

# EFECTO MINERALIZADOR DEL LITIO EN LA SINTESIS DE LA CELSIANA.

M<sup>a</sup> Carmen Guillem Villar \*, Claudio Guillem Monzonís \*\*  
y Vicente Lambies Lavilla \*\*

\* Licenciada en Ciencias Químicas.  
\*\* Doctores en Ciencias Químicas.  
Departamento de Química Inorgánica,  
Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad de Valencia.

## RESUMEN

En el presente trabajo se ha hecho un estudio de la influencia de las sales de litio sobre la reacción de síntesis de la celsiana (feldespato de bario). Se han preparado mezclas equimoleculares de caolín y carbonato de bario, sin mineralizador y con carbonato de litio. Estas muestras se han calcinado a distintas temperaturas y tiempos diferentes, estudiando los productos obtenidos por difracción de rayos X.

Hemos encontrado que el carbonato de litio reduce considerablemente la temperatura y el tiempo requeridos para la formación de la celsiana.

## SUMMARY

This paper presents a study of the influence of Lithium salts on the synthesis reaction of celsiana (barium feldspar). Equimolecular mixtures of kaolin and barium carbonate were prepared, without mineralizer and with lithium carbonate. These samples have been fired at different temperatures and for different times. The products studied were studied by X-ray diffraction.

It has been found that lithium carbonate reduces considerably temperature and time required for the formation of celsiana.

## RESUME

Dans ce travail on a fait une étude de l'influence des sels de litium sur la réaction de synthèse de la celsienne (feldespathe de barium). On a préparé des mélanges équimoléculaires de caolin et carbonate de barium, sans minéralisateur et avec du carbonate de litium. Ces échantillons ont été calcinés à différentes températures et durant différents temps étudiant les produits obtenus par diffraction de RX.

On a trouvé que le carbonate de litium réduit considérablement la température et le temps nécessaires pour la formation de la celsienne.

## ZUSAMMENFASSUNG.

Untersuchung über den Einfluss von Lithiumsalzen auf die Synthesereaktion von Celsian (Bariumfeldspat). Es wurden äquimolekulare Mischungen von Kaolin und Bariumcarbonat ohne Mineralisator und mit Zusatz von Lithiumcarbonat zubereitet. Die so präparierten Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen und während unterschiedlich langer Zeiten verascht und die erhaltenen Produkte mittels Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass Lithiumcarbonat die für die Bildung von Celsian erforderlichen Temperaturen und Zeiten wesentlich herabsetzt.

## INTRODUCCION

Existe un feldespato de bario, denominado celsiana, cuya fórmula empírica podemos representar por  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , o su equivalente  $BaAl_2Si_2O_8$ . En estado natural sólo se presenta en pequeñas cantidades.

Se conocen cuatro formas cristalinas: dos monoclinicas, llamadas celsiana y paracelsiana, que son las únicas naturales; y otras dos enantiomórficas, una hexagonal (hexacelsiana) y otra ortorrómbica, que se han encontrado entre los productos obtenidos por síntesis (1).

La hexacelsiana es la modificación de alta temperatura que, según Takeuchi (2), se transforma en la variedad ortorrómbica a 300°C, de manera espontánea y reversible. Los estudios estructurales realizados (3) indican que se halla constituida por capas similares a las de la mica, unidas entre sí por los iones  $Ba^{2+}$ . Dicha modificación sufre a 300°C una transformación  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , que presenta un cambio de volumen acusado, como ocurre en la sílice.

La estabilidad de cada una de las fases mencionadas ha sido objeto de discusión en la literatura (3-10). Por una parte, algunos autores (10) aceptaron la temperatura de 1590°C como límite de las regiones de estabilidad de la celsiana y hexacelsiana, mientras que posteriormente (1), se ha establecido este límite en torno a los 1650°C, mediante una serie de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas de una mezcla equimolecular de celsiana y hexacelsiana.

La transformación monoclinica  $\rightleftharpoons$  hexagonal tiene carácter reconstructivo, mientras que la hexagonal  $\rightleftharpoons$  ortorrómbica, que tiene lugar a 300°C, es de índole desplazante, similar a la  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  de la cristobalita.

