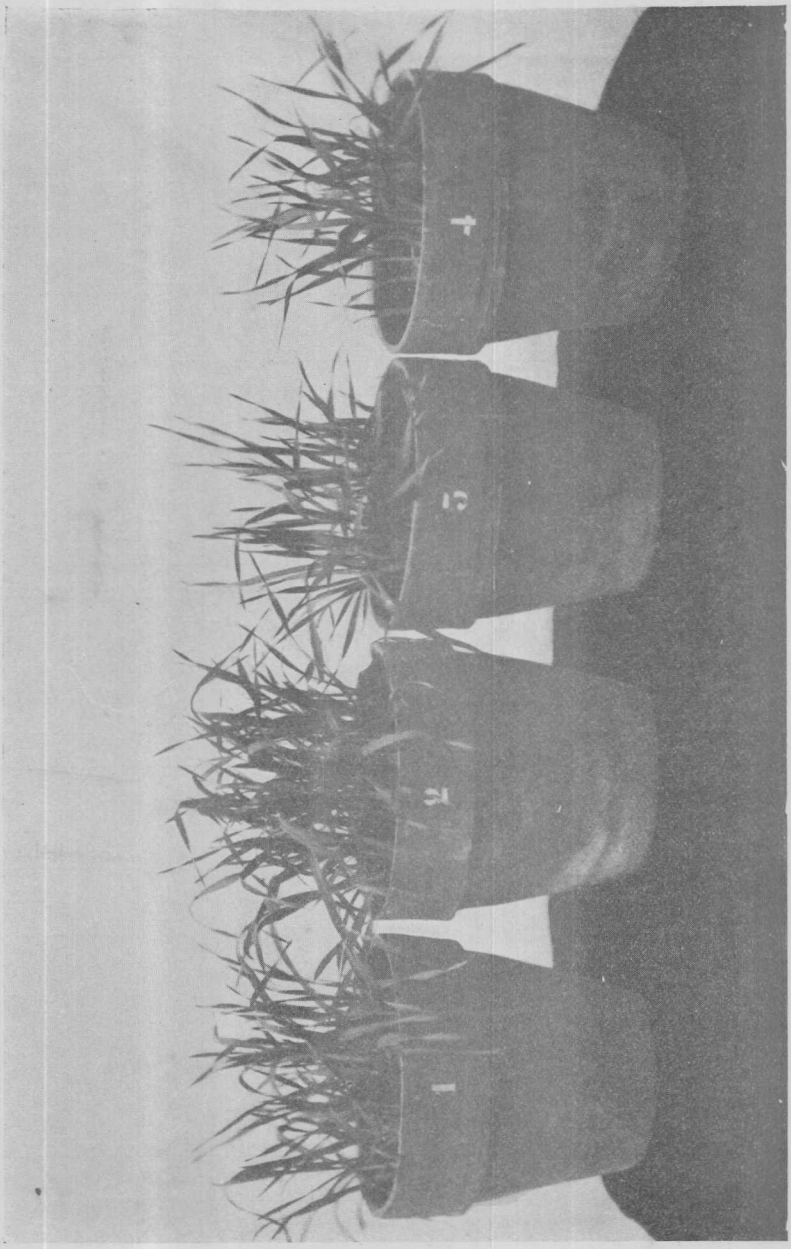


Fig. 7. — Avenas en tierra arable

Conclusiones de la parte IV

Después de haber efectuado la serie de experiencias descritas se llega á las conclusiones siguientes, tratándose de la acción de las sales de aluminio sobre las plantas fanerógamas:

1ª Las sales de aluminio no tienen ninguna acción favorable en el acto de la germinación y sí tóxica elevando dosis;

2ª El aluminio agregado en muy pequeñas dosis tiene acción netamente favorable sobre las culturas, puesto de manifiesto en el rendimiento tanto de la materia fresca como seca;

3ª Esa acción tiene un óptimum, pasado el cual la vegetación se hace cada vez más pobre, hasta llegar á las dosis tóxicas;

4ª Los fenómenos de intoxicación se manifiestan: en las hojas por una clorosis marcada, decrecimiento y muerte; y en las raíces, por una notable contracción de los tejidos;

5ª El óptimum varía con la especie vegetal, siendo unas plantas más sensibles que otras á las mismas dosis;

6ª Á pesar de la marcada influencia de las sales de aluminio sobre las plantas, su acción no se puede explicar, sino como de presencia, dado que las pequeñas cantidades que los análisis revelan en las cenizas, no son para pensarlo como parte constituyente de órganos;

7ª Pasando la dosis óptima y antes de entrar á la dosis tóxica se nota un exceso de peso en el vegetal fresco sobre el ensayo tipo, relación que se torna inversa en la materia seca unas veces, otras quizás por un alejamiento algo mayor de ese límite se observa sólo un descenso muy grande en el porcentaje de rendimiento entre la materia fresca y la desecada.

