

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA
DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS

Nueva Serie Volumen II Número 2

OVIEDO

1961



Depósito legal: O. 45 — 1958

IMPRESA Y LIBRERÍA «GRÁFICAS SUMMA»
Nueva Vía de Penetración, 7 y Doctor Casal, 2 — OVIEDO

SUMARIO

Páginas

A) SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS

- Alejandro Vitaller Alba*: Reacciones en cloruro de acetileno (terminación) 5
- S. Arribas Jimeno*: Marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros 105
- L. Garzón Ruipérez*: Aplicación de la teoría de las velocidades absolutas de reacción. II Cálculo de choques moleculares 167

B) SECCION DE CIENCIAS GEOLOGICAS

- Nota necrológica*: Maximino San Miguel de la Cámara 177
- M. Crusafont Pairó*: El cuaternario español y su fauna de mamíferos. Ensayo de síntesis 181
- Valentín Masachs Alavedra y Joaquín Montoriol Pous*: Las formas periglaciares del Port de la Bonaigua y del circo de Els Erullis (Pirineo de Lérida) 201

A) SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS

REACCIONES EN CLORURO DE ACETILO

POR

ALEJANDRO VITALIER ALVA *

PARTE EXPERIMENTAL

a) Dispositivos de reacción empleados y técnica operatoria general.

Partiendo de la base de que los cloruros de ácido muestran manifiesta tendencia para la reacción de hidrólisis con separación de cloruro de hidrógeno y el ácido correspondiente, se orientó el diseño de aparatos de modo que el acceso de la humedad ambiente al recinto de reacción estuviese suficientemente disminuído para que su influencia sobre el proceso que tenía lugar fuese nula o despreciable, al propio tiempo que se evitaba su acción sobre los productos de reacción fuertemente higroscópicos por naturaleza.

Tal objeto se cumplió, utilizando material esmerilado normalizado intercambiable, y en los casos en que era necesario dejar salida a la atmósfera libre, colocando un tren de de-

(*) La primera parte de este trabajo se publicó en esta Revista.

secación apropiado consistente generalmente, en uno o varios tubos en U con cloruro cálcico seco.

En los aparatos de filtración y secado en que comprobamos que tal medida no era suficiente, el agente de desecación del aire a la entrada, estaba constituido por una sucesión de NaOH (sol.) Cl_2Ca , SO_4H_2 y P_2O_5 .

En todos los casos en que fue necesario, la reacción se aceleró con ayuda de agitación magnética.

Seguidamente damos descripción detallada de los aparatos utilizados.

Como nuestros ensayos generalmente tenían lugar a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo ($50-51^\circ\text{C}$), el aparato utilizado era el esquematizado en la fig. 11, constituido por un matraz de 100 mls., con cuello esmerilado al que se adaptaba un refrigerante de Liebig, en cuyo otro extremo se ajustaba un tubo en U con el agente de desecación. La temperatura necesaria se mantenía mediante un baño de agua, la agitación se llevaba a cabo con ayuda de un agitador magnético.

En los casos en que era necesaria la separación de fases líquida y sólida, utilizamos en principio el aparato de la fig. 12, en el que simplemente a un aparato de filtración a vacío ordinario se ha adaptado un tren de desecación que evite el acceso de aire, y se ha prevenido la entrada de humedad procedente de la trompa de agua, por la presencia de CaCl_2 .

Posteriormente utilizamos con buenos resultados el aparato diseñado en la fig. 13. Consta fundamentalmente de una placa filtrante (porosidad G-3) a la que se pueden adaptar un tubo en U, un matraz colector del líquido, y una tubuladura lateral donde se ajusta un tubo en Y provisto de llave al que se conectan dos matraces esmerilados.

La técnica operatoria en cada uno de los casos, puede resumirse como sigue: La reacción se llevaba a cabo, poniendo la cantidad de substancia a tratar, generalmente 2 grs., en el matraz esmerilado, ajustando los conos y añadiendo el ClCOCH_3 por el extremo superior del refrigerante al que se ajustaba el tren de desecación en el momento de cesar la adición. Al propio tiempo se iniciaba la agitación y si era necesario se añadía

agua a la temperatura de 60-70°C, al vaso que servía de baño, se hacía correr agua por el refrigerante con objeto de asegurar el reflujo del ClCOCH_3 ; la operación se mantenía en las condiciones descritas durante el tiempo de reacción conveniente.

La mezcla de reacción, presentaba dos tipos generales de comportamiento; bien era una disolución o una suspensión gruesa, en el primer caso o se producía una cristalización espontánea, o se provocaba una precipitación por acción de disolventes extraños; en ambos casos pues, generalmente fue necesario para el aislamiento de los productos de reacción una filtración, que realizamos en los aparatos descritos anteriormente y esquematizados en las figuras 12 y 13.

Inicialmente, cuando se utilizaba el sistema del esquema 12, se lograba una suspensión momentánea por agitación, que rápidamente se vertía sobre la placa, cerrando el acceso de aire libre rápidamente, por ajuste con el tapón correspondiente; verificado lo cual, la succión producida por la trompa originaba la separación de ambas fases. El lavado se efectuaba con el líquido adecuado (generalmente éter anhidro), destapando nuevamente la placa y verificando la adición después de lo cual, se reanudaba la succión que se había interrumpido durante un período de cinco minutos, aproximadamente a partir del momento en que se dejaba libre acceso a la placa. Si se deseaba separar el líquido de loción del líquido de reacción, nuevamente nos veíamos precisados a separar la fiola y sustituirla por otra, o bien a sustituir el tubo de ensayo que colocado dentro de ella, hacía las veces de colector.

Como puede deducirse, el sistema empleado, si bien garantiza un mínimo de exposición al ambiente, no la excluye totalmente y por ello ideamos el aparato esquematizado en la figura 13, cuyo funcionamiento describimos seguidamente.

El matraz que contiene el producto de reacción se coloca en una de las ramas laterales del tubo en Y, se abre la llave y se aplica succión con lo que en la placa queda retenido el sólido que pretendíamos separar. En la otra rama lateral, se había colocado previamente un matraz esmerilado que contenía el líquido de lavado, del que por giro sobre el eje de simetría y de la Y podemos dejar pasar una porción, o sobre la placa directamente

o sobre el matraz que contenía la mezcla de reacción, con objeto de arrastrar la totalidad del líquido. El lavado se puede repetir cuantas veces se juzgue oportuno, bien adicionando la cantidad total de líquido en sucesivas etapas, o si se agotase, renovándolo, puesto que la llave nos permite separar los matraces de las ramas laterales cuantas veces se desee sin peligro de la humedad.

Sobre el sólido así retenido, se hacía pasar una corriente de aire seco y exento de CO_2 , lograda por paso a través de una disolución de NaOH , CaCl_2 , SO_4H_2 y P_2O_5 , cuya intensidad se podía graduar, sin más que regular convenientemente la cantidad de agua que circulaba por la trompa y cuya duración oscilaba entre amplios límites, dependiendo de la cantidad de sólido, tomando como criterio para interrumpirla, cuando el producto estaba suelto, no siendo inferior en ninguno de los casos a 30 minutos. El sólido así separado, se coloca en pesa substancias en desecador que contenga la substancia adecuada para privarle de los últimos restos de líquido que pueda llevar adsorbidos, antes de proceder con él a ulteriores operaciones.

Los ensayos efectuados y cuyo objeto era la determinación de alguna magnitud fisicoquímica, cuales son el espectro de absorción del CII y las medidas conductimétricas, se reseñarán en cada uno de los casos.

B) DESCRIPCION DETALLADA DE ENSAYOS

a) ENSAYOS CON SALES DE BERILIO

Ensayo 1. La reacción del nitrato de berilio tetrahidratado y cloruro de acetilo.

Las experiencias de este ensayo se llevaron a cabo con nitrato de berilio tetrahidratado, químicamente puro, en un aparato como el reseñado en la figura 11, y las filtraciones se realizaron en el esquematizado en la figura 13.

Experiencia I.—Colocamos 2 grs. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 15 c. c. de ClO_0H_3 .

La reacción se inicia inmediatamente con desprendimiento de burbujas y coloración amarilla del líquido que crece en intensidad hasta hacerse roja, percibiéndose ligero calentamiento. Al propio tiempo, el sólido parece transformarse en una masa viscosa que hace muy difícil la agitación que queda favorecida por una suave calefacción exterior, y que al alcanzar la temperatura de ebullición del ClCOCH_3 va eliminando el color rojo hasta que el líquido queda totalmente incoloro; durante tal proceso, se ha apreciado la existencia de óxidos de nitrógeno que coloreaban el líquido de rojo, ya sea por disolución o el estado de nitrato de acetilo. Es curioso hacer notar, que durante la agitación, la zona de la masa viscosa que entraba en contacto con el cloruro de acetilo desprendía abundancia de burbujas, y que esto se producía aun cuando el líquido no aumentaba ya su coloración roja.

Se logra finalmente pues una disolución incolora, que espontáneamente no separa ningún sólido. La adición de benceno anhidro tampoco produce cristalización, que se logra al añadir sulfuro de carbono anhidro separándose un sólido blanco cristalino, que se filtró, lavó con S_2C y secó en corriente de aire (pasado a través de NaOH , Si_2Ca , SO_4H_2 y P_2O_5). Del sólido se hicieron las determinaciones analíticas siguientes.

Be	136,3 mgrs. \approx 29,5 mgrs. de $\text{BeO} \approx 7,80$ % de Be.
Cl	73,0 mgrs. \approx 25 mls. AgNO_3 0,1000 N — 22,15 mls. SCN^- 0,1058 N \approx 7,63 % de Cl.
Acidez	72,5 mgrs. \approx 50 mls. NaOH 0,0977 N — 40,20 mls. SO_4H_2 0,0920 N hasta viraje con la fenolftaleína \approx 1.187 meq. de H frente a los 1,25 teóricamente necesarios para la precipitación del Be.

La determinación de Be se realiza según procedimiento tomado de C. A., 3286e, 1951.

La determinación de cloro se realiza en todo el trabajo por el procedimiento de Volhard.

Relación molar Be : Cl = 3,94 : 1,00.

Experiencia II.—2 grs. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 10 c. c. de ClCOCH_3 .

La operación se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo, con lo que el tiempo que transcurría hasta el final de la operación es menor que en la Exp. I (página 9). Se reproducen los mismos fenómenos externos observados en la anterior experiencia, si bien el líquido no alcanza una coloración roja tan intensa por eliminarse parcialmente los óxidos de nitrógeno a medida que se van formando.

La adición de S_2C no provoca cristalización inmediata, pero al destilar se aprecia separación de sólido que después de filtrar, lavar y secar en desecador de vacío con NaOH dió los siguientes resultados analíticos.

Be 721,4 mgrs. \simeq 102,7 mgrs. de $\text{BeO} \simeq 5,13$ % de Be.

Cl El filtrado de la determinación anterior 25 mls. AgNO_3
0,1000 N — 11,30 mls. SCN^- 0,1058 N $\simeq 6,41$ % de Cl.

Relación molar Be : Cl = 3,16 : 1,00.

Experiencia III.—2 grs. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 15 c. c. de ClCOCH_3 .

Se mantuvo la mezcla con agitación a la temperatura de reflujo del cloruro de acetilo durante 90 minutos de los que en los 60 primeros se apreció la existencia de la masa viscosa a que ya hemos hecho referencia en las experiencias anteriores; se prolongaron las condiciones descritas durante 30 minutos más, para eliminar totalmente los óxidos de nitrógeno, obteniendo una disolución incolora que, por adición de sulfuro de carbono anhidro y agitación, produjo separación de fase sólida cuyo análisis cuantitativo dió los resultados que a continuación se expresan:

Be 102,2 mgrs. \simeq 28,6 mgrs. de $\text{BeO} \simeq 10,08$ % de Be.

Cl El filtrado de la determinación anterior 25 mls. AgNO_3
0,1000 N — 21,50 mls. SCN^- 0,1058 N $\simeq 7,81$ % de Cl.

Relación molar Be : Cl = 4,97 : 1,00.

Experiencia IV.—2 grs. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 10 c. c. de ClCOCH_3 .

Se efectúa a la temperatura de reflujo del cloruro de acetilo manteniendo la agitación hasta disolución total y eliminación de los óxidos de nitrógeno; por adición de 15 c. c. de éter anhidro, se logra separación de sólido.

Be 199,4 mgrs. \approx 45,0 mgrs. de BeO \approx 8,13 % de Be.

Cl 85,1 mg. \approx 25 ml. NO_3^- Ag^- 0,1000 N — 22,80 ml. SCN^- 0,1058 N \approx 3,66 % Cl.

Relación molar Be : Cl = 8,75 : 1,00.

Experiencia V.—2 grs. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 c. c. de ClCOCH_3 y 10 c. c. de éter anhidro.

La reacción es más lenta, pero transcurre externamente por los mismos pasos. Se eliminaron los óxidos de nitrógeno por ebullición a reflujo y a la disolución resultante se le añadieron 25 c. c. más de éter anhidro, con lo que la precipitación que en la Exp. IV se realizaba totalmente con menor cantidad de éter, aquí se inicia solo y progresa lentamente. La mezcla obtenida se deja a temperatura inferior a 5°C , se filtra y en el sólido separado se realizan las determinaciones analíticas pertinentes con los resultados que se expresan:

Be 148,0 mgrs. \approx 36,2 mgrs. BeO \approx 8,82 % de Be.

Cl 42,7 mgrs. \approx 20 mls. AgNO_3^- 0,1000 N — 20,65 mls. SCN^- 0,0964 \approx 0,77 % de Cl.

Relación molar Be : Cl = 45,02 : 1,00.

Experiencia VI.—Efectuada con dos gramos de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a los que añadimos 15 c. c. de cloruro de acetilo.