Sistema  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Thomas (11), por una parte, y Toropov y col. (12), por otra, propusieron unos diagramas ternarios sustancialmente equivalentes. Posteriormente el sistema fue revisado y estudiado por Foster y col. (13).

La principal discrepancia entre Thomas y Toropov, por una parte, y Foster y col., por otra, estriba en que los primeros consideran a la sílice y la celsiana incompatibles, mientras que los segundos afirman que ambas sustancias son compatibles en estado sólido.

Recientemente (14) se ha establecido que la solubilidad sólida de la sílice en la hexacelsiana es de un 4<sup>o</sup>%, mientras en la monoclinica sólo es del 2<sup>o</sup>%. Asimismo se ha estudiado la influencia de la sílice en disolución sólida, sobre la cinética de la transformación hexacelsiana → celsiana, llegando a la conclusión de que cuando la hexacelsiana contiene sílice en disolución sólida su transformación en celsiana monoclinica se hace más lenta. La diferencia entre el punto de transición dado por Foster y col. (1590<sup>o</sup>C) y el sugerido por Martínez y col. (1650<sup>o</sup>C), pudiera ser debida a la presencia de disolución sólida en las muestras preparadas por Foster.

### OBJETIVO DEL TRABAJO

En la revisión bibliográfica que hemos realizado destacan los hechos fundamentales siguientes:

1<sup>o</sup>. La fase de alta temperatura, la hexacelsiana, tiene una fuerte tendencia a permanecer en forma metaestable en todo el intervalo de temperatura. Esta modificación sufre una transformación a 300<sup>o</sup>C, acompañada de un acusado cambio de volumen.

2<sup>o</sup>. La fase monoclinica, estable hasta los 1650<sup>o</sup>C, no sufre ninguna transformación cristalográfica; pero su obtención se ve obstaculizada por la tendencia que posee la hexacelsiana, tanto a aparecer como primer producto de la reacción como a permanecer en situación metaestable por tiempo indefinido.

Nuestro propósito se ha centrado en el estudio de las reacciones entre caolín y carbonato de bario, en las que se forman productos tipo celsiana. Para ello, someteremos a tratamiento térmico las mezclas de reacción, a distintas temperaturas y durante tiempos diferentes, veremos el efecto de los mineralizadores sobre los procesos de reacción y aplicaremos las técnicas de ATD, TG, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, etc.

En el presente trabajo damos cuenta de unas primeras experiencias efectuadas acerca del efecto de los minerales en la formación de la hexacelsiana y su transformación en celsiana.

### EFFECTO DE LOS MINERALIZADORES

Entre los factores que pueden modificar notablemente la reactividad entre sólidos destaca de un modo especial la presencia de sustancias denominadas mineralizadores. Un mineralizador es un agente químico que, en pequeña concentración, es capaz de acelerar una transformación físico-química en un sistema de reacción entre sólidos.

En general, los mineralizadores actúan modificando las condiciones en que se desenvuelve la reacción, afectando particularmente a la velocidad de reacción y favoreciendo la formación de determinados componentes cristalinos en el producto final.

Chaudhuri (15), por ejemplo, considera la mullitización inducida como un proceso catalítico en el que se forma una fase intermedia inestable, con lo que se rebaja la energía de activación en la formación de mullita.

Se sabe que en sistemas cerámicos frecuentemente se presentan situaciones de metastabilidad de determinadas fases cristalinas. Estas permanecen en un estado de metastabilidad debido a la elevada energía de activación requerida para su conversión en la fase más estable, que provoca una baja velocidad de transición.

Un mecanismo generalmente aceptado sobre el efecto o acción de los mineralizadores consiste en suponer que proporcionan una fase líquida a través de la cual la reacción transcurre sin tener que salvar la barrera de la energía de activación, como ocurre en el proceso que se desarrolla enteramente en estado sólido.

Este tipo de hipótesis se ha aplicado para explicar el efecto mineralizador de fluoruros, agua, álcalis, en sistemas tales como silicatos.