Bertrand y Agulhon [1], que observaron este hecho en experiencias realizadas con sulfato de aluminio en la cebada y el rabanillo, lo explican por una acumulación de agua en la planta, junto con el elemento al utilizar cantidades mayores de abono catalizador.

V

INFLUENCIA DE LAS SALES DE ALÚMINA SOBRE LAS LICOPODIÁCEAS

De entre los vegetales se destacan los licopodios por las cantidades variables de alúmina que les atribuyen los analistas, pero siempre ele-

[1] *Chemiker Zeitung*, número 131, página 1272. 1912.

vadas con relación á las pequeñas dosis que nos revelan las cenizas de las demás especies.

Al consignar Pellet y Fribourg [1] el siguiente cuadro:

Variedades	Autores	Años	Cenizas % de materia seca	Al_2O_3 % de ceniza
Lycopodium Chamaecyparissus	H. Ritthausen	1851	—	39.07
Chamaecyparissus	Aderholt	1852	6.60	51.85
Chamaecyparissus	Aderholt	1852	4.50	57.36
Clavatum	H. Ritthausen	1851	—	20.69
Clavatum	Aderholt	1852	4.70	26.65
Clavatum	A. H. Church	1874	2.80	15.24
Clavatum	A. Langer	1889	1.15	10.20
Polvo del comercio, 96.70 de pureza...	A. Langer	1889	1.15	15.30
Lycopodium Alpinum.....	A. H. Church	1874	3.68	33.50
Billardieri.....	—	1874	5.46	0
Billardieri.....	—	1888	5.46	trazas
Cermum.....	—	1888	—	16.69
Complanatum.....	H. Ritthausen	1851	—	36.25
Phegmaria	A. H. Church	1888	4.08	0.45
Selago.....	—	1874	3.20	7.29

analizan un licopodio que no especifican y para el cual encuentran $9^{gr}90$ de Al_2O_3 por ciento de cenizas y concluyen pidiendo se insista sobre aquellas variedades muy aluminosas, para constatar si el dato correspondiente es normal ó exagerado, debido á una cantidad más ó menos elevada de tierra.

Esta absorción fuera de lo común en las otras familias ha sido explicada por Knop, debido á que las raíces de licopodios segregan, además de ácido carbónico, ácidos orgánicos fuertes, que disuelven la alúmina del suelo y la colocan en condiciones de ser absorbidas por las raíces.

El estado en que se encuentra nuestro elemento en estos vegetales ha sido igualmente objeto de estudio, aunque no se haya podido llegar á una conclusión definitiva.

En 1888 Church en una memoria [2] expone las opiniones de distintos autores á este respecto: John opina que la alúmina se encuentra al estado de acetato; Ritthausen, al estado de malato; Arosenius, como tartrato.

Mayer [3], hablando de la alúmina encontrada en el *Lycopodium compla-*

[1] GRANDEAU, *Annales de la science agronomique*, 3ª serie, página 462. 1907.

[2] CHURCH, A. H., *Proc. Royal Soc. London*, XLIV, página 121. 1888.

[3] *Lehrb. Agr. Chem.*, 3ª edición, página 280. 1886.