El proceso transcurre externamente por las mismas etapas que se han indicado anteriormente, es decir, coloración roja progresiva del líquido, burbujeo, y transformación del sólido en una masa semiconsistente. La agitación y calentamiento aceleran el proceso total, de modo, que al cabo de 45 minutos aproximadamente, se logra una disolución total. El líquido así preparado, se calienta a reflujo para eliminar los óxidos de nitrógeno, obteniendo de este modo finalmente una disolución incolora.

De los datos analíticos señalados en las experiencias anteriores, dedujimos que el sólido separado por la precipitación que originaba el cambio de disolvente, era una mezcla de cloruro y acetato de berilio, cuyo contenido en el primero era muy bajo. Decidimos pues, intentar el aislamiento del acetato básico, como justificación del mecanismo de reacción postulado.

La disolución obtenida del modo que se indica al comienzo de la experiencia, se sometió a destilación, con lo que separamos en primer lugar un líquido fundamentalmente constituido por cloruro de acetilo; posteriormente pasó una nueva fracción líquida, por cuyo punto de ebullición, identificamos ser ácido acético. En tal punto se rebasa el producto de solubilidad de un soluto, que se separa abundantemente. Suspendemos la destilación y dejamos enfriar a temperatura ambiente, alcanzada la cual añadimos 10 c. c. de cloroformo y calentamos suavemente durante unos minutos para favorecer la disolución, que no es completa, apreciándose la existencia de una pequeña cantidad de sólido de aspecto gelatinoso que separamos por filtración.

El filtrado se evapora a temperatura ambiente, y el sólido separado en este proceso, se trata con 2-3 c. c. de agua (para eliminar impurezas solubles: cloruro de berilio y ácido o anhídrido acéticos) dos veces, despreciando las aguas de loción (en las que se reconoce la presencia de Cl^- y Be^{2+}); el sólido restantes se seca a $70-80^\circ\text{C}$, durante cuatro horas, extrayéndolo finalmente con 5 c. c. de cloroformo; la disolución así obtenida, se deja evaporar a temperatura ambiente y finalmente se le priva de los restos de disolvente que pudiera llevar, en un desecador de vacío.

Las determinaciones de carbono, hidrógeno y berilio, dieron los resultados expuestos a continuación.

Carbono 35,1 % de C. (*)

Hidrógeno 4,4 % de H.

Berilio 41,7 mgrs. \approx 10,1 mgrs. de $\text{BeO} \approx 8,73$ % de Be.

(*) Las determinaciones de C e H fueron realizados en el Laboratorio que posee el I. N. del Combustible. Patrónato Juan de la Cierva del C. S. I. C. en Zaragoza.

Experiencia VII.—Llevada a cabo en igualdad de condiciones que la experiencia anterior.

Carbono 35,4 % de C.

Hidrógeno 4,6 % de H.

Berilio 137,6 mgrs. \simeq 34,0 mgrs. de BeO \simeq 8,91 % de Be.

Experiencia VIII.—Operando en condiciones análogas a las anteriores.

Carbono 35,8 % de C.

Hidrógeno 4,8 % de H.

Berilio 96,6 mgrs. \simeq 23,6 mgrs. de BeO \simeq 8,81 % de Be.

Ensayo 2.—La reacción del cloruro de berilio hidratado y el cloruro de acetilo.

Experiencia IX.—Operamos partiendo de disolución de cloruro de berilio muy concentrada. La adición de cloruro de acetilo sobre cloruro de berilio en solución, se traduce en un fuerte desprendimiento de burbujas gaseosas y separación de un sólido blanco, que prolongando el tratamiento y con ayuda del calor, se disuelve en su totalidad.

A partir de este momento, un tratamiento análogo al descrito en la Exp. VI (pág. 11), es decir: destilación, extracción con cloroformo, evaporación, tratamiento con agua, secado, extracción con cloroformo y evaporación separa un sólido cuyo análisis revela la composición siguiente:

Carbono 34,1 % de C.

Hidrógeno 4,5 % de H.

Berilio 74,0 mgrs. \simeq 18,1 mgrs. de BeO \simeq 8,82 % de Be.

Experiencia X.—Operando en igualdad de condiciones que la experiencia anterior:

Carbono 35,3 % de C.

Hidrógeno 5,3 % de H.

Berilio 118,0 mgrs. \simeq 29,2 mgrs. de BeO \simeq 8,87 % de Be.

Experiencia XI.—Utilizamos 2 grs. de $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a los que añadimos 15 c. c. de cloruro de acetilo. La reacción en caliente y con agitación, transcurre con disolución parcial del sólido, que no es total aun después de mantener a la mezcla de reacción en contacto durante tres horas. La mezcla obtenida se filtra, separando un sólido muy semejante al $\text{Be}(\text{OH})_2$ (originado quizá por hidrólisis del cloruro de berilio durante la cristalización), y un líquido con el que se opera de modo análogo al descrito en la Experiencia IX (página 13).

Carbono 35,2 % de C.

Hidrógeno 4,4 % de H.

Berilio 112,4 mgrs. \approx 27,4 mgrs. de $\text{BeO} \approx$ 8,80 % de Be.

Experiencia.—En igualdad de condiciones que la anterior.

Carbono 35,4 % de C.

Hidrógeno 4,8 % de H.

Berilio 84,3 mgrs. \approx 20,6 mgrs. de $\text{BeO} \approx$ 8,81 de Be.

Ensayo 3.—La reacción del cloruro de magnesio exhidratado el cloruro de acetilo.

Experiencia XIII.—Colocamos en el matraz de reacción de la figura 11, aproximadamente tres gramos de cloruro de magnesio exahidratado, añadiendo por el refrigerante 50 c. c. de ClCOCH_3 . La reacción en frío transcurre con desprendimiento de burbujas. Por calentamiento durante seis horas de la mezcla reaccionante, aumenta el burbujeo y se produce la disolución casi total del sólido.

El líquido de reacción déjase enfriar a temperatura ambiente fuera del contacto del aire, apareciendo un producto cristalino cuyos datos analíticos se dan a continuación:

Muestra 2221,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Mg 25 mls. \approx 240,2 mgrs. de oxinato \approx 7,55 % de Mg.

Cl 10 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1019 N — 14,20 mls. SCN^- 0,1053N \approx 21,26 % de Cl.

Acidez 25 mls. \simeq 25,35 mls. NaOH 0,1057 N \simeq 72,45 %
CH₃COH.

Relación molar Mg : Cl : CH₃COOH = 1,00 : 1,95 : 3,92.

Ensayo 4.—La reacción del sulfato de magnesio eptahidratado y cloruro de acetilo.

Experiencia XIV.—En el matraz de reacción de la figura 11 se colocaron aproximadamente tres gr. de MgSO₄.7H₂O añadiendo 30 c. c. de ClCOCH₃; en frío, no parece tener lugar reacción alguna y por acción del calor se aprecia burbujeo, mientras el sólido se transforma en una masa viscosa, que después de mantenerla a reflujo durante una hora, parece decrepitar, transformándose en un polvo blanco, que se mantiene a reflujo dos horas más. El producto de reacción se filtra (fig. 12) secando en corriente de aire. El sólido, es un producto blanco perfectamente soluble en agua, cuyo análisis revela la ausencia de Cl.

Muestra 127,3 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. no producen turbidez con AgNO₃.

SO₄ 25 mls. \simeq 155,5 mgrs. de BaSO₄ \simeq 50,23 % de SO₄.

Mg 26 mls. \simeq 190,2 mgrs. de oxinato \simeq 13,02 % de Mg.

Acidez 25 mls. \simeq 6,40 mls. de NaOH 0,1053 N \simeq 31,86 %
CH₃COOH.

Relación molar Mg : SO₄ : CH₃COOH = 1,01 : 1,00 : 0,98.

Experiencia XV.—Se mantuvieron en reacción tres gramos de MgSO₄.7H₂O y 30 c. c. de ClCOOH₃, a reflujo durante tres horas y a la temperatura ambiente durante 24 horas más, filtrándose por el aparato esquematizado en la figura 12.

Las etapas por las que transcurre el proceso son las mismas, burbujeo al iniciar el calentamiento, adquisición por la masa de reacción de un aspecto lechoso; finalmente se suelta del fondo del matraz, la mayor parte del sólido al que se había adherido fuertemente.

Muestra 2038,4 mg. disueltos y diluïdos a 250 ml.

SO₄ 20 mls. \approx 179,6 mgrs. de BaSO₄ \approx 45,32 % SO₄.

Mg 20 mls. \approx 285,6 mgrs. de oxinato \approx 12,22 % de Mg.

Acidez 20 mls. \approx 9,85 mls. NaOH 0,1057 N \approx 38,34 % de CH₃COOH.

Relaci3n molar SO₄ : Mg : CH₃COOH = 1,00 : 1,06 : 1,34.

Experiencia XVI.—Se diferencia del resto de las experiencias del Ens. 3 en que durante toda ella se mantuvo la temperatura ambiente, dejando la mezcla de reacci3n durante 120 horas en contacto; al final de la primera, se apreciaba desprendimiento gaseoso, pasando el lquido a blanco turbio. Al cesar el perïodo de reacci3n, el producto es m1s fino que el de otras experiencias, exigiendo su filtraci3n una placa del n1mero 4; se trataron dos gramos de MgSO₄.7H₂O y 20 c. c. de ClCOOH₃.

Muestra 1078,0 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

SO₄ 20 mls. \approx 88,5 mgrs. de BaSO₄ \approx 42,23 % de SO₄.

Mg 20 mls. \approx 131,0 mgrs. de oxinato \approx 10,60 % de Mg.

Acidez 20 mls. \approx 5,75 mls. de NaOH 0,1145 N \approx 45,84 % de CH₃COOH.

Relaci3n molar SO₄ : Mg : CH₃COOH = 1,02 : 1,00 : 1,75.

Experiencia XVII.—Tres gramos de SO₄Mg.7H₂O a los que se adicionaron un total de 40 c. c. de ClCOOH₃ manteniendo la mezcla en contacto durante 96 horas, de las que las seis primeras fueron a la temperatura de reflujo del cloruro de acetilo y el resto, a temperatura ambiente.

Transcurrido el perïodo de reacci3n, se filtra (fig. 12), pasando corriente de aire seco durante dos horas.

Muestra 1417,6 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

SO₄ 20 mls. \approx 137,2 mgrs. de BaSO₄ \approx 49,78 % de SO₄.

Mg 20 mls. \approx 204,7 mgrs. de oxinato \approx 12,60 % de Mg.

Acidez 20 mls. \approx 4,85 mls. NaOH 0,1145 N \approx 29,40 % de CH₃COOH.

Relaci3n molar SO₄ : Mg : CH₃COOH = 1,00 : 1,00 : 0,94.

Es de señalar, que a lo largo de las experiencias XIV-XVII ambas inclusive, se investigó la presencia de cloruros en el sólido separado, siempre con resultado negativo, igual que de $\text{SO}_4^{=}$ y Mg^{++} en el líquido, sin que tampoco pudieran apreciarse cualitativamente tales elementos.

Ensayo 5.—La reacción entre sulfato ferroso eptahidratado y cloruro de acetilo.

Colocamos en el aparato de reacción dos gramos de sulfato ferroso eptahidratado y añadimos 20 c. c. de cloruro de acetilo; se mantiene la mezcla en contacto durante tres horas, una de ellas con agitación. La sal primitivamente verde, tras un desprendimiento de burbujas bastante violento, se transforma en un sólido cristalino blanco, quedando en él líquido una tenue coloración verde.

Del sólido, filtrado y seco en corriente de aire, se practicaron las siguientes determinaciones analíticas.

Muestra 1255,4 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Fe (Al estado de ferroso, puesto que una pequeña parte de disolución acidulada con HCl no producía coloración roja por el SCNK) 25 mls. \simeq 65,0 mgrs. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \simeq$ 36,22 por 100 Fe.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1442 N — 6,78 mls. SCN^- 0,1855 N \simeq 45,94 % de Cl.

Relación molar Fe : Cl = 1,00 : 2,00.

La investigación de SO_4 en el sólido, dió resultado negativo.

Ensayo 6.—La reacción entre sulfato de magnesio anhidro y cloruro de acetilo.

Expediente XVIII.—Se colocaron en el matraz de la figura 11, dos gramos de SO_4Mg anhidro, preparado por deshidratación del eptahidrato, calentándolo hasta rojo incipiente, con 20 c. c. de ClCOOH_3 ; la mezcla se calentó a reflujo durante dos horas y se mantuvo en contacto a la temperatura ambiente durante 18 más.

El producto de la reacción se filtró (fig. 12) lavando con éter anhidro dos veces el sólido retenido, en el que se hizo determinación de SO_4^- , (la de cloruros era negativa al igual que la de SO_4^- y Mg^{++} en el líquido).

SO_4 130,0 mgrs. \simeq 250,8 mgrs. de $\text{BaSO}_4 \simeq 79,38$ % de SO_4 .
El valor teórico para el SO_4Mg de contenido en SO_4 es de 79,8 %.

Experiencia XIX.—Dos gramos de sulfato anhidro, 20 centímetros cúbicos de cloruro de acetilo y 5 c. c. de ácido acético.

La mezcla se calienta a reflujo cinco horas, manteniéndola a la temperatura ambiente durante 19 horas más. La mezcla resultante se filtra (fig. 12) lavando con éter anhidro. Las reacciones de identificación en el sólido de Cl^- , y de SO_4^- y Mg^{++} en el líquido, dieron resultado negativo.

En el sólido se practicaron las determinaciones analíticas cuantitativas siguientes:

SO_4 201,9 mgrs. \simeq 384,8 mgrs. de $\text{BaSO}_4 \simeq 78,43$ % de SO_4 .
Acidez 1009,7 mgrs. \simeq 1,50 mls. NaOH 0,1377 N \simeq 1,23 % CH_3COOH .