En el caso particular de la celsiana, cabe destacar el hecho de que en la reacción directa entre el caolín y el BaCO<sub>3</sub> siempre aparece primero la forma hexagonal, como fase metastable, que evoluciona lentamente a la monoclinica, requiriendo para ello tiempos superiores a 21 horas a 1250<sup>o</sup>C. La aparición de esta fase metastable parece ser que está condicionada por razones de orden estructural, ya que las capas desordenadas del metacaolín, al estar formadas por tetraedros de Si y Al, favorecen la formación de la fase de alta temperatura, en la que los iones Ba<sup>2+</sup> actúan de puente.

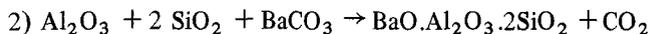
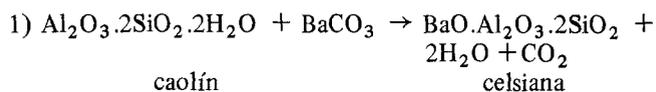
Este fenómeno es muy importante porque la fase hexagonal tiene una transformación enantiomórfica a 300<sup>o</sup>C, pasando a una variedad de baja temperatura, de tipo ortorrómbico, transición que va acompañada de un brusco cambio de volumen. Esta circunstancia hace que la hexacelsiana no sea de utilidad práctica como material cerámico. Sin embargo, la modificación monoclinica, que presenta una serie de propiedades químico-físicas muy atractivas, requiere para su obtención largos tratamientos térmicos.

Como hipótesis de trabajo, pues, es posible pensar que la acción mineralizante se centre en la metacaolinita, no por un mecanismo de solución-precipitación, sino porque el mineralizador se introduzca en la metacaolinita (al igual que lo hace el ion Ba<sup>2+</sup>) y el intenso potencial iónico rompa la tendencia de la estructura del producto de reacción entre el metacaolín y el carbonato de bario, por ejemplo, a seguir siendo hexagonal y, por consiguiente, aprezca la forma monoclinica, termodinámicamente más estable.

El concurso de los mineralizadores ofrece la posibilidad de rebajar notablemente la temperatura y el tiempo de calentamiento, con el consiguiente ahorro energético.

### PARTE EXPERIMENTAL

La celsiana puede obtenerse por cualquiera de las dos reacciones siguientes:



Según Maslennikova y col. (16), la variación de la energía libre en función de la temperatura para ambas ecuaciones, indica que la primera, en la que se parte de caolín, se desarrollará con más facilidad que la segunda, en la que intervienen como reaccionantes alúmina y sílice.

Por estas razones y pensando en la posible producción de celsiana a escala industrial, nuestras preparaciones se basan en la primera ecuación.

### MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

Se han empleado:

— Carbonato de bario, químicamente puro.  
 — Caolín procedente de Poveda de la Sierra (Guadalajara), cuya composición química es la siguiente: SiO<sub>2</sub>, 48.17; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 36.86; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.49; TiO<sub>2</sub>, 0.10; CaO, 0.25; MgO, 0.10; K<sub>2</sub>O, 0.38; Na<sub>2</sub>O, indicios; pérdida por calcinación a 1000°C, 13.25.

— Como mineralizadores se han utilizado: carbonato de litio, trióxido de molibdeno, dióxido de titanio, fluoruro de litio, purísimos o de calidad reactivo; aunque en el presente trabajo sólo se dan los resultados obtenidos con el carbonato de litio.

### PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se han preparado mezclas de caolín y carbonato de bario en relación molar 1:1, previo secado de las materias primas. Se han hecho dos tipos de muestras:

TABLA I

Relaciones molares de las muestras.

	A	B
Caolín	1	1
BaCO <sub>3</sub>	1	1
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	0.01

TABLA II

Relaciones porcentuales de las muestras.

	A	B
Caolín	56.67	56.67
BaCO <sub>3</sub>	43.33	43.33
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	0.18

La proporción molar de mineralizador se ha calculado sobre la mezcla, es decir, 1 mol por cada 100 de BaCO<sub>3</sub> y otros 100 de caolín.