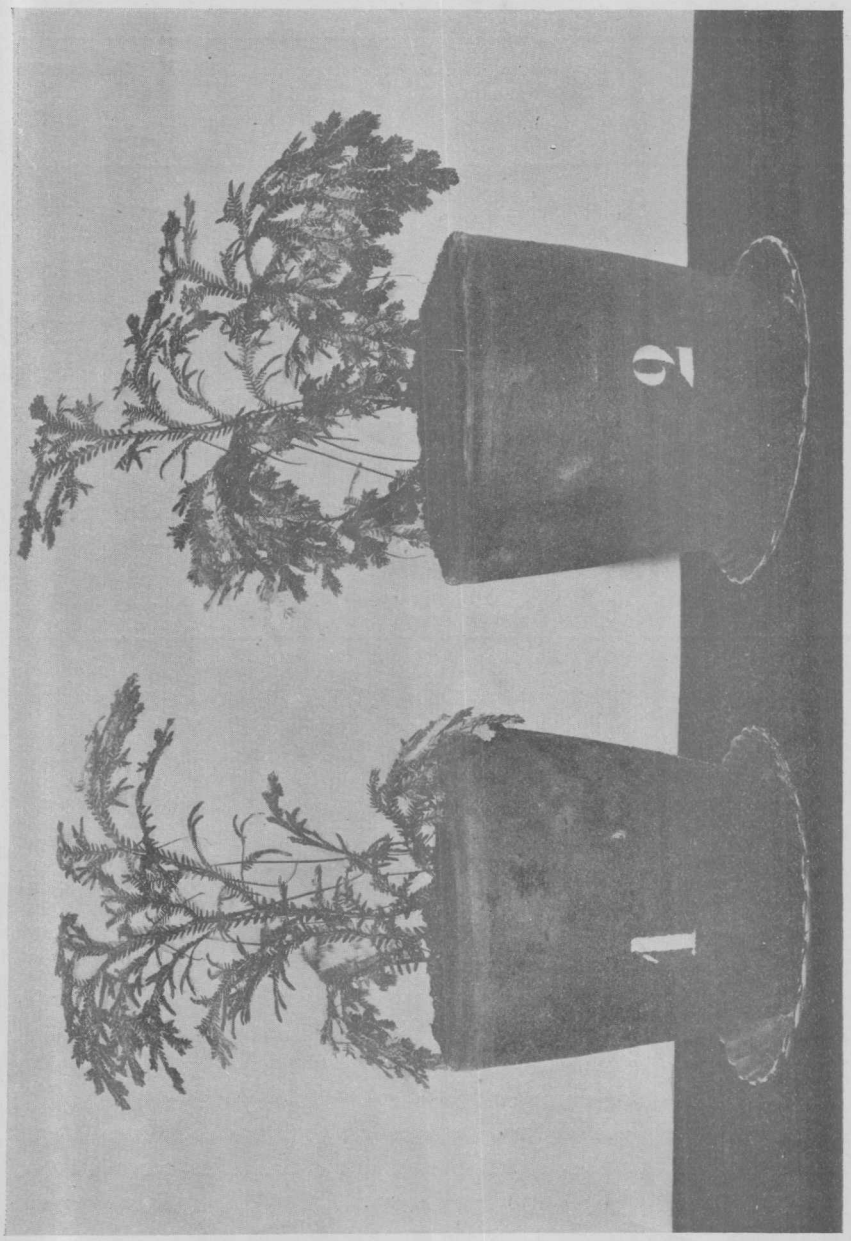


Fig. 8

natum, dice que se halla al estado de acetato y en cantidades tales, que puede utilizarse directamente como mordiente.

Pfeffer, W. [1], en fin, refuta la opinión de Arosenius, diciendo que es inexacto se encuentre la alúmina en el licopodio al estado de tartrato.

Haya ó no especies que alcancen un porcentaje elevado, en general los licopodios son especies ricas en aluminio, y este dato me llevó á hacer ensayos con algunas variedades de estas plantas, sometiéndolas á la acción de las sales de alúmina, no ya en dosis infinitesimales, sino en cantidad apreciable.

Cada experiencia constaba sólo de dos ejemplares: el número 1 regado diariamente con agua destilada; el número 2 con cantidad igual de una solución 0^{gr}1 por mil de sulfato de aluminio, usando para los cultivos tierra arable.

El punto de partida no fueron los esporos, como hubiera sido de desear; las dificultades que el caso ofrecía, hicieron que partiera de pequeñas plantitas, elegidas con todo cuidado entre las más semejantes.

Primera experiencia : Licopodium capensis (12, IX, 1912). — El ensayo se hizo en un lugar apropiado para el desarrollo de la planta, con techo cubierto, sin corriente de aire y con bastante humedad. El crecimiento se notó bien pronto, mayor en el individuo 2, y la experiencia se hubiera continuado, á no ser porque á los treinta y dos días sorprendí al licopodio 1 con parte de sus hojas mustias, momento propicio para sacar la fotografía que ofrezco página 114.