Ensayo 7.—La reacción del nitrato de magnesio exhidratado y el cloruro de acetilo.

El estudio cualitativo realizado por E. González 1) con esta sal, revelaba la aparición de burbujas y coloración roja instantánea, que crecía en intensidad hasta disolución total, comprobándose dicho comportamiento a lo largo de las experiencias siguientes:

Experiencia XX.—Se realiza en aparato como el de la figura 11, colocando dos gramos de la sal hidratada y 20 c. c. de cloruro de acetilo. En el momento en que entran en contacto ambos reactivos, se aprecia un color amarillo en el líquido que crece en intensidad hasta ser rojo; el burbujeo es instantáneo lento al principio, pero crece hasta hacerse muy intenso a los 15-20 minutos, al cabo de los cuales se aprecia la disolución total

del sólido primitivo, cuyo brillo cristalino, desaparece a medida que la reacción progresa.

La tonalidad térmica de la reacción es fuertemente positiva, una vez lograda la disolución total, el calentamiento a reflujo priva al líquido de su coloración rojiza, que queda substituída por una ligeramente amarilla, que es muy difícil eliminar ya que permanece con la misma intensidad aunque se mantenga a reflujo el líquido durante tres horas.

La destilación del líquido procedente de la operación anterior, nos permitió separar una fase líquida, cloruro de acetilo fundamentalmente, quedando un residuo negruzco, después de calentar hasta 125°C a presión ordinaria. El análisis cuantitativo, dió los siguientes resultados.

Muestra 953,9 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 10 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,095 N — 16,10 mls. SCN^-
0,1095N \simeq 21,10 % Cl.

Mg 20 mls. \simeq 190,0 mgrs. de oxinato \simeq 17,38 % de Mg.

Relación molar Cl : Mg = 1,00 : 1,20.

Experiencia XXI.—Se realizó en las mismas condiciones que la Experiencia XX, atenuando un poco las condiciones de la destilación final, verificándola a presión más reducida (100 mm. Hg) y temperatura máxima de 100°C.

En el sólido que queda como residuo, se hicieron las determinaciones analíticas pertinentes con los resultados que se expresan a continuación:

Muestra 275,8 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,1040 N—8,90 mls. SCN^-
0,1073 N \simeq 10,93 % Cl.

Mg 25 mls. \simeq 75,8 mgrs. de oxinato \simeq 19,18 % Mg.

Relación molar Cl : Mg = 1,00 : 2,54.

Experiencia XXII.—En las mismas condiciones iniciales que las experiencias XX y XXI, destilando finalmente a presión reducida y por debajo de 75°C; en estas condiciones se aísla un líquido oscuro, que al enfriar solidifica en una masa vítrea.

La determinación analítica de su contenido en cloro y magnesio da los siguientes resultados: ,

Muestra 728,1 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,1040 N-8,30 mls. SCN^-
 0,1059N \simeq 7,84 % Cl.

Mg 25 mls. \simeq 71,2 mgrs. de oxinato \simeq 6,82 % Mg.

Relación molar Cl : Mg = 1,00 : 1,27.

Los resultados de las tres experiencias se recogen en la Tabla XX.

TABLA XX

Exp.	% Cl	% Mg.	Indeterm.	Relación molar Cl : Mg
XX	21,10	17,38	61,62	1,00 : 1,20
XXI	10,93	19,18	69,89	1,00 : 2,54
XXII	7,84	6,82	85,34	1,00 : 1,27

Experiencias XXIII - XXX.—Se verificaron en las mismas condiciones iniciales de trabajo que la Exp. XX (pág. 103) diferenciándose únicamente en la manera de separar el derivado de magnesio, puesto que esta operación se realizaba en las experiencias XX, XXI y XXII por eliminación del disolvente y calentamiento suficientemente elevado para fundir el producto; (posteriormente se comprobó que lo hacía entre 70-80°C y siendo las diferencias obtenidas consecuencia de la distinta procedencia de las preparaciones con diferente composición), ya que en todas las operaciones se alcanzaron los 75°C y en dos de ellas se rebasaron. A lo largo de las experiencias XXIII-XXX, la separación se lograba por cristalización espontánea, o si ésta no había tenido lugar en 48 horas, se concentraba ligeramente la solución, sin alcanzar nunca el grado de las experiencias XX-XXII.

Una vez lograda la cristalización, en todos los casos, la separación del sólido se realizó, por filtración (fig. 13), priván-

dole de los restos de ClCOCH_3 por paso de corriente de aire seco durante 1-2 horas.

Los resultados analíticos que se obtienen de tales experiencias se recogen en la Tabla XXI.

TABLA XXI

Exp.	% Cl	% Mg.	% CH_3COOH	% sobre CH_3COOH	% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	% sobre $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
XXIII	14,19	4,91	93,80	112,90	79,93	98,33
XXIV	15,34	5,42	75,72	96,48	64,36	85,12
XXV	—	—	76,28	—	64,83	—
XXVI	—	—	74,64	—	63,44	—
XXVII	—	—	74,27	—	63,13	—
XXVIII	—	—	74,23	—	63,09	—
XXIX	20,78	7,09	67,07	94,94	56,17	84,04
XXX	16,24	5,59	78,25	100,08	66,51	88,34

Las experiencias XXIV a XXIX, ambas inclusive, fueron dedicadas a la determinación del contenido en ácido o anhídrido acéticos, por diversos procedimientos, utilizando diferentes alcalis en caliente y en frío, valorando directamente o por retroceso, con el mismo producto de una sola reacción, pero tomando las muestras en días sucesivos, conservando entre tanto el producto en un pesafiltros de tapon esmerilado y en desecador de cloruro cálcico.

Es de hacer notar, que el producto cuyo análisis se reseña bajo Exp. XXIX, se cristalizó a partir de disolución más diluida.

Seguidamente se dan los resultados de la experiencia realizadas.

Experiencias XXIII.—Dos gramos de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a los que se añadieron 10 c. c. de ClCOCH_3 . Tiempo de reacción 15 minutos. Temperatura: ambiente.

Muestra 1081,2 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.
 Cl 25 ml. \simeq ml. AgNO_3 0,1040 N-20,20 ml. SCN^- 0,1073-N \simeq 14,19 % Cl.
 Mg 25 mls. \simeq 76,0 mgrs. oxinato \simeq 4,91 % de Mg.
 Acidez 25 mls. \simeq 25 mls. Ba(OH)_2 0,1773N — 28,25 mls. de HCl 0,0971 N \simeq 79,73 % $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

Experiencia XXIV.—7 gramos de $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a los que se añadieron 30 c. c. de ClCOCH_3 . Tiempo de reacción 20 minutos. Temperatura: ambiente.

Muestra 1498,5 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.
 Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,1041 N — 3,70 mls. SCN^- 0,1062 N \simeq 15,34 % Cl.
 Mg 25 mls. \simeq 116,4 mgrs. de oxinato \simeq 5,42 % de Mg.
 Acidez 25 mls. \simeq 10,70 mls. de Ba(OH)_2 0,1766N \simeq 75,72 % CH_3COOH .

Experiencia XXV.

Muestra 779,6 mg. disueltos y diluidos a 100 ml.
 Acidez 25 mls., calentados en b. m. con refrigerante de reflujo requieren 50 mls. NaOH 0,0837 N — 17,60 mls. de HCl 0,0971 N \simeq 76,28 \simeq de CH_3COOH .

Experiencia XXVI.

Muestra 194,9 mgrs.
 Acidez Requieren 50 mls. de NaOH 0,0837 N — 18,15 mls. de HCl 0,0971 N \simeq 74,64 % de CH_3COOH .

Experiencia XXVII.

Muestra 917,6 mgrs. disueltos y diluidos a 100 mls.
 Acidez 25 mls. \simeq 17,60 mls. Ba(OH)_2 0,1612 N \simeq 74,27 % CH_3COOH .

Experiencia XXVIII.

Acidez 229,4 mgrs. \simeq 25 mls. Ba(OH)_2 0,1612 N — 12,30 mls. HCl 0,0971 N \simeq 74,23 % CH_3COOH .

Experiencia XXIX.—Dos gramos de $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 20 c. c. de ClCOOH_3 . Tiempo de reacción: 15 minutos. Temperatura: ambiente.

Muestra 1409,5 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1046 N — 11,50 mls. de SCN^- 0,1101 N \simeq 20,78 % Cl.

Mg 25 mls. \simeq 143,3 mgrs. de oxinato \simeq 7,09 % de Mg.

Acidez 25 mls. \simeq 12,00 mls. NaOH 0,1312 N \simeq 67,07 % de CH_3COOH .

Experiencia XXX.—Seis gramos de $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a los que se añaden 20 c. c. de ClCOCH_3 . Tiempo de reacción 30 minutos. Temperatura: ambiente.

Muestra 3246,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 20 mls. \simeq 25 mls. AgNO_3 0,0146 N — 12,90 mls. SCN^- 0,01101 N \simeq 16,24 % Cl.

Mg 20 mls. \simeq 208,2 mgrs. de oxinato \simeq 5,59 % de Mg.

Acidez 20 mls. \simeq 40 mls. NaOH 0,1329 N — 15,25 mls. H_2SO_4 0,1267 N \simeq 78,25 % CH_3COOH .

Ensayo 8.—La reacción del acetato de magnesio tetrahidratado con el cloruro de acetilo.

Experiencia XXXI.—En el aparato de la figura 11 se colocaron tres gramos de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a los que se añadieron 20 c. c. de ClCOCH_3 ; la reacción en frío transcurre muy lentamente, con un escaso burbujeo. Si la mezcla se calienta hasta la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo, se logra una disolución total del acetato que se verifica a través de abundante desprendimiento de burbujas. Al cabo de 90 minutos la disolución era total.

El líquido de reacción dejado en reposo, separa abundante cantidad de cristales, que filtrados (fig. 13) y secos dieron el análisis que a continuación se expone:

Muestra 1770,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 25 mls. AgNO_3 0,1046 N — 14,30 mls. SCN^- 0,1101 N \simeq 20,85 % Cl.

Mg 25 mls. \approx 182,4 mgrs. de oxinato \approx 7,19 % de Mg.
 Acidez 25 mls. \approx 14,85 mls. NaOH 0,1329 N \approx 66,95 %
 CH₃COOH.

Experiencia XXXII.—Efectuada en condiciones análogas a las de la Experiencia XXXI, con cinco gramos de (CH₃COO)₂Mg.4H₂O y 40 c. c. de ClCOCH₃.

Cl No determinado.

Mg 20 mls. \approx 180,8 mgrs. de oxinato \approx 5,78 % Mg.

Acidez 20 mls. \approx 40 mls. NaOH 0,1329 N — 18,75 mls. H
 0,1267 N \approx 80,96 % CH₃COOH.

TABLA XXII

Exp.	% Cl	% Mg.	% CH ₃ COOH	Relación molar Cl : Mg : CH ₃ COOH
XXXI	20,85	7,19	66,95	1,99 : 1,00 : 3,78
XXXII	—	5,78	80,96	2,00 : 1,00 : 5,75

Experiencia XXXIII.—Los restos de las cristalizaciones de todas las experiencias anteriores, (aprox. 5 grs.), se sometieron a la acción de calor, lográndose una fusión total por debajo de 100°C. El líquido así obtenido se sometió a destilación, recogiénose cuanto destiló; posteriormente se practicó la determinación del punto de ebullición de la fracción líquida obtenida, encontrando como media de varias determinaciones, el valor de 117°C.

Experiencia XXXIV.—Como resultado de varias determinaciones de punto de fusión, con sólidos procedentes de preparaciones distintas podemos admitir, que el producto de reacción de nitrato, cloruro y acetato magnésicos hidratados, con cloruro de acetilo, tienen un punto de fusión comprendido entre los 70-80°C.

Seguidamente damos a conocer algunas de las propiedades que hemos podido observar a lo largo de las experiencias realizadas:

Solubilidad en agua, elevada.

Higroscopicidad apreciable.

Considerable tensión de CH_3COOH .

Punto de fusión comprendido entre $70\text{-}80^\circ\text{C}$.

Reacción con disolución, por acción de éter etílico, benceno, acetona y piridina anhidros.

Insoluble y sin reacción aparente en sulfuro de carbono.

Ensayo 9.—La reacción del acetato de calcio dihidratado y el cloruro de acetilo.

Experiencia XXXV.—Se colocan en contacto dos gramos de la sal y 20 c. c. de cloruro de acetilo; la reacción transcurre con desprendimiento de calor y ligero burbujeo a temperatura ambiente, no obstante, se mantiene a reflujo durante 75 minutos; el producto sólido primitivamente colocado parece disminuir en volumen, después de cesar el período de calentamiento, se aprecia la existencia de un sólido blanco pulverulento; la mezcla de reacción se filtra (fig. 13) lavando dos veces con éter anhidro y secando en corriente de aire.

En el líquido filtrado, se comprueba la existencia de ion Ca^{++} , (después de sometido a hidrolisis) por adición de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ y neutralización.

De la fase sólida, el análisis cuantitativo nos reveló los siguientes datos:

Muestra 1029,0 mgrs. disueltos y disueltos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 11,60 mls. SCN^- 0,0964 N \simeq 30,39 % Cl.

Ca 25 mls. \simeq 59,5 mgrs. de CaSO_4 \simeq 17,02 % de Ca.

(Se realizaba en primer lugar la precipitación como oxalato que se transformaba en óxido y finalmente en sulfato).

Acidez 25 mls. \simeq 9,35 mls. NaOH 0,0977 N \simeq 53,31 % de CH_3COOH .