La incorporación de los mineralizadores al sistema de reacción se efectúa generalmente por dos caminos:

- Molturando las mezclas en seco o en húmedo.
- Mediante intercambio iónico con la arcilla.

Nosotros hemos utilizado la molienda en húmedo. Para ello, hemos introducido la mezcla y el mineralizador, en su caso, en molino de bolas tipo planetario, con un 50% aproximadamente de bolas respecto a peso de materia seca. Como vehículo en la molturación y homogeneización se ha usado acetona. El tiempo total de molturación ha sido de una hora.

Separada la mezcla por filtración, la acetona residual se ha eliminado por evaporación en estufa. Luego se ha obtenido por prensado pastillas de forma paralelepípedica, que se han sometido a tratamiento térmico.

### ANÁLISIS TERMICO DIFERENCIAL

El aparato utilizado es un termoanalizador Setaram que permite obtener simultáneamente las curvas de ATD, ATG y DTG.

Hemos estudiado las dos mezclas A y B. Los correspondientes termogramas aparecen en las figs. 1 y 2. En las cur-

vas de ATD se observa un efecto endotérmico entre 450-600°C, típico de la caolinita, que se corresponde con un primer paso en la pérdida de peso en la curva de ATG, debida a la deshidroxilación de la caolinita. No se aprecia diferencia en su aparición respecto a cómo sucede con el caolín solo.

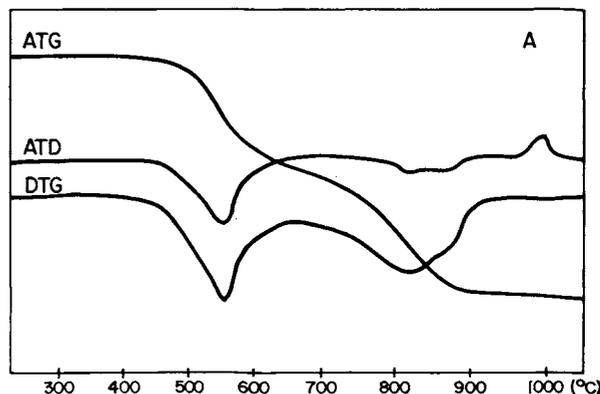


Fig. 1

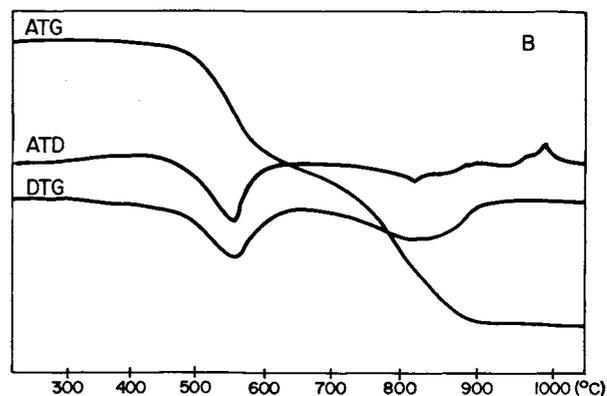


Fig. 2

Una segunda pérdida de peso se inicia hacia los 800°C y llega hasta los 900°C, aproximadamente. Paralelamente aparece en la curva de ATD un efecto endotérmico (~814°C), que de acuerdo con Moya (17) puede atribuirse al resultado de la solapación de dos procesos: uno, la transformación  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  de la witherita (BaCO<sub>3</sub>) y otro, la descomposición del carbonato, unos 300°C por debajo de la temperatura de descomposición del carbonato cuando está solo (1000 - 1350°C). Ambos son de carácter endotérmico.

Finalmente se observa un efecto exotérmico hacia los 1000°C, similar en ambos casos. Dicho efecto exotérmico puede atribuirse a la cristalización de la hexacelsiana.

### PROCESOS DE COCCION

Las muestras A y B una vez molturadas y secas, se prensaron en forma de pastillas de dimensiones aproximadas 4 x 2 cms., a una presión de 150 Kg./cm<sup>2</sup>.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno tipo Heraeus, con resistencias eléctricas, provisto de programador electrónico. La velocidad de calentamiento fue de 200°/hr.; mientras el enfriamiento se verificó dejando enfriar libremente el horno.