Prolijamente lavados, procedí á determinar el peso de la materia fresca, luego desecada á 100-105°, las cenizas, y en ellas, por los métodos indicados, la alúmina, obteniendo los datos siguientes:

Licopodium capensis

	1	2
Planta fresca	12.6530	15.1634
» seca	1.0330	1.9400
Cenizas	0.0408	0.0852
Materia orgánica	0.9922	1.8548

Cenizas [2]

P_2O_5	7.0460	7.6520
Fe_2O_3	2.0542	0.9864
Al_2O_3	6.4850	10.5086

[1] *Pflanzen Physiologie,* I, página 432. 1897.

[2] Los datos están dados por ciento de cenizas.

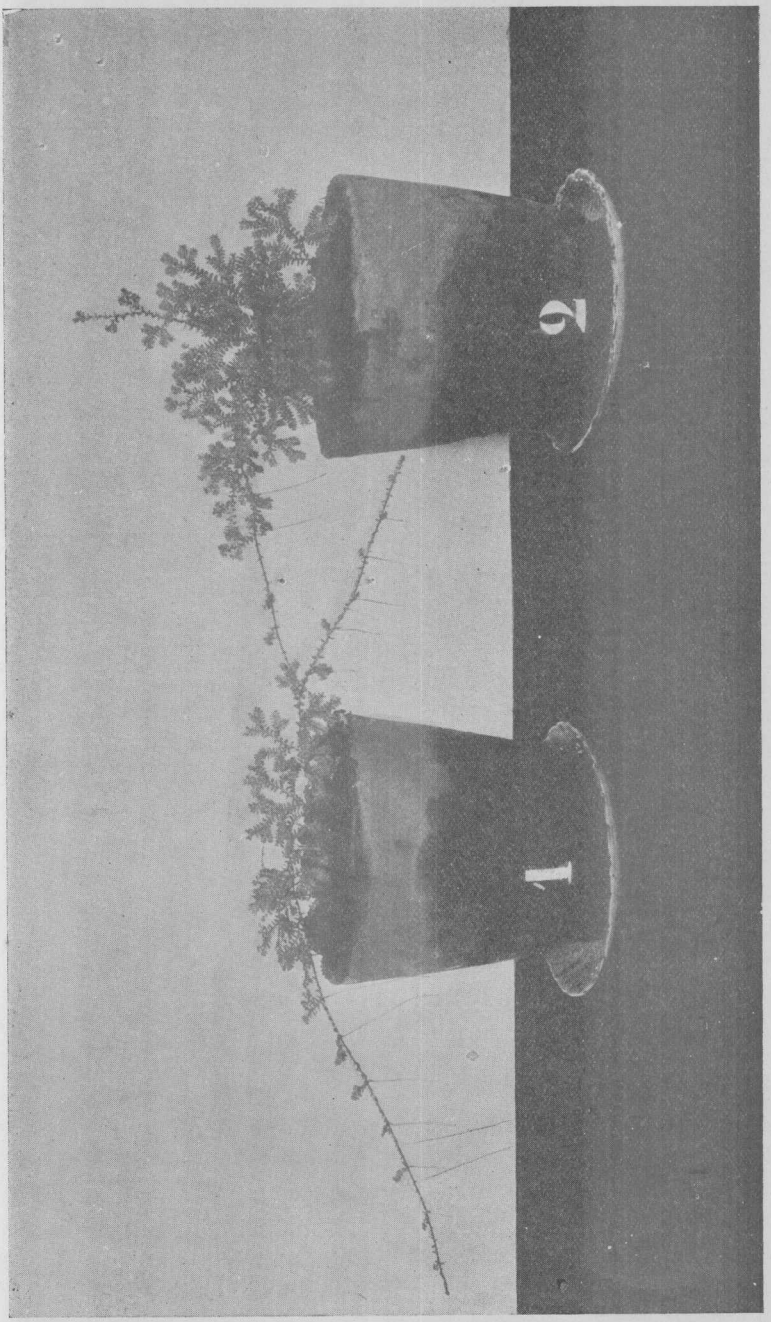


Fig. 9

Se puede notar que, habiendo tenido normalmente la planta un 6 por ciento de alúmina en sus cenizas, ha habido una notable asimilación por parte del ejemplar sometido á la acción del alumbre.