Experiencia XXXVI.—2 grs. de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se mantuvieron a reflujo durante 45 minutos con 15 c. c. de ClCOCH_3 ; se obtiene un sólido, que lavado con éter, reveló el análisis siguiente:

Muestra 916,2 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls:

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 11,67 mls. SCN^-
0,0964 N \simeq 33,90 % Cl.
Ca 25 mls. \simeq 58,6 mgrs. de CaSO_4 \simeq 18,85 % de Ca.
Acidez 25 mls. \simeq 6,45 mls. NaOH 0,0977 N \simeq 41,34 %
 CH_3COOH .

Experiencia XXXVII.—Realizada en las mismas condiciones que la Experiencia anterior.

Muestra 1425,2 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 6,22 mls. SCN^-
0,0964 N \simeq 34,83 % de Cl.
Ca 25 mls. \simeq 97,0 mgrs. de SO_4Ca \simeq 20,04 % de Ca.
Acidez 25 mls. \simeq 10,55 mls. de NaOH 0,0977 N \simeq 43,43 % de
 CH_3COOH .

Experiencia XXXVIII.—Realizada de manera análoga a la Experiencia XXXVI.

Muestra 748,5 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 2,92 mls. SCN^-
0,094 N \simeq 34,04 % de Cl.
Ca 25 mls. \simeq 50,3 mgrs. de CaSO_4 \simeq 19,78 % de Ca.
Acidez 25 mls. \simeq 5,80 mls. NaOH 0,0977 N \simeq 45,46 % de
 CH_3COOH .

Experiencia XXXIX.—Realizada de modo semejante a la Experiencia XXXVI.

Muestra 791,4 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 1,92 mls. SCN^-
0,0964 N \simeq 36,51 % de Cl.
Ca 25 mls. \simeq 56,6 mgrs. de CaCO_3 \simeq 21,06 % de Ca.
Acidez 25 mls. \simeq 5,50 mls. NaOH 0,0977 N \simeq 40,77 % de
 CH_3COOH .

Experiencia XL.—Realizada de modo análogo a la Expe-
dición XXXVI.

Muestra 846,0 mgrs. disuelto y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,01000 N — 2,05 mls. SON^-
0,0964 N \simeq 33,63 % de Cl.

Ca 25 mls. \simeq 55,6 mgrs. de CaSO_4 \simeq 19,35 % de Ca.

Acidez 25 mls. \simeq 5,75 mls. de NaOH 0,0977 N \simeq 39,88 %
de CH_3COOH .

Los resultados se recogen en la Tabla XXIII.

TABLA XXIII

Exp.	% Cl	% Ca	% CH_3COOH	Relación molar Cl : Ca : CH_3COOH
XXXV	30,39	17,02	53,31	2,02 : 1,00 : 2,09
XXXVI	33,90	18,85	41,34	2,03 : 1,00 : 1,47
XXXVII	34,83	20,04	43,43	1,96 : 1,00 : 1,45
XXXVIII	34,04	19,78	45,46	1,95 : 1,00 : 1,54
XXXIX	36,51	21,06	40,77	1,96 : 1,00 : 1,29
XL	33,63	19,35	39,88	1,97 : 1,00 : 1,38

Ensayo 10.—La reacción entre el cloruro de calcio exahidratado
y el cloruro de acetilo.

Experiencia XLI.—La reacción entre dos gramos de cló-
ruro de calcio exahidratado y cloruro de acetilo, transcurre con
burbujeo inicial lento, que crece en intensidad, acelerándose el
proceso por acción del calor. Alcanzada de nuevo la temperatura
ambiente, se filtra (fig. 13), separando de este modo una fase
sólida constituída por un polvo cristalino blanco, que después de
lavado dos veces con éter anhidro, dió los siguientes resultados
analíticos sobre las determinaciones cuantitativas que en él se
practicaron:

Muestra 603,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,100 N — 3,60 mls. SCN^-
0,0964 N \simeq 38,40 % Cl.

Acidez 25 mls. \approx 2,95 mls. de NaOH 0,1211 N \approx 25,58 %
—CH₃COOH.

Ca 326,0 mgrs. \approx 248,8 mgrs. de CaSO₄ \approx 22,47 % de Ca.

Experiencia XLII.—Se dejan reaccionar en frío, hasta que cesa el desprendimiento de burbujas 2 grs. de CaCl₂.6H₂O y 7 c. c. de ClCOOH₃ el primitivo aspecto del sólido ha sido substituído por el de un producto fino, cristalino, blanco, que se separa del líquido de reacción por filtración. Sobre él se practicaron determinaciones analíticas cuantitativas con los siguientes resultados:

Muestra 1064,5 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO₃ 0,1000 N — 0,80 mls. SCN⁻
0,0964 N \approx 30,74 % Cl.

Ca 25 mls. \approx 63,8 mgrs. de CaSO₄ \approx 17,64 % de Ca.

Acidez 25 mls. \approx 7,40 mls. NaOH 0,1211 N \approx 50,55 % de
CH₃COOH.

Experiencia XLIII.—Realizada en las mismas condiciones que la Experiencia XLII. En el sólido se practicaron las determinaciones que se señalan a continuación:

Muestra 900,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO₃ 0,1000 N — 2,08 mls. SCN⁻
0,0964 N \approx 31,50 % de Cl.

Ca 25 mls. \approx 55,8 mgrs. de CaSO₄ \approx 18,25 % de Ca.

Acidez 25 mls. \approx 6,27 mls. NaOH 0,1211 N \approx 50,66 % de
CH₃COOH.

Experiencia XLIV.—Verificada en igualdad de condiciones que la Experiencia XLII. Del sólido filtrado se practicaron las determinaciones que se reseñan:

Muestra 1076,7 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO₃ 0,1000 N — 0,45 mls. SCN⁻
0,964 N \approx 31,51 % Cl.

Ca 25 mls. \approx 64,6 mgrs. de CaSO₄ \approx 17,66 % de Ca.

Acidez 25 mls. \approx 7,42 mls. NaOH 0,1211 N \approx 50,11 % de
CH₃COOH.

Experiencia XLV.—Con idénticas condiciones que la XLII.

Muestra 856,0 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 2,40 mls. SCN^- 0,0964 N \approx 31,64 \approx de Cl.

Ca 25 mls. \approx 5,95 mls. de NaOH 0,1211 N \approx 50,55 % de CH_3COOH .

Experiencia XLVI.—Se ponen en reacción dos gramos de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 10 c. c. de ClCOCH_3 , llegándose hasta la disolución total por adición de ácido acético glacial (5 c. c.) y calentamiento con agitación. Por adición de éter anhidro a la solución, se separa un sólido cristalino del que se realizaron análisis cuantitativos con los resultados que a continuación se expresan:

Muestra 698,9 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1000 — 3,90 mls. SCN^- 0,0964 N \approx 31,66 % de Cl.

Ca 25 mls. \approx 41,3 mgrs. de CaSO_4 \approx 17,40 % de Ca.

Acidez 25 mls. \approx 4,95 mls. de NaOH 0,1211 N \approx 51,50 % de CH_3COOH .

Los resultados obtenidos en las experiencias cuantitativas realizadas con el cloruro de calcio exahidratado, se resumen en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV

Exp.	% Cl	% Cl	% CH_3COOH	Relación molar Cl : Ca : CH_3COOH
XLI	38,40	22,47	35,58	1,93 : 1,00 : 1,06
XLII	30,74	17,64	50,55	1,98 : 1,00 : 1,91
XLIII	31,50	18,25	50,66	1,98 : 1,00 : 1,86
XLIV	31,51	17,66	50,11	1,99 : 1,00 : 1,87
XLV	31,64	17,64	50,55	2,02 : 1,00 : 1,91
XLVI	31,66	17,40	51,50	2,05 : 1,00 : 1,98

Ensayo 11.—La reacción del nitrato de calcio tetrahidratado y cloruro de acetilo.

Experiencia XLVII.—Realizada con dos gramos de nitrato de calcio tetrahidratado y 10 c. c. de cloruro de acetilo. La reacción comienza con una ligera coloración amarillo-rojiza del líquido, que crece en intensidad; a los 5-10 minutos se inicia un burbujeo progresivo, que en un momento determinado se hace muy intenso, al propio tiempo que se nota fuerte desprendimiento de calor disolviéndose el sólido en su totalidad. La solución así obtenida, se hierve a reflujo para eliminar los óxidos de nitrógeno, dejándose en reposo a temperatura ambiente durante doce horas, sin que se aprecie separación de fase sólida, que se logra por adición de 30 c. c. de éter anhidro.

La filtración separa un sólido blanco cristalino, cuyo análisis revela los siguientes datos:

Muestra 833,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 3,00 mls. SCN^-
0,0964 N \approx 30,26 % de Cl.

Ca 25 mls. \approx 50,1 mgrs. de CaSO_4 \approx 17,71 % de Ca.

Acidez 25 mls. \approx 5,65 mls. NaOH 0,1211 N \approx 49,32 % de CH_3COOH .

Experiencia XLVIII.—Realizada en idénticas condiciones que la anterior, si bien en este caso, la adición de éter no provoca cristalización inmediata, apreciándose 15 minutos después de verificada la adición, un enturbiamiento y consecuentemente la separación de sólido. Es de señalar, que la adición de éter anhidro, se llevó a cabo cuando el líquido de reacción había alcanzado la temperatura ambiente, después de eliminar los óxidos de nitrógeno, es decir, sin mantenerla en reposo durante las doce horas que se reseñan en la Experiencia XLVII.

Muestra 609,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 3,45 mls. SCN^-
0,0964 N \approx 38,86 % Cl.

Ca 25 mls. \approx 46,8 mgrs. de CaSO_4 \approx 22,62 % Ca.

Acidez 25 mls. \approx 3,00 mls. NaOH 0,1211 N \approx 35,82 % de CH_3COOH .

Experiencia XLIX.—En igualdad de condiciones que la Experiencia XLVIII.

Muestra 1007,0 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 9,30 mls. SCN^- 0,0964 N \approx 38,86 % Cl

Ca 25 mls. \approx 77,6 mgrs. CaSO_4 \approx 22,69% Ca

Acidez 25 mls. \approx 5,00 mls. NaOH 0,1211 N \approx 36,11 % CH_3COOH

Los resultados del ensayo 11 se recogen en la tabla XXV

TABLA XXV

Exp.	% Cl	% Ca	% CH_3COOH	Relaci3n molar Cl : Ca : CH_3COOH
XLVII	20,26	17,71	49,32	1,94 : 1,00 : 1,87
XLVIII	38,86	22,62	35,82	1,94 : 1,00 : 1,06
XLIX	38,86	22,69	36,11	1,94 : 1,00 : 1,06

d) ENSAYOS CUANTITATIVOS CON SALES DE ESTRONCIO

Ensayo 12.—La reacci3n del acetato de estroncio hemihidratado y el cloruro de acetilo.

Exp. L.—Colocamos en el matraz de reacci3n 2 grs. de la sal a los que se aïaden 5 c.c. de ClCOCH_3 , se calienta con agiti3n, a la temperatura de ebullici3n del ClCOCH_3 ; obteniendo en estas condiciones, la formaci3n de un polvo blanco cristalino, que filtrado (fig. 13), lavado con 3ter anhidro y seco en corriente de aire, revela al an3lisis cuantitativo los siguientes datos:

Muestra 928,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 9,77 mls. SCN^- 0,0964 N \simeq 40,43 % Cl.

Sr. 25 mls. \simeq 100,0 mgrs. de SrSO_4 \simeq 51,40 % de Sr.

Acidez 25 mls. \simeq 0,35 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 2,74 % CH_3COOH

Experiencia LI.—Realizada de modo semejante a la Experiencia L.

Muestra 1245,6 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 5,90 mls. SCN^- 0,0964 N \simeq 40,74 % Cl.

Sr 25 mls. \simeq 134,2 mgrs. de SrSO_4 \simeq 51,39 % Sr.

Acidez 25 mls. \simeq 0,70 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 4,09 % CH_3COOH .

Los resultados logrados en las dos experiencias del ensayo 12 se recogen en la Tabla XXVI.

TABLA XXVI

Exp.	% Cl	% Sr	% CH_3COOH	Relación molar Cl : Sr : CH_3COOH
L	40,43	51,40	2,74	1,95 : 1,00 : 0,07
LI	40,74	51,39	4,09	1,97 : 1,00 : 0,12

Ensayo 13.—La reacción del cloruro de estroncio exahidratado y el cloruro de acetilo.

Experiencia LII.—Verificada con 2 grs. de $\text{Cl}_2\text{Sr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 10 c. c. de cloruro de acetilo. En frío, se produce un burbujeo intenso inmediato; manteniendo las mismas condiciones con agitación magnética, durante una hora. Con objeto de completar la reacción, se calentó después 15 minutos, a la temperatura de ebullición del ClCOCH_3 . En la reacción con el cloruro de estroncio, se obtiene finalmente una suspensión de sólido blanco en el líquido de reacción. Alcanzada la temperatura ambiente, se fil-

tra y lava con éter anhidro secándolo finalmente en corriente de aire.

Del sólido separado se verifican determinaciones analíticas con los siguientes resultados:

Muestra 677,9 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1030 N — 13,10 mls. SCN^- 0,0964 N \simeq 41,70 % Cl.

Sr 25 mls. \simeq 72,8 mgrs. de SrSO_4 \simeq 51,23 % Sr.

Acidez 25 mls. \simeq 0,15 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 1,61 % CH_3COOH .

Experiencia LIII.—Verificada de modo análogo a la experiencia LII, pero calentando desde el comienzo de la reacción, manteniendo en contacto las sustancias reaccionantes a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo durante una hora.

Muestra 1118,9 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1030 N — 7,70 mls. SCN^- 0,0964 N \simeq 41,76 % Cl.