Como variables fundamentales se han tomado: la temperatura máxima de calentamiento y el tiempo que la muestra permanece en este punto, la velocidad de subida de la temperatura ha sido la misma para todas las muestras.



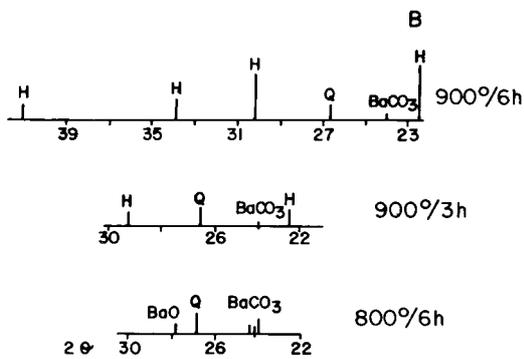


Fig. 6

A 1000°C, 3 y 6 horas (fig. 7), aparece el difractograma de la hexacelsiana completamente desarrollado, así como el pico correspondiente al cuarzo residual. Al pasar de 3 a 6 horas la única diferencia que se aprecia es un ligero aumento de la intensidad de los picos H.

Obsérvese que en los difractogramas de las mezclas calcinadas a 900 y 1000°C, correspondientes a ambos tipos de mezcla A y B, aparece un pico de BaCO<sub>3</sub> de baja intensidad. Esto debe atribuirse a que en esta serie de experiencias se tomó el caolín como calinita pura, por lo que habrá quedado un pequeño exceso de BaCO<sub>3</sub> respecto a las proporciones estequiométricas. Esto confirma que la descomposición del BaCO<sub>3</sub> en presencia de caolinita se anticipa a la temperatura normal debido a la reacción entre ambos.

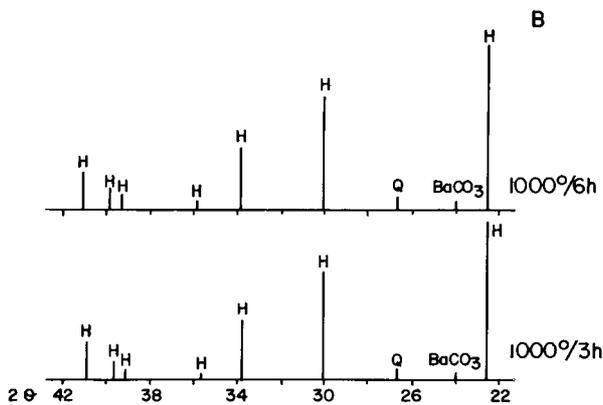


Fig. 7

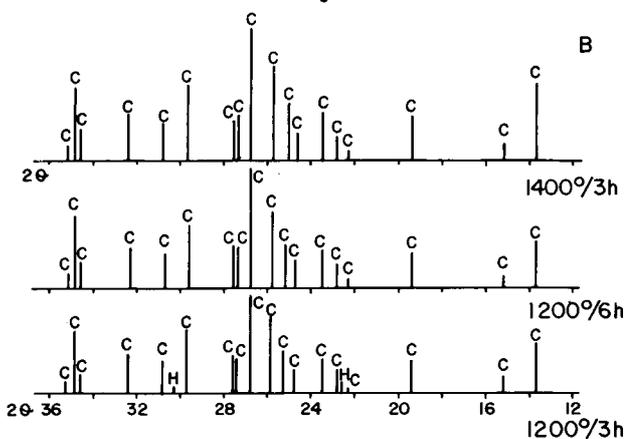


Fig. 8

A 1200°C (fig. 8), la transformación hexacelsiana  $\Rightarrow$  celsiana es completa. En la muestra tratada a dicha temperatura durante 3 horas todavía queda algo de hexacelsiana que se manifiesta en las posiciones donde aparecían los dos picos más intensos de H en los difractogramas a 1000°C. En el de 6 horas, no queda nada de hexacelsiana.

En la muestra calcinada a 1400°C, 3 horas, la celsiana (C) es la única fase cristalina presente.