Una explicación de cómo se opera tan abundante absorción del aluminio por el licopodio no ha sido posible encontrarla hasta hoy [1].

Segunda experiencia. Lycopodium capensis (var. *azurea).* — En igual forma que anteriormente, procedí en este caso, pudiendo constatar que la influencia de la sal de aluminio era más marcada, ayudada por la ventaja de haber podido prolongar por más tiempo el ensayo.

Empezando la experiencia el 22 de septiembre, se tomó la primer fotografía á los 30 días (pág. 116), donde ya la ventaja en el desarrollo del licopodio 2 está bien manifiesta. Se continuó el cultivo aún por espacio de 20 días y al cabo de ellos se tomó la segunda fotografía (pág. 118) en donde se observa que el licopodio 2, por su frondosidad, parece tener un medio más propicio que el ejemplar 1.

Inmediatamente se procedió á determinar los datos que reuno en el cuadro siguiente:

Lycopodium capensis (var. *azurea)*

	I	II
Planta fresca	3.9854	7.5200
» seca	0.3934	0.5752
Cenizas	0.0216	0.0448
Materia orgánica	0.3718	0.5304
Cenizas		
P_2O_5	4.578	5.087
Fe_2O_3	1.785	0.957
Al_2O_3	10.136	13.579

Tercera experiencia. — Debo hacer constar aquí, aunque no ofrezca la fotografía y los datos que deseché por no considerar de interés, que, efectuada una experiencia con tres ejemplares de Selaginella, no ha habido en ninguno de ellos una acción manifiesta de las sales de aluminio ni en sentido favorable ni desfavorable. Las plantas permanecieron indiferentes; y, de ofrecer la fotografía, no hubiera sido sino para que se observaran tres ejemplares de un mismo aspecto físico, después de 50 días de estar sometidas al tratamiento; y por lo que se refiere á los datos resultaría más ó menos lo mismo, datos concordantes en los tres ejemplares.

[1] EULER, *Grundlagen und ergebnisse der Pflanzenchemie,* II, páginas 156-198.

Sin embargo, ha resultado provechoso este ensayo, en el sentido de demostrar que *Selaginella,* si bien se muestra menos sensible en el aprovechamiento del aluminio que las especies anteriores, sin embargo puede soportar un suelo aluminoso sin resentirse.