Sr 25 mls. \simeq 120,4 mgrs. de SrSO_4 \simeq 51,33 % Sr.

Acidez 25 mls. \simeq 0,25 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 1,62 % CH_3COOH .

Experiencia LIV.—Realizada en igualdad de condiciones que la experiencia LIII.

Muestra 929,5 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1030 N — 10,05 mls. SCN^- 0,0964 N \simeq 41,62 % Cl.

Sr 25 mls. \simeq 100,4 mgrs. de SrSO_4 \simeq 51,52 % Sr.

Acidez 25 mls. \simeq 0,18 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 1,41 % CH_3COOH .

Los resultados del ensayo 13 se dan en la Tabla XXVII.

TABLA XXVII

Exp	% Cl	% Sr	% CH_3COOH	Relación molar Cl : Sr CH_3COOH
LII	41,70	51,22	1,61	2,02 : 1,00 : 0,05
LIII	41,76	51,33	1,62	2,01 : 1,00 : 0,05
LIV	41,62	51,52	1,41	2,00 : 1,00 : 0,04

Ensayo 14.—La reacción del bromuro de estroncio exahidratado y cloruro de acetilo.

Experiencia LV.—La reacción entre dos gramos del bromuro de estroncio exahidratado, y 10 c. c. de cloruro de acetilo, transcurre desde el primer momento con burbujeo intenso. El sólido que inicialmente se apelmaza, se convierte finalmente en un polvillo muy fino, que incluso taponaba los poros de la placa (G-2) haciendo la filtración muy lenta. Por filtración separamos pues, un sólido blanco y un líquido amarillo, que reservamos para ulteriores investigaciones, por lo que recogemos los lavados con éter anhidro en colector distinto.

La investigación de la presencia de Sr⁺ en el sólido da resultados positivos, pero muy débiles, probablemente sea debido a lavado imperfecto. El sólido después de secado en corriente de aire, dió los resultados analíticos reseñados seguidamente:

Muestra 604,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx a 10 mls. AgNO₃ 0,1030 N — 2,90 mls.
SCN⁻ 0,0964 N \approx 44,00 % Cl.

Sr 25 mls. \approx 68,3 mgrs. de SrCO₃ \approx 53,86 % Sr.

Acidez. 25 mls. \approx 0,10 mls. NaOH 0,1211 N \approx 1,20 %
CH₃COOH.

Experiencia LVI.—Con las mismas condiciones y observaciones que la experiencia LV. Del sólido filtrado, obtuvimos los resultados analíticos siguientes:

Muestra 764,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO₃ 0,1030 N — 0,85 mls.
SCN⁻ 0,094 N \approx 43,95 % Cl.

Sr 25 mls. \approx 96,3 mgrs. SrSO₄ 53,82 % Sr.

Acidez 25 mls. \approx 0,20 mls. NaOH 0,1211 N \approx 1,90 %
CH₃COOH.

Experiencia LVII.—Con idénticas condiciones y observaciones que la experiencia anterior.

Muestra 953,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO₃ 0,1030 N — 8,80 mls. SCN⁻
0,0964 N \approx 45,05 % Cl.

Sr 25 mls. \approx 110,1 mgrs. de $\text{SrSO}_4 \approx 55,06 \%$ Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 0,25 mls. NaOH 0,1211 N $\approx 1,90 \%$ CH_3COOH .

Los resultados de las experiencias anteriores se recogen en la Tabla XXVIII.

TABLA XXVIII

Exp.	% Cl	% Sr	% CH_3COOH	Relación molar Cl : Sr : CH_3COOH
LV	44,00	53,86	1,20	2,02 : 1,00 : 0,03
LVI	43,95	53,82	1,90	2,02 : 1,00 : 0,05
LVII	45,05	53,06	1,90	2,02 : 1,00 : 0,05

Experiencia LVIII.—El líquido de reacción filtrado de las tres experiencias anteriores, se somete a destilación fraccionada, recogiendo una fracción comprendida entre 45-55°C; la temperatura desciende y vuelve a ascender, recogiendo en colector distinto una nueva fracción que pasa entre 70-80°C; otra porción comienza a destilar en 115°C y concluye a los 125°C.

Una parte de la fracción recogida 70-80°C., se hidroliza y a tal disolución, se agregan unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y disolución de permanganato potásico, éste, se decolora a medida que cae y la disolución incolora, se torna amarilla, creciendo su intensidad de color conforme aumenta la cantidad de disolución de permanganato añadida; la agitación de la solución así obtenida con sulfuro de carbono, colorea a éste de rojo.

Ensayo 15.—La reacción del nitrato de estroncio anhidro y el cloruro de acetilo.

Experiencia LIX.—Se mantuvieron en contacto tres gramos de nitrato de estroncio anhidro con 20 c. c. de cloruro de acetilo a la temperatura de ebullición del mismo, durante doce horas y 72 más en frío; al cabo de tal tiempo, el líquido, había adquirido únicamente un color amarillo muy tenue. Se filtra la mezcla de reacción y se lava el sólido retenido, pasando seguidamente corriente de aire seco.

El sólido disuelto produce una ligerísima turbidez con nitrato de plata, siendo la solución neutra. Las determinaciones analíticas pertinentes, dieron los siguientes resultados:

Muestra 2241,4 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,1058 N — 9,80 mls. SCN^- 0,1053 N \simeq 0,41 % Cl.

Sr 25 mls. \simeq 194,2 mgrs. de SrSO_4 \simeq 41,33 % de Sr.

Acidez 25 mls.; una gota de solución 0,0897 N de NaOH produjo viraje a la fenolftaleína.

Experiencia LX.—Se mantiene en contacto a temperatura ambiente, seis gramos de nitrato de estroncio anhidro, con 30 c. c. de cloruro de acetilo, durante 24 horas, al cabo de las cuales se filtra la mezcla de reacción y del sólido, se verifica análisis cuantitativo, con los siguientes resultados:

Muestra 4380,8 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. no producen turbidez con AgNO_3 .

Acidez Una gota de NaOH 0,0897 N produjo viraje a la fenolftaleína.

Sr 25 mls. \simeq 377,6 mgrs. de SrSO_4 \simeq 41,11 % Sr.

Los resultados se comparan con los teóricos del nitrato de estroncio anhidro en la tabla XXIX.

TABLA XXIX

Exp.	% Sr.
Teórico	41,40
LIX	41,33
LX	41,11

e) ENSAYOS CUANTITATIVOS CON SALES DE BARIO

Ensayo 16.—La reacción de acetato de bario mono-hidratado y cloruro de acetilo.

Experiencia LXI.—La reacción a temperatura ambiente

efectuada entre dos gramos de acetato de bario monohidratado y diez c. c. de cloruro de acetilo, se verifica con desprendimiento de burbujas y calentamiento. La mezcla así obtenida se calienta a reflujo durante una hora, pasado ese tiempo, se filtra y seca en corriente de aire después de lavado una vez con éter anhidro.

En el líquido filtrado no se aprecia la existencia de bario. Del sólido, se practicaron las siguientes determinaciones analíticas.

Muestra 906,2 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1030 N — 12,40 SCN^- 0,0964 N \approx 33,83 % Cl.

Ba 25 mls. \approx 99,7 mgrs. de BaSO_4 \approx 64,74 % de Ba.

Acidez 25 mls. \approx 0,30 mls. NaOH 0,1211 N \approx 2,41 % de CH_3COOH .

Experiencia LXII.—Efectuada en las mismas condiciones que la experiencia anterior, lavándose seis veces con éter anhidro.

Del sólido se hicieron determinaciones analíticas cuantitativas con los resultados siguientes:

Muestra 709,6 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1030 N — 14,25 mls. SCN^- 0,0964 N \approx 34,30 % Cl.

Ba 25 mls. \approx 80,3 mgrs. de BaSO_4 \approx 66,60 % de Ba.

Acidez 25 mls. una gota de solución de NaOH 0,1211 N produjo viraje a la fenolftaleína.

Ensayo 17.—La reacción entre el cloruro de bario dihidratado y el cloruro de acetilo.

Experiencia LXIII.—Colocamos dos gramos de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10 c. c. de ClCOCH_3 ; la mezcla a temperatura ambiente parece no reaccionar; se eleva la temperatura hasta alcanzar la ebullición del cloruro de acetilo, manteniendo estas condiciones durante dos horas; al finalizar este período, se filtra, lava y seca el sólido en corriente de aire.

Muestra 1197,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1030 N — 9,50 mls. SCN^-
0,0964 N \simeq 33,90 % Cl.

Ba 25 mls. \simeq 131,2 mgrs. de BaSO_4 \simeq 64,50 % de Ba.

Acidez 25 mls. \simeq 0,20 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 1,22 \simeq CH_3COOH .

Experiencia LXIV.—En igualdad de condiciones que la experiencia anterior, pero prescindiendo de los lavados.

Muestra 971,0 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1030 N — 12,00 mls. SCN^-
0,0964 N \simeq 32,98 % Cl.

Be 25 mls. \simeq 101,2 mgrs. de BaSO_4 \simeq 61,33 % Ba.

Acidez 25 mls. \simeq 0,65 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 4,87 % CH_3COOH .

Experiencia LXV.—Verificada en condiciones análogas a la experiencia anterior. Del sólido se verificó análisis cuantitativos con los resultados expresados a continuación:

Muestra 1051,6 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. de AgNO_3 0,1030 N — 11,05 mls.
 SCN^- 0,0964 N \simeq 33,51 % Cl.

Ba 25 mls. \simeq 115,4 mgrs. de BaSO_4 \simeq 64,58 % de Ba.

Acidez 25 mls. \simeq 0,20 mls. NaOH 0,1211 N \simeq 1,38 % de
 CH_3COOH .

Los resultados se recogen en la Tabla XXX.

TABLA XXX

Exp.	% Cl	% Ba	% CH_3COOH	Relación molar Cl: Ba: CH_3COOH
LXIII	33,90	64,50	1,22	2,03 : 1,00 : 0,04
LXIV	32,98	61,33	4,87	2,08 : 1,00 : 0,16
XXV	33,51	64,58	1,38	2,01 : 1,00 : 0,05

Ensayo 18.—La reacción entre el nitrato de bario anhidro y el cloruro de acetilo.

Experiencia LXVI.—Colocamos dos gramos de nitrato de

bario anhidro a los que añadimos 10 c. c. de cloruro de acetilo; después de permanecer en contacto durante 48 horas en frío y 12 a reflujo, en el líquido, se apreciaba una coloración amarilla muy tenue.

Ensayo 19.—La reacción entre el nitrato de calcio solvatado y el cloruro de acetilo.

Por experiencias cualitativas comprobamos, que el nitrato de calcio anhidro, no reacciona con el cloruro de acetilo.

Preparamos por calentamiento a 50°C de una mezcla de anhídrico acético y nitrato de calcio tetrahidratado en relación molar de 4 : 1, y precipitación con éter anhidro de la disolución así obtenida, un sólido blanco cuyo análisis cuantitativo dió una fórmula promedio : $\text{Ca} (\text{NO}_3)_2 \cdot 0,74 \text{CH}_3\text{COOH}$.

En tubos de ensayo, colocamos aproximadamente 0,5 gramos de nitrato de calcio fundido, nitrato de calcio tetrahidratado y nitrato de calcio solvatado, adicionando a cada uno de ellos 5 c. c. de ClCOOH_3 .

Inmediatamente, se observó coloración amarillo-rojiza debida a los óxidos de nitrógeno en los tubos que contenían nitratos hidratado y solvatado, mientras que en el que contenía nitrato anhidro, el líquido permanecía totalmente incoloro. Al cabo de doce horas, en los tubos que contenían los nitratos solvatado e hidratado, la coloración era rojo intensa, mientras que en el tubo que contenía el nitrato anhidro, era amarilla muy tenue.

f) ENSAYOS CUANTITATIVOS DE LA REACCION ENTRE NITRATOS METALICOS, IODO Y CLORURO DE ACETILO.

Como un intento de aclarar la reacción entre iodo y los nitratos metálicos, planeamos y realizamos las experiencias que seguidamente reseñamos.

Ensayo 20.—La reacción entre iodo, nitrato de cinc exahidratado y cloruro de acetilo.

Colocamos en el aparato de la figura 11; 3,50 gramos de nitrato de cinc exahidratado, con el que la reacción del cloruro de acetilo es casi explosiva, añadiendo por la parte superior del refrigerante 0,38 gramos de iodo disueltos en 25 c. c. de cloruro de acetilo. La reacción es muy violenta, con incremento de temperatura muy considerable; la disolución de iodo intensamente coloreada en rojo violeta, cambia su color instantáneamente por el de rojo-amarillento, justamente en cuanto alcanza a establecer contacto con el sólido; es igualmente visible el desprendimiento de vapores rojizos de óxidos de nitrógeno.

Calentando la disolución obtenida a reflujo, para eliminar los óxidos de nitrógeno, el líquido de reacción se decolora progresivamente hasta alcanzar una tonalidad amarilla que no se puede eliminar prolongando el calentamiento.

Sobre agua, ésta disolución, produce una reacción muy violenta coloreándose progresivamente de amarillo intenso, que azulea el engrudo de almidón; esta aparición de iodo es más intensa al recogerla en solución de ioduro potásico; tratándola con disolución de nitrato de plata, produce precipitado blanco, soluble en amoníaco.

Ensayo 21.—La reacción entre iodo, nitrato de sodio y cloruro de acetilo.

La sustitución de nitrato de cinc por el de sodio, fue debida al deseo de eliminar el agua de hidratación y su influencia, al mismo tiempo que sustituíamos un producto de reacción soluble por otro insoluble y consiguientemente fácil de eliminar.