### COMPARACION DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS A Y B.

A 800°C, en ambas, apenas se manifiestan fases cristalinas, por lo que lógicamente deben ser esencialmente amorfas. Sólo aparecen picos de BaCO<sub>3</sub>, que todavía no ha reaccionado; cuarzo residual; y BaO, como tal, con una intensidad mucho mayor en el caso de la muestra A.

A 900°C, 3 horas, las muestras A y B apenas difieren, empezando a aparecer picos de la modificación hexagonal, H. A 6 horas, la diferencia entre ambas es más acusada, la intensidad de los picos H es mucho mayor en la muestra B que en la A.

A 1000°C, en ambas muestras aparece el difractograma de la hexacelsiana totalmente desarrollado, siendo las intensidades de los picos algo mayores en el caso de la muestra B.

A 1200°C, las diferencias entre las dos muestras se hacen mucho más notorias, como puede verse en los correspondientes difractogramas. En la muestra A, de 3 horas, aparece el espectro completo de la fase monoclinica (C) pero con una intensidad muy baja (lo que indica poca cantidad de celsiana), junto a los picos mucho más desarrollados de la hexacelsiana. En la muestra B, por el contrario, la fase predominante es la celsiana junto con trazas de la hexacelsiana (sólo se aprecian los dos picos más intensos).

A 1200°C, 6 horas, en la muestra A coexisten ambas fases bien desarrolladas, habiendo aumentado en intensidad los picos C mientras han disminuido los H, con respecto a la muestra calcinada a la misma temperatura durante 3 horas. En cambio, en la muestra B la celsiana es la única fase cristalina presente, por tanto podemos decir que la transformación hexacelsiana  $\Rightarrow$  celsiana ha sido completa.

A 1400°C, 3 horas, en la muestra A todavía se aprecia el difractograma de la fase hexagonal con buena intensidad, aunque menor que a 1200°C/6 h., siendo los picos C más intensos que en este último caso. En la muestra B sigue siendo la celsiana la única fase presente.

### CONCLUSIONES

— El litio, particularmente como carbonato, acelera notablemente la transformación de la modificación hexagonal a la monoclinica, como se deduce de la observación de los difractogramas X correspondientes a las muestras A (sin mineralizador) y las B (con mineralizador). Así en los productos calcinados a 1200°C, en el caso de la muestra B, 3 horas, la transformación es casi completa, mientras en la A, a 1400°C/3 h. todavía queda hexacelsiana sin transformar.

— El Li<sup>+</sup> no parece tener tanta influencia sobre la aparición de la fase hexagonal, pues ésta aparece en ambos casos (A y B) a 900°C, si bien con mucha más intensidad en la muestra B de 6 horas.