Podríamos considerarla, pues, como eslabón que uniese esta familia

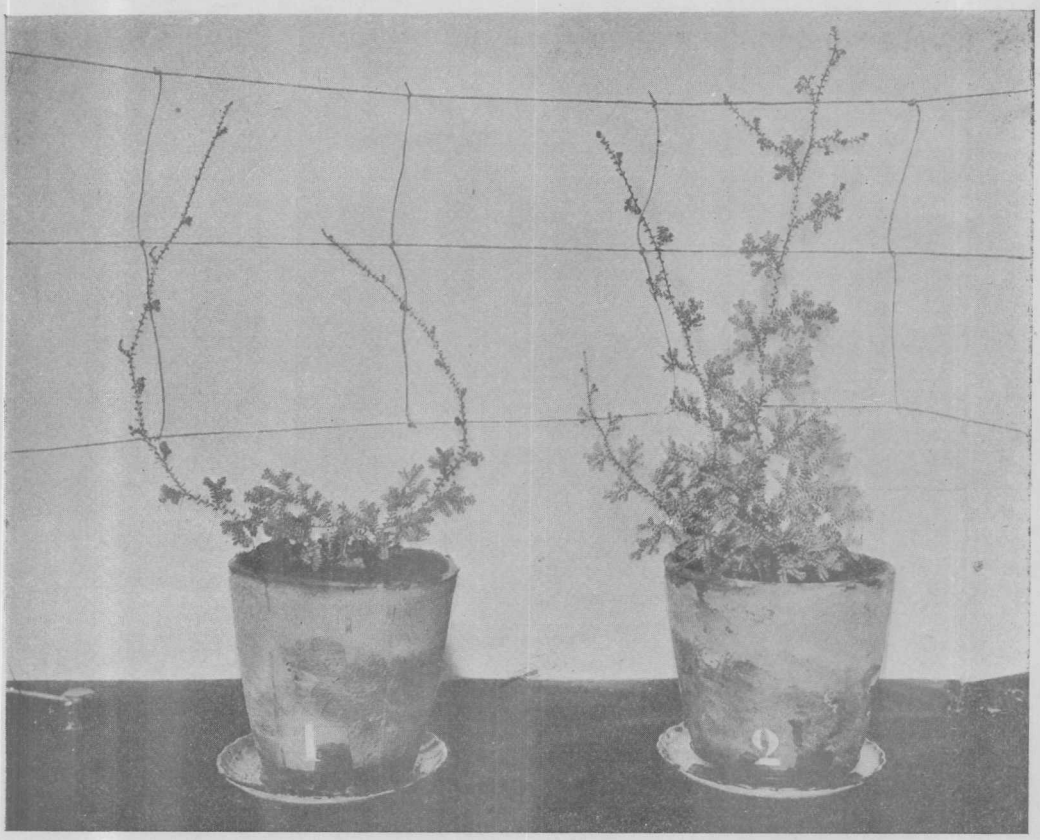


Fig 10

con el resto de los vegetales, desde que su comportamiento para con el aluminio las acerca á las fanerógamas estudiadas.

De los análisis efectuados en este capítulo y por los datos recogidos de otros analistas, podemos considerar á las Licopodiáceas como familia que hace excepción entre las demás acerca de su comportamiento para con las sales de aluminio.

1° Los datos de sus cenizas acusan proporciones tales, que induce á creer este elemento como un componente plástico la planta;

2° Sometidos á la acción de las sales de aluminio, se opera una absorción abundante que redunda en el mejoramiento del vegetal;

3° No todas las especies de licopodio manifiestan con igual sensibilidad su predilección por dichas sales.

Estas consideraciones no puedo de ningún modo generalizarlas, á no ser la primera, para la cual cuento con el apoyo de numerosos analistas, pero no así las restantes, en donde un pequeño número de experiencias, no son suficientes para conducirnos á una afirmación categórica y general.

CONCLUSIONES GENERALES

El estudio realizado es sólo un capítulo de tema tan interesante; la acción de las sales de alúmina sobre las culturas de los vegetales microscópicos, así como el estudio sobre plantas variadas en culturas extensivas, para determinar de una manera precisa las condiciones de su empleo, arrojarían datos no menos interesantes.

Es mi trabajo un grano de arena que va á unirse, cuan pequeño es, á la obra que tan empeñosamente han realizado investigadores de los fenómenos que se operan en ese superficial estrato de la corteza terrestre: la tierra arable.

Mi pequeño esfuerzo deja plantado un jalón. Queda él librado al espíritu de los estudiosos y observadores de nuestro suelo. Que el entusiasmo y la dedicación soñada, y que condujeran á Bertrand á tan felices adquisiciones para la ciencia, sean con ellos.

El aluminio observado como elemento constitutivo de las plantas se puede considerar un componente normal, relativamente abundante en las especies inferiores, decreciendo su proporción en las superiores, manteniéndose uniforme, casi sin excepción, en porcentajes que no alcanzaron al 3 por ciento de las cenizas.

Esta misma circunstancia lo hace desechar como componente plástico del organismo vegetal y contarlo en cambio en las filas de los infinitamente pequeños, cuya acción en sí no es conocida, aunque se conocen sus efectos.

De las experiencias realizadas y cuyas conclusiones particulares están consignadas al final de los correspondientes capítulos, se deduce que el aluminio es un abono catalítico para las plantas fanerógamas, cuya dosis óptima varía con la especie y con el medio de cultivo.

Más allá de esas dosis, siempre exiguas, actúa como un tóxico para la planta, siendo uno de los primeros síntomas de su acción funesta: la clorosis, estando seguida luego de raquitismo y por fin de muerte.

La acción del aluminio sobre las Licopodiáceas se manifiesta en dis-

tinta forma. No es ya un abono catalítico, sino simplemente un abono, especialmente sobre aquellas especies en que el porcentaje elevado de nuestro elemento nos obliga á colocarlo entre los elementos plásticos de la planta, circunstancia que hace se destinen dichas hierbas en la industria tintórea como mordiente, aprovechando la propiedad adsorbente del elemento que las domina.

Museo de La Plata, julio de 1913.