Experiencia LXVII.—Se coloca en el matraz de la figura 11, dos gramos de nitrato de sodio, añadiendo por el refrigerante 0,56 gramos de I_2 disueltos en 25 c. c. de $ClCOCH_3$. La reacción es menos violenta que en el ensayo 20, pero transcurre rápidamente; el tiempo consumido desde la desaparición del color debido al iodo, hasta el final del burbujeo es mucho mayor

que el transcurrido en la reacción con el iodo, del orden de 45 minutos y 5-10 segundos respectivamente.

La mezcla de reacción se filtra por el aparato de la figura 13 lavando dos veces con éter anhidro. En el sólido no se aprecia la existencia de nitratos; las determinaciones de cloro y sodio dieron los siguientes resultados:

Cl 42,3 mgrs. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1070₆ N — 10,75 mls.
 SCN^- 0,1325 N \simeq 60,45 % Cl.

Na 292,2 mgrs. \simeq 344,6 mgrs. SO_4Na_2 \simeq 38,20 % Na.

de donde se infiere la relación molar $\text{Cl}:\text{Na} = 1,03:1,00$ correspondiente a la formación de ClNa .

El líquido filtrado, se destiló a presión reducida, en un aparato de vidrio en el que las conexiones eran conos de vidrio esmerilado. A lo largo de la destilación se observaron los siguientes fenómenos:

Disminución en la coloración de la solución, desapareciendo el color rojo a causa de haberse desalojado los óxidos de nitrógeno; en tal punto, presenta una tonalidad amarilla que persiste en intensidad a pesar de disminuir el volumen de la solución; la temperatura de destilación en este intervalo era de 40°C. Al prolongar el calentamiento y sufrir elevación de temperatura, el líquido adquirió color rojo intenso al igual que el destilado, quedando finalmente un residuo líquido no destilable con baño de agua intensamente coloreado en rojo.

Experiencia LXVIII.—Con objeto de obtener una cantidad de producto que por su magnitud permitiese hacer las experiencias adecuadas para establecer su naturaleza, utilizamos las cantidades siguientes: 3,35 gramos de NaNO_3 , 5,00 gramos de I_2 a los que se añaden por el extremo superior del refrigerante de Liebig (fig. 11) 5,6 c. c. de ClCOOH_3 .

La reacción es violenta y prácticamente instantánea, quedando la masa de reacción coloreada de rojo intenso. Se observó desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

Al calentar en b. m. para expulsar por ebullición los vapores nitrosos, se observa la aparición de típicos vapores violetas de iodo y la mezcla de reacción, se transforma en una masa sólida al propio tiempo que aparecen escamas de iodo, en matraz

y refrigerante. Se añadieron 3,35 gramos de NaNO_3 y 5,6 c. c. de ClCOCH_3 con lo que se reprodujeron los mismos fenómenos de decoloración anotados anteriormente; calentamos en b. m. cuidadosamente, pero aparecieron las escamas de iodo; se arrastró con cloruro de acetilo el iodo de las paredes del matraz y se adicionaron de nuevo 1,1 gramos de nitrato sódico, volviendo a calentar lentamente para facilitar el ataque del nitrato en exceso; nuevamente se apreció la formación de agujas y escamas, que arrastradas con 6 c. c. de cloruro de acetilo, reproducen la reacción.

Con objeto de excluir la calefacción, y para eliminar los óxidos de nitrógeno, comunicamos a la masa de reacción, agitación magnética, conectando por el extremo superior del refrigerante una trompa de agua. Se procedió a la filtración, después de mantener las condiciones 90 minutos y el líquido filtrado rojo, permanece con el mismo aspecto externo a las doce horas, si bien después de transcurrir un período de 36, se había oscurecido notoriamente.

Recogiendo dos mls. del líquido de reacción en 10 c. c. de HCl — 6N, se obtuvieron los siguientes datos para su espectro de absorción. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Beckmann, modelo D. U., colocando las muestras en cubetas provistas de tapón esmerilado.

TABLA XXXI

Longitud de onda en m μ	Absorción	Transmisión
340,0	1,12	7
341,0	1,12	7
343,0	1,13	6,90
345,0	1,18	6,50
346,0	1,15	6,7
348,0	1,21	6,0
350,0	1,235	5,3
352,0	1,33	4,8
354,0	1,37	4,5
356,0	1,40	3,8
358,0	1,44	3,6
359,0	1,44	3,6
360,0	1,45	3,5
362,0	1,37	4,2
364,0	1,36	4,4
366,0	1,35	4,5
370,0	1,28	5,5
375,0	1,11	7,6
380,0	0,94	11,15
400,0	0,415	38,5
420,0	0,210	62
440,0	0,168	67,6
460,0	0,174	67
480,0	0,184	65,5
500,0	0,184	65,5
520,0	0,167	69
540,0	0,137	73,8
560,0	0,106	78,4
580,0	0,090	81,5
600,0	0,079	83,3
624,0	0,075	84,2
650,0	0,070	85,0
675,0	0,070	85,0
700,0	0,067	85,6
750,0	0,057	87,8
800,0	0,056	88

Experiencia LXIX.—Paralelamente realizamos las medidas correspondientes al espectro de absorción que mostraba el líquido de reacción en cloruro de acetilo, y después de varios tanteos, para la concentración que permitiese más puntos de medida, se obtuvieron los resultados expresados en la Tabla XXXII.

TABLA XXXI

Longitud de onda en m μ	Absorción	Transmisión
330,0	2,00	1
340,0	1,86	1,37
350,0	1,75	1,79
360,0	1,75	1,79
370,0	1,35	2,90
380,0	1,18	6,6
390,0	0,87	13,5
400,0	0,648	22,5
410,0	0,533	29,3
420,0	0,420	38
430,0	0,395	40,3
440,0	0,403	39,5
450,0	0,435	36,7
460,0	0,480	33,0
470,0	0,533	39,3
480,0	0,578	26,5
490,0	0,600	25,0
500,0	0,590	25,5
520,0	0,495	32
540,0	0,347	45
560,0	0,213	61,2
580,0	0,132	73,08
600,0	0,090	81,2
625,0	0,070	85
650,0	0,060	87
675,0	0,050	89
700,0	0,040	91
750,0	0,018	96
800,0	0,014	97
850,0	0,00	100

Experiencia LXX.—Los resultados obtenidos con disoluciones de iodo en cloruro de acetilo, a distintas concentraciones, se dan en la Tabla XXXIII.

TABLA XXXIII

Longitud de onda en m μ	Absorción	Transmisión
330,0	1,75	—
340,0	1,62	—
350,0	1,725	—
360,0	1,87	—
370,0	1,73	—
380,0	1,385	1,81
390,0	1,030	1,50
400,0	0,747	1,21
410,0	0,586	0,96
420,0	0,407	0,79
430,0	0,345	0,715
440,0	0,330	0,710
450,0	0,335	0,775
460,0	0,355	0,840
470,0	0,375	0,930
480,0	0,397	1,00
490,0	0,382	1,05
500,0	0,365	1,02
510,0	—	0,96
520,0	0,294	0,84
530,0	—	0,692
540,0	0,195	0,55
560,0	0,108	0,305
580,0	0,062	0,158
600,0	0,037	0,090
625,0	0,026	0,058
650,0	0,022	0,046
675,0	0,017	0,035
700,0	0,012	0,025
725,0	—	0,016
750,0	—	0,002

Experiencia LXXI.—Utilizamos:

2,30 grs. de $\text{NaNO}_3 \simeq 27$ m. moles

0,5 grs de $\text{I}_2 \simeq 1,9$ m. moles

25 c. c. de $\text{ClCOCH}_3 \simeq 350$ m. moles

Mezclados I_2 y NO_3Na en el matraz de la fig. 11, se añade por el refrigerante el cloruro de acetilo. La reacción en todas las experiencias consideradas a partir de ésta, se efectúa con la ayuda de agitación magnética.

Al igual que en las anteriores experiencias, se percibe el cambio de color en el líquido, de rojo violeta a rojo amarillento. Se mantiene la mezcla en contacto durante una hora aproximadamente.

En el sólido filtrado, las determinaciones analíticas realizadas permitieron concluir que se trataba de ClNa , que retenía una cierta proporción de anhídrido acético.

El filtrado se calentó en b.m. a reflujo para expulsar los vapores nitrosos; el líquido se aclara de color progresivamente, al propio tiempo que se enturbia, separándose una pequeña cantidad de sólido blanco; se repite la filtración y el líquido se somete a destilación a presión reducida, sin encontrar yodo después de hidrólisis, a no ser en cantidades menores al 2 por ciento en el destilado y residuo.

Experiencia LXXII.—Esta experiencia, junto con las LXXIII, LXXIV y LXXV, pertenecientes al ensayo 22, están destinadas a determinar las proporciones de reacción, para el yodo y nitrato sódico.

Utilizamos:

2,30 grs. de $\text{NaNO}_3 \simeq 27$ m. moles

1,00 grs. de $\text{I}_2 \simeq 3,8$ m. moles

25 c. c. de $\text{ClCOCH}_3 \simeq 350$ m. moles

Colocamos el yodo y nitrato sódico, finamente pulverizados en el matraz de reacción, añadiendo por el extremo superior del refrigerante de reflujo, el cloruro de acetilo, produciéndose rápidamente la coloración rojiza debida a los óxidos de nitrógeno, se continúa la agitación hasta que cese el desprendimiento de burbujas, unos 30 minutos, y se filtra lavando una vez con ClCOCH_3 y dos con éter anhidro.

El filtrado se calienta a reflujo para eliminar los óxidos de nitrógeno; la coloración debida a éstos, es sustituida por un color rosáceo semejante al que produciría una solución diluida de iodo, separándose un sólido blanco que eliminamos por filtración.

En ambos sólidos se hicieron las determinaciones analíticas pertinentes, que permitían concluir que se trataba de cloruro sódico con una pequeña cantidad de anhídrido acético retenido.

Experiencias LXXIII.—En ella se utilizaron:

2,30 grs. de $\text{NaNO}_3 \simeq 27$ m. moles

1,50 grs. de $\text{I}_2 \simeq 5,7$ m. moles.

25 c. c. de $\text{ClCOCH}_3 \simeq 350$ m. moles

El iodo colocado en el matraz, se disuelve por agitación en el cloruro de acetilo, momento en el que se efectúa la adición de la totalidad del NaNO_3 . La desaparición de la coloración que suministra el iodo, se realiza también con anterioridad a que la reacción entre el nitrato sódico y el cloruro de acetilo, cesen.

Ensayo 22.—La reacción entre iodo, cloruro de acetilo y nitrato amónico.

Experiencia LXXIV.—Se utilizaron:

2,16 grs. de $\text{NH}_4\text{NO}_3 \simeq 27$ m. moles.

2,50 grs. de $\text{I}_2 \simeq 9,50$ m. moles

25 c. c. de $\text{ClCOCH}_3 \simeq 350$ m. moles

Empleando un método operatorio análogo al de la experiencia LXXIII el líquido filtrado se destila, observando que el calentamiento separa una cantidad de cristales de ClNH_4 muy superior a la que se producía con el nitrato sódico.

Experiencia LXXV.—En ella empleamos:

1,60 grs. de $\text{NH}_4\text{NO}_3 \simeq 20$ m. moles

2,54 grs. de $\text{I}_2 \simeq 10$ m. moles

Mezclamos íntimamente el I_2 y NO_3NH_4 en el matraz de reacción, después de pulverizarlos finamente, añadiendo después 6 c. c. de ClCOCH_3 ; la reacción es rápida y transcurre con

disolución casi total del sólido, después de mantener la mezcla reaccionante durante una hora, se filtra para eliminar el residuo sólido.

El líquido de reacción separa, por adición de éter anhidro (30 c. c. a tres de líquido de reacción), un sólido blanco en quien se reconoce la existencia de Cl^- y NH_4^+ , pero no la de iodo, en ningún estado de valencia.

La solución etérea evaporada a temp. ambiente, genera unos cristales aciculares amarillos, en formaciones arborescentes, fácilmente solubles en agua, en los que la investigación del radical NO_3^- da resultados negativos; produce precipitado con AgNO_3 que no se disuelve en amoníaco totalmente; separa abundantes escamas de iodo al recogerlo sobre una solución de ioduro potásico y en medio alcalino huelen a amoníaco.

El líquido de reacción, se lleva a un desecador, de vacío con NaOH , en el que al cabo de 24 horas, se apreció la formación de cristales que habían aumentado considerablemente veinticuatro horas después.

Estos cristales filtrados por placa y secados entre papel de filtro, produjeron resultados que a continuación se expresan. Muestra 593,6 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

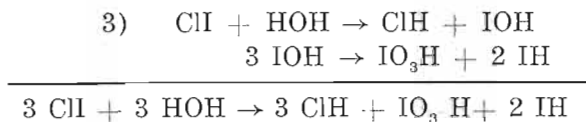
Cl (Después de eliminar I^- a I_2 por oxidación con nítrito y ebullición).

25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,1009 N — 2,57 mls. SCN^-
0,1895 N \simeq 31,18 % de Cl.

NH_4 (Por el procedimiento de Kjeldahl).

25 mls. \simeq 20 mls. H_2SO_4 0,1100 N — 14,55 mls. NaOH
0,1343 N \simeq 7,47 % NH_4 .

1 Como la solución separa iodo espontáneamente, que rebasa el producto de solubilidad, para estas determinaciones se toma muestra independiente, y los cálculos se efectúan teniendo en cuenta la reacción de hidrólisis del monocloruro de iodo, según:



de modo que por cada tres moléculas de ClI se origina una de IO_3H , o lo que es lo mismo, multiplicando por tres la cantidad de iodo existente como iodato determinamos el contenido en monocloruro de iodo.

202,0 mgrs. \rightarrow 17,95 mls. de $\text{S}_2\text{O}_3 = 0,0965 \text{ N} \approx 54,42 \%$ I

Experiencia LXXVI.—Se utilizaron:

5,08 grs. de $\text{I}_2 \approx 20$ ml. moles.

3,20 grs. de $\text{NH}_4\text{NO}_3 \approx 40$ m. moldes.

6,28 grs. de $\text{ClCOCH}_3 \approx 80$ m. moles.

Sobre el iodo añadimos el cloruro de acetilo, agitando durante 15-20 minutos de manera que se produjese si no la disolución total, al menos una muy concentrada, añadiendo al cabo de este período de tiempo el nitrato amónico. La reacción se produjo violentamente con gran desprendimiento de calor; añadimos un gramo más de nitrato amónico y la parte alícuota correspondiente de cloruro de acetilo. La masa de reacción se trató con 5-6 c. c. de éter anhidro, observando que se disuelve una gran cantidad, se agita, se filtra y el líquido separado, evaporado a temperatura ambiente, produce cristales, cuyo análisis se da en la Tabla XXXIV, (pág. 52) como experiencia LXXVI-a.

El líquido madre de esta cristalización, concentrado a 30-40°C en atmósfera libre, produce nueva cristalización, cuyo sólido, después de filtrado y lavado con cloruro de acetilo, dió el resultado analítico cuantitativo expresado en la Tabla XXXIV como Experiencia LXXVI-b.

LXXVI-a.

Muestra 396,8 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 5 mls. AgNO_3 0,1010 N — 0,87 mls. SCN^-
0,1935 N \approx 30,09 % NH_4 .

NH_4 25 mls. \approx 10 mls. H_2SO_4 0,1100 N — 7,10 mls. NaOH
0,1343 N \approx 6,66 % NH_4 .

I 48,7 mgrs. \approx 4,10 mls. S_2O_3 0,0965 N \approx 51,56 % I.

LXXVI-b.

Muestra 618,0 mgrs. disueltos y diluïdos a 250 mls.

Cl	25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1010 N — 2,35 mls. SCN^- 0,1935 N \approx 31,86 % Cl.
NH_4	25 mls. \approx 10 mls. H_2SO_4 0,1100 N — 6,33 mls. NaOH 0,1344 N \approx 7,30 % NH_4 .
I	196,2 mgrs. \approx 17,25 mls. S_2O_3 0,0965 N \approx 53,84 % I.

Experiencia LXXVII.—Partimos de:

- 5,08 grs. de $\text{I}_2 \approx$ 20 m. moles.
- 3,20 grs. de $\text{NH}_4\text{NO}_3 \approx$ 40 m. moles.
- 5,70 c. c. de $\text{ClCOCH}_3 \approx$ 80 m. moles.

Sobre la solución de iodo en cloruro de acetilo, se verifica la adición de nitrato amónico en porciones de 0,4-0,6 gramos, observando que a partir de la tercera, disminuye la reacción en intensidad hasta casi cesar. Al finalizar las adiciones de nitrato amónico, añadimos cuatro c. c. de cloruro de acetilo, y tras un período de iniciación, en el que la reacción crece lentamente en intensidad, alcanza proporciones muy violentas, sufriendo una elevación brusca de temperatura, que debió romper el enlace ClI-ClNH_4 e incluso el Cl-I .

En tales condiciones, añadimos nuevamente 5,70 c. c. de cloruro de acetilo y nitrato amónico hasta que se aclaró el color de la solución, enfriando exteriormente con agua.

A la masa de reacción, se añaden dos c. c. de éter anhidro y se filtra. El líquido filtrado, se lleva a desecador de vacío con NaOH, hasta que se aprecia la formación de agujas, que a diferencia de las otras preparaciones, presentan una coloración amarilla.

Su composición viene indicada en la Tabla XXXIV (página 52), basada en los datos analíticos expresados a continuación.

Muestra 315,6 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl	20 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,0973 — 16,20 mls. SCN^- 0,1058 N \approx 32,66 % de Cl.
NH_4	20 mls. \approx 25 mls. HCl 0,1040 N — 27,90 mls. NaOH 0,0888 N \approx 8,72 NH_4 .
I	227,5 mgrs. \approx 19,80 mls. S_2O_3 0,1029 N \approx 56,83 % de I.

Experiencia LXXVIII.—A la vista de los resultados de las anteriores experiencias, elegimos como más adecuadas para la reacción:

a) Utilizar una cantidad de cloruro de acetilo aproximadamente doble de la teórica.

b) Iodo y nitrato amónico en la proporción estequiométrica.

c) Verificar las adiciones de nitrato en pequeñas porciones y con agitación.

d) Enfriar exteriormente con agua.

Con estas condiciones y las cantidades expresadas a continuación, verificamos la experiencia. Utilizamos:

5,08 grs. de $I_2 \approx 20$ m. moles.

3,20 grs. de $NH_3NO_3 \approx 40$ m. moles.

10 c. c. de $ClCH_3$.

Los resultados analíticos se reseñan con la fórmula promedio que de ellos se deduce en la Tabla XXXIV (pág. 52).

Muestra 835,8 mgrs. disueltos y diluídos a 250 mls.

Cl 20 mls. ≈ 20 mls. $AgNO_3$ 0,0973 N — 12,45 mls. SCN^- 0,1058 N $\approx 33,35$ % Cl.

NH_4 20 mls. ≈ 25 mls. HCl 0,1040 N — 25,70 mls. NaOH 0,0888 N $\approx 8,58$ % NH_4 .

I 516,6 mgrs. $\approx 45,30$ mls. S_2O_3 0,1029 N $\approx 57,26$ % I

Experiencia LXXIX.—Realizada en igualdad de condiciones que la anterior.

Cl 356,2 mgrs. ≈ 50 mls. $AgNO_3$ 0,0973 N — 15,15 mls. SCN^- 0,1058 N $\approx 32,47$ % de Cl.

NH_4 208,8 mgrs. ≈ 25 mls. HCl 0,1040 N — 18,60 mls. NaOH 0,0888 N $\approx 8,19$ % NH_4 .

I 393,8 mgrs. $\approx 34,20$ mls. S_2O_3 0,1029 N $\approx 56,71$ % de I

Experiencia LXXX.—Verificada en condiciones experimentales análogas a la experiencia LXXVIII.

En el sólido aislado se hicieron las determinaciones analíticas cuantitativas pertinentes con los resultados siguientes:

Cl	344,2 mgrs. \simeq 50 mls. AgNO_3 0,0973 — 15,77 mls. SCN^- 0,1058 N \simeq 32,92 % de Sl.
NH_4	572,2 mgrs. \simeq 80 mls. ClH 0,1040 N — 5,50 mls. NaOH 0,0888 \simeq 8,31 % NH_4 .
I	205,6 mgrs. \simeq 18,15 mls. $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ 0,1029 N \simeq 57,65 % de I

TABLA XXXIV

Exp.	% Cl	% N_4	% I	Suma de % hallados	Relación molar Cl : I : NH_4		
LXXV	31,16	7,47	54,48	93,07	2,12	:	1,04 : 1,00
LXXVI-a	30,09	6,66	51,56	88,31	2,27	:	1,10 : 1,00
LXXVI-b	31,86	7,30	53,84	93,00	2,21	:	1,05 : 1,00
LXXVII	32,66	8,72	56,83	98,21	1,92	:	0,94 : 1,00
LXXVIII	33,35	8,58	57,26	99,39	2,09	:	1,04 : 1,00
LXXIX	32,47	8,19	56,71	97,37	2,01	:	0,98 : 1,00
LXXX	32,92	8,31	57,65	98,88	2,02	:	0,99 : 1,00
Teórico	32,84	8,36	58,79	100,00	2,00	:	1,00 : 1,00

g) LA CONDUCTIVIDAD DE DISOLUCION DE HALOGENUROS COVALENTES EN CLORURO DE ACETILO, VOLUMETRIAS CONDUCTIMETRICAS. CLOROESTANNATOS ALCALINOTERREOS.

Las medidas de conductividad se realizaron con un conductometro Metrohm, A. G. Herisau H-182, provisto de una célula de inmersión cuya constante es de 0,64. Los valores de la conductividad específica se calculan mediante la ecuación.

$$\chi = \frac{0,64}{(\text{F.A.}) \cdot E \cdot 1000}$$

donde χ es la conductividad específica, (F.A.) el factor de amplitud y la lectura de la escala; se multiplica por 1000 el denominador con objeto de pasar la resistencia de la disolución que viene expresada por el producto de los dos factores anteriores

en kiloohmios a ohmios. Con el aparato se pueden apreciar resistencias comprendidas entre 40 y 10^6 ohms., motivo por el que no nos esforzamos en purificar el cloruro de acetilo hasta alcanzar un valor para su conductividad de 10^{-7} .

Ensayo 23.—Dedicada a la determinación de la conductividad específica del cloruro de acetilo. Las determinaciones se realizaron a la temperatura de 20°C, mantenida mediante un dispositivo termostático. El vastago en que van instalados los electrodos, se ajustó con parafina a un cono esmerilado, sirviendo de cubeta el cono antagónico correspondiente; tal disposición nos proporcionaba una exclusión de la humedad atmosférica suficiente para nuestros propósitos. La temperatura elegida fue de 20°C, para la cual la tensión de vapor del cloruro de acetilo, no es demasiado elevada todavía, efecto que si no es de tener en cuenta en la determinación de este valor para el disolvente, puede tener influencia manifiesta en los ensayos siguientes. Los valores hallados se dan en la Tabla XXXV.

TABLA XXXV

Determinación	Factor de amplitud	Lectura de la escala	Conductividad específica
1	100	2,92	$2,19 \cdot 10^{-6}$ Ω -1
2	100	3,20	$2,00 \cdot 10^{-6}$ “
3	100	2,92	$2,19 \cdot 10^{-6}$ “
4	100	2,70	$2,37 \cdot 10^{-6}$ “
5	100	2,70	$2,37 \cdot 10^{-6}$ “
6	100	2,80	$2,28 \cdot 10^{-6}$ “
7	100	2,75	$2,32 \cdot 10^{-6}$ “
8	100	2,75	$2,32 \cdot 10^{-6}$ “
Media	—	—	$2,25 \cdot 10^{-6}$ “

Las medidas se llevaron a cabo, renovando el cloruro de acetilo cada dos determinaciones, manteniendo la cubeta de con-

ductividad sumergida en el baño de temperatura constante y dejando 1 h. de interválo entre dos renovaciones consecutivas de cloruro de acetilo para alcanzar el equilibrio de temperatura, no obstante de mantener en el baño el ClCOCH_3 no sometido a medida.

Ensayo 24.—Variación de la conductividad de una solución de SbCl_5 en ClCOCH_3 con la concentración.

Se preparó SbCl_5 por cloración de SbCl_3 y destilación del producto de reacción a presión de 20 mm. Hg., alcanzando en estas condiciones la temperatura de ebullición a los 78°C .

Del líquido destilado, se tomaron 15,00 grs. a quienes añadimos ClCH_3 , produciéndose una reacción violenta, con formación de sólido blanco y disolución roja intensa; el calentamiento a reflujo favorece la disolución, prolongándolo hasta que solamente se aprecia fase líquida, aforando el volumen total a 100 mls.

Por dilución de esta solución a las proporciones convenientes obtenemos las diferentes concentraciones que se recogen en la tabla XXXVI con los valores encontrados para las concentraciones respectivas. Las adiciones realizadas con objeto de modificar la concentración se llevaban a cabo con pipetas contrastadas, agitando durante cinco minutos después de cada adición para homogeneizar la solución, dejando intervalos de media hora entre adición y medida correspondiente para alcanzar el equilibrio de temperatura. La representación gráfica de los valores de la conductividad/concentración se dan en la fig. 2-a.

TABLA XXXVI

mls. de ClCOCH_3	mls. de sol primitiva añadidos	Concent. mgrs./ml.	Factor de amplif.	Lect. de escala	Conductividad específica
20	0,2	1,48 ₅	1	1,73	$3,70 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$
20	0,4	2,94	1	1,05	$6,10 \cdot 10^{-4}$ "
20	0,6	4,37	0,1	8,10	$7,90 \cdot 10^{-4}$ "
20	0,8	5,77	0,1	6,55	$9,77 \cdot 10^{-4}$ "
20	1,0	7,14	0,1	5,68	$1,13 \cdot 10^{-3}$ "
20	1,2	8,49	0,1	5,10	$1,25 \cdot 10^{-3}$ "
20	1,4	9,81	0,1	4,65	$1,38 \cdot 10^{-3}$ "
20	1,6	11,11	0,1	4,35	$1,47 \cdot 10^{-3}$ "
20	1,8	12,38	0,1	4,06	$1,58 \cdot 10^{-3}$ "
20	2,0	13,63	0,1	3,75	$1,71 \cdot 10^{-3}$ "
13	2,0	20,00	0,1	2,28	$2,81 \cdot 10^{-3}$ "
13	3,0	28,10	0,1	1,75	$3,66 \cdot 10^{-3}$ "
13	4,0	35,29	0,1	1,55	$4,13 \cdot 10^{-3}$ "
13	5,0	41,67	0,1	1,32	$4,85 \cdot 10^{-3}$ "
13	6,0	47,37	0,1	1,20	$5,33 \cdot 10^{-3}$ "
13	7,0	52,50	0,1	1,12	$5,71 \cdot 10^{-3}$ "
13	9,0	61,36	0,1	1,02	$6,27 \cdot 10^{-3}$ "
13	11,0	68,75	0,1	0,93	$6,88 \cdot 10^{-3}$ "
15	15,0	75,00	0,1	0,88	$7,27 \cdot 10^{-3}$ "
10	15,0	90,00	0,1	0,79	$8,10 \cdot 10^{-3}$ "
5	15,0	112,50	0,1	0,71	$9,01 \cdot 10^{-3}$ "
3	15,0	125,00	0,1	0,68	$9,41 \cdot 10^{-3}$ "
1	15,0	140,62	0,1	0,65	$9,85 \cdot 10^{-3}$ "
—	15,0	150,00	0,1	0,62	$1,03 \cdot 10^{-2}$ "

En la tabla XXXVII se dan los valores de la raíz cuadrada de la concentración y la conductividad equivalentes correspondientes para las mismas condiciones expresadas en la tabla XXXVI. La representación gráfica de la tabla XXXVII se da en la figura 2-b.

TABLA XXXVII

V	Concentración equiv.	Conductividad equiv.
	0,0705	74,51
	0,0992	62,05
	0,1209	54,02
	0,1389	50,64
	0,1545	47,34
	0,1685	44,03
	0,1811	42,07
	0,1928	39,57
	0,2011	37,92
	0,2135	37,52
	0,2586	42,02
	0,3066	38,92
	0,3435	34,74
	0,3733	34,84
	0,3981	33,63
	0,4190	32,52
	0,4530	30,56
	0,4795	29,93
	0,5008	28,99
	0,5486	26,91
	0,6134	23,95
	0,6465	22,51
	0,6857	20,95
	0,7082	20,53

Ensayo 25.—Variación de la conductividad de una disolución de tetracloruro de estaño en cloruro de acetilo, con la concentración.

Preparamos una solución, disolviendo 4,464 grs. de SnCl_4 en ClCOCH_3 y diluyendo a un volumen de 25 c. c., por lo que la concentración inicial para tal solución es de 178,6 mgrs./ml.

Siguiendo una técnica operatoria idéntica a la del ensayo 24, expresamos los resultados obtenidos en la tabla XXXVIII, cuya representación gráfica, corresponde a la fig. 3-a.

TABLA XXXVIII

mts. de CICOCH_3	mts. de solución primitiv.	Concent. mgr./ml.	F. A	Lectura de la escala	Conductividad específica
15	0,2	2,35	1,0	1,2	$5,33 \cdot 10^{-4}$ @ -1
15	0,4	4,64	0,1	7,3	$8,77 \cdot 10^{-4}$ "
15	0,6	6,87	0,1	6,3	$1,01 \cdot 10^{-3}$ "
15	0,8	9,04	0,1	5,6	$1,14 \cdot 10^{-3}$ "
15	1,0	11,16	0,1	5,15	$1,24 \cdot 10^{-3}$ "
15	2,0	21,01	0,1	4,3	$1,49 \cdot 10^{-3}$ "
15	4,0	37,60	0,1	4,52	$1,42 \cdot 10^{-3}$ "
15	6,0	51,03	0,1	4,63	$1,38 \cdot 10^{-3}$ "
15	8,0	62,12	0,1	4,82	$1,33 \cdot 10^{-3}$ "
15	10,0	71,24	0,1	4,9	$1,30_6 \cdot 10^{-3}$ "
15	15,0	89,28	0,1	4,95	$1,29_2 \cdot 10^{-3}$ "
6	7,0	96,17	0,1	4,98	$1,28_5 \cdot 10^{-3}$ "
6	9,0	107,16	0,1	5,0	$1,28_0 \cdot 10^{-3}$ "

Los valores representativos de la conductividad equivalente y de la raíz cuadrada de la concentración equivalente se dan en la tabla XXXIX y fig. 3-b, calculados en función de los valores de la tabla XXXVIII.

TABLA XXXIX

V	Concentración equiv.	Conductividad equiv.
	0,1343	29,54
	0,1887	24,62
	0,2297	19,15
	0,2634	16,43
	0,2927	14,47
	0,4016	9,238
	0,5372	4,902
	0,6259	3,523
	0,6906	2,789
	0,7406	2,381
	0,8279	1,885
	0,8592	1,741
	0,8851	1,634
	0,9070	1,556

Ensayo 26.—Variación de la conductividad de una disolución de AlCl_3 en ClCOCH_3 con la concentración.

Realizamos la determinación de la variación de conductividad de las disoluciones de AlCl_3 con la concentración; para ello tomamos 0,9466 grs. de AlCl_3 que disolvemos en ClCOCH_3 diluyendo hasta completar un volumen de 25 mls. Al igual que en los ensayos anteriores, las variaciones de concentración las logramos por adición de cantidades medidas de solución primitiva o cloruro de acetilo, a la temperatura de 20° C., y con agitación magnética para establecer el equilibrio de concentraciones en la solución. Los resultados se expresan en la tabla XL y figura 4-a.

TABLA XL

mls. de ClCOCH ₃	mls. de solución primitiva	Concent. en mgrs./ml	F. A	Lectura de la escala	Conductividad específica
15	0,2	0,498	1	5,45	$1,17 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$
15	0,4	0,984	1	3,35	$1,91 \cdot 10^{-4}$ "
15	0,6	1,456	1	2,58	$2,48 \cdot 10^{-4}$ "
15	0,8	1,917	1	2,10	$3,05 \cdot 10^{-4}$ "
15	1,0	2,367	1	1,82	$3,52 \cdot 10^{-4}$ "
15	2,0	4,455	1	1,10	$5,82 \cdot 10^{-4}$ "
15	4,0	7,971	1	7,40	$8,65 \cdot 10^{-4}$ "
15	6,0	10,818	0,1	5,80	$1,10 \cdot 10^{-3}$ "
15	8,0	13,170	0,1	5,10	$1,25 \cdot 10^{-3}$ "
15	10,0	15,146	0,1	4,40	$1,45 \cdot 10^{-3}$ "
15	14,0	18,279	0,1	4,30	$1,49 \cdot 10^{-3}$ "
10	14,0	22,087	0,1	4,00	$1,60 \cdot 10^{-3}$ "
8	14,0	24,095	0,1	3,80	$1,68 \cdot 10^{-3}$ "
6	14,0	26,505	0,1	3,80	$1,68 \cdot 10^{-3}$ "
4	14,0	29,449	0,1	3,80	$1,68 \cdot 10^{-3}$ "
2	14,0	33,131	0,1	3,80	$1,68 \cdot 10^{-3}$ "
1	14,0	35,340	0,1	3,80	$1,68 \cdot 10^{-3}$ "
—	14,0	37,864	0,1	3,80	$1,68 \cdot 10^{-3}$ "

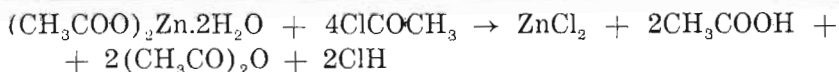
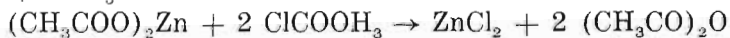
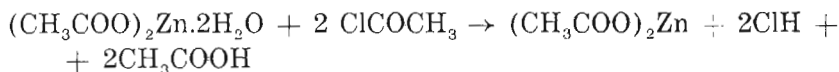
Los valores de la conductividad equivalente y las concentraciones en las condiciones expresadas en la tabla XL se dan en la tabla XLI y fig. 4-b.

TABLA XLI

V	Concentración equiv.	Conductividad equiv.
	0,0611	31,32
	0,0859	25,88
	0,1045	22,71
	0,1199	21,21
	0,1332	19,83
	0,1828	17,42
	0,2445	14,47
	0,2848	13,56
	0,3143	12,66
	0,3370	12,77
	0,3703	11,67
	0,4070	10,14
	0,4251	9,296
	0,4459	8,452
	0,4700	7,606
	0,4985	6,761
	0,5148	6,338
	0,5329	5,916

Ensayo 27.—Variación de la conductividad de una solución de cloruro de cinc en cloruro de acetilo con la concentración.

Se preparó una disolución de cloruro de cinc en cloruro de acetilo, por reacción de acetato de cinc dihidratado con el propio ClCOCH_3 , proceso que debe transcurrir según las ecuaciones.



Las variaciones de concentración se lograban, mediante adición de cloruro de acetilo o de la solución así preparada, efectuándose con pipetas contrastadas de la capacidad adecuada.

La concentración de la solución primitiva alcanzaba un valor de 74,408 mgrs./ml.

Los resultados se recogen en la Tabla XLII y en la Tabla XLIII, los de la raíz cuadrada de la concentración equivalente contra conductividades equivalentes , figura 5-a y 5-b respectivamente.

TABLA XLII

mls de ClCOCH_3	mls. de sol. primitiva	Concentrac. mgrs./ml.	F. A.	Lectura de la escala	Conductividad específica
15	0,2	0,979	1	6,62	$0,97 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$
15	0,4	1,933	1	3,98	$1,61 \cdot 10^{-4}$ "
15	0,6	2,862	1	2,90	$2,21 \cdot 10^{-4}$ "
15	0,8	3,767	1	2,35	$2,72 \cdot 10^{-4}$ "
15	1,0	4,659	1	2,00	$3,20 \cdot 10^{-4}$ "
15	2,0	8,754	1	1,25	$5,12 \cdot 10^{-4}$ "
15	4,0	15,665	0,1	8,00	$8,00 \cdot 10^{-4}$ "
15	6,0	21,259	0,1	6,35	$1,01 \cdot 10^{-3}$ "
15	8,0	25,881	0,1	5,40	$1,19 \cdot 10^{-3}$ "
15	10,0	29,763	0,1	4,80	$1,33 \cdot 10^{-3}$ "
7	7,0	37,204	0,1	4,10	$1,56 \cdot 10^{-3}$ "
7	8,0	39,684	0,1	3,80	$1,68 \cdot 10^{-3}$ "
7	9,0	41,855	0,1	3,65	$1,75 \cdot 10^{-3}$ "
7	10,0	43,769	0,1	3,50	$1,83 \cdot 10^{-3}$ "
7	11,0	45,471	0,1	3,40	$1,88 \cdot 10^{-3}$ "
7	12,0	46,994	0,1	3,30	$1,94 \cdot 10^{-3}$ "
7	13,0	48,365	0,1	3,22	$1,99 \cdot 10^{-3}$ "
7	14,0	49,605	0,1	3,13	$2,04 \cdot 10^{-3}$ "

TABLA XLIII

V Concentración equiv.	Conductividad equiv.
0,1199	6,752
0,1694	5,676
0,2049	6,262
0,2351	4,921
0,2612	4,690
0,3584	3,986
0,4795	3,480
0,5585	3,238
0,6163	3,133
0,6609	3,045
0,7389	2,857
0,7631	2,885
0,7837	2,849
0,8014	2,849
0,8169	2,817
0,8304	2,813
0,8424	2,804
0,8532	2,803

Ensayo 28.—Valoración de una solución de SbCl_5 en cloruro de acetilo, con una disolución de MgCl_2 en cloruro de acetilo.

En las operaciones realizadas en este ensayo y siguientes, no mantuvimos el control de temperatura, ya que sólo nos interesaba la comparación de los valores relativos, obtenidos, por la conductividad específica.

El esquema del aparato empleado, que se recoge en la figura 14, indica el sencillo funcionamiento. "A" es la célula de inmersión que utilizamos para todas nuestras medidas; "B" el recipiente en que colocábamos la disolución; las adiciones del ion antagónico se realizaban desde la bureta "C", cuya llave

se lubricaba con ácido fosforoso, procedente de la preparación de ClCOCH_3 y a la que se protegía de la humedad atmosférica por su extremo superior mediante un tubo de cloruro de calcio anhidro, que se renovaba frecuentemente. Al igual que en los ensayos anteriores es necesario mantener sumergidos los electrodos en el líquido al efectuar la lectura, motivo por el cual, se hacía preciso suspender la agitación que se suministraba por un agitador magnético "D", en ese momento, ya que de lo contrario, el régimen que se origina, provoca la aparición de burbujas, haciendo muy erróneas las lecturas.

Después de efectuar las adiciones, se mantenía la mezcla en agitación durante 5-10 minutos, para asegurar la homogeneidad de la disolución.

Disponíamos de disoluciones de MgCl_2 y SbCl_5 , cuyas normalidades respectivas eran: 0,663 y 0,0875; colocamos en la cubeta, 15 mls. de la solución 0,0875 N y efectuamos las adiciones de MgCl_2 . Según se reseña en la Tabla XLIV, los valores de la conductividad que se expresan en la segunda columna corresponden a la conductividad corregida del efecto de dilución.

El punto de equivalencia, corresponden a 1,98 mls., fig. 6.

TABLA XLIV

mls. de sol. de Mg. añadidos	F. A.	L. E.	Conductividad específica	Conductividad específica corregida del efecto de dilución
0,0	0,1	1,80	$3,56 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$	$3,56 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$
0,75	0,1	2,05	$3,12 \cdot 10^{-3}$ "	$3,28 \cdot 10^{-3}$ "
1,25	0,1	2,20	$2,91 \cdot 10^{-3}$ "	$3,15 \cdot 10^{-3}$ "
2,00	0,1	2,35	$2,72 \cdot 10^{-3}$ "	$3,08 \cdot 10^{-3}$ "
3,05	0,1	2,35	$2,72 \cdot 10^{-3}$ "	$3,27 \cdot 10^{-3}$ "
4,30	0,1	2,35	$2,72 \cdot 10^{-3}$ "	$3,50 \cdot 10^{-3}$ "
6,85	0,1	2,35	$2,72 \cdot 10^{-3}$ "	$3,96 \cdot 10^{-3}$ "

Ensayo 29.—Valoración de una solución de SnCl₄ en cloruro de acetilo, con disolución de SnCl₂ en cloruro de acetilo.

Colocamos en la cubeta dos mls. de una disolución de SnCl₄ en cloruro de acetilo: 1.713 M que diluimos a 15 mls. a los que se añadieron sucesivas porciones de disolución de SnCl₂ 0,590 M, preparada por