— En definitiva, pues, podemos concluir que con la adición de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en una proporción molar de 1%, se consigue que la transformación H  $\Rightarrow$  C sea completa ya a 1200°C durante 6 horas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Martínez Caja, L., Moya Corral, J.S. y García Verduch, A., Polimorfismo de la celsiana, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 13, 441-443, (1974).
- (2) Takeuchi, I.Y., A detailed investigation of the structure of hexagonal  $BaAl_2Si_2O_8$  with reference to its inversion. Mineral J. Jap. 2, 311-332, (1958).
- (3) Yoshiki, B. y Matsumoto, K. High-temperature modification of barium feldspar. J. Amer. Ceram. Soc., 34, 283-286, (1951).
- (4) Planz J.E. y Muller Hesse, H., Investigation of solid-state reactions in the system  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . I: On celsian formation through solid-state reaction. Ber. Deut. Keram. Ges., 40, 191-200, (1963).
- (5) Davis, G.L. y Tuttle, O.F., Two new crystalline phases of anorthite composition  $CaAl_2Si_2O_8$ . Amer. J. Sci. Bowen, 107-114, (1952).
- (6) Sorrellh, C., Solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay-sulphate mixture. Amer. Mineral, 47, 261-309, (1962).
- (7) Wisely, H.R. y Thomas, R.H., An extended study of portion of the system  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Bull. Amer. Ceram. Soc., 32, 153, (1953).
- (8) Seki, Y. y Kennedy, G.C., Phase relations between cymrite  $BaAlSi_3O_8(OH)$  and celsian  $BaAl_2Si_2O_8$ . Amer. Mineral, 49, 1407-1426, (1964).
- (9) Ivukina, A.K. y Ipanova, Ya, Some properties of hexagonal celsian obtained by the Verneuil method. Sov. Phys. Crystallogr., 9, 437-475, (1964).
- (10) Lin, H.C. y Foster, W.R., Studies in the system  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . I. The polymorphism of celsian. The Amer. Mineralogist., 53, 134-144, (1968).
- (11) Thomas R.H., Phases equilibrium in a portion of the ternary system  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , J. Amer. Ceram. Soc, 33, 35-44, (1950).
- (12) Toropov, N.A. y col., The diagram of state of the ternary system  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Akad. Nauk. SSSR Doklady, 5, 647-655, (1954).
- (13) Lin, H.C. y Foster, W.R., Studies in the system  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . I. The Amer. Mineralogist., 53, 134-144, (1968); II. Amer. J. of Science, 267A, 134-144, (1969); III. Mineralogical Magazine, 37, 459-465, (1969); Semler y Foster, IV. J. Amer. Ceram. Soc., 52, 679-680, (1969); V., J. Amer. Ceram. Soc., 53, 549-551, (1970).
- (14) Moya, J.S. y García Verduch, A., The solid solution of silica in celsian, Trans. J. Brit. Cer. Soc., 77, (2), 40-44, (1978).
- (15) Chauchuri, S.P., Induced mullitization of kaolinite, a review, Trans. J. Br. Ceram. Soc., 76, 5, 113-120, (1977).
- (16) Maslennikova, G.N., Fomina, N.P. y Naidenova, G.A., Steklo Keram., 9, 17-19, (1973).
- (17) Moya Corral, J.S. y García Verduch, A., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 15 (6), 379-381, (1976).

# GLAS'82

**7.<sup>a</sup> Feria Monográfica Internacional para la Industria, el Comercio y la Artesanía. Aplicación - Máquinas - Equipos**

**Düsseldorf  
29 Septiembre - 2 Octubre  
1982**

### Cupón

Rogamos nos envíen:

- Folleto para visitantes.
- Catálogo al precio de 650 ptas. más gastos de envío.
- Nombre \_\_\_\_\_
- Empresa \_\_\_\_\_
- Dirección \_\_\_\_\_
- Ciudad \_\_\_\_\_

**La oferta. Aplicaciones del vidrio como material para la construcción y como materia prima.** Productos: Vidrio funcional con propiedades aislantes acústicas y térmicas. Vidrios de seguridad y acristalamiento antifuego. Elementos de vidrio para la construcción. Perfiles de vidrio para la construcción. Vidrio artístico. Acristalamientos artísticos. Espejos. Productos para la construcción: puertas de vidrio, construcciones de vidrio, elementos para fachadas, ventanas, vidrio aislante. **Máquinas, aparatos y herramientas para la industria y la artesanía del vidrio,** para la fabricación, así como para la elaboración de vidrio plano y vidrio hueco; aparatos para almacenamiento y transporte; equipos e instalaciones. **Máquinas, matrices, herramientas y aparatos para la fabricación y elaboración de vidrio hueco,** así como de vidrio para laboratorio, aparatos de medida e instrumentos de vidrio, para la medicina y la química; herramientas para cristaleros. **Equipos, materiales, accesorios y servicios para la artesanía del cristal,** el mercado mayorista del vidrio y la industria elaboradora. **Productos de plástico, madera, metal, así como otros materiales auxiliares y materias primas.** Productos selladores, accesorios y herrajes; equipos de seguridad, instalaciones para oficinas y talleres; material para organización, bibliografía especializada, marcos para cuadros, listones. Solicite información más detallada sobre la más importante feria monográfica de su ramo.

Cámara de Comercio Alemana para España: Paseo de la Castellana, 18 + Tel. 275 40 00 - Telex 42 989 haka - MADRID-1  
C/Córcega, 301-303 - Tel. 237 38 83 - Telex 50615 haka - BARCELONA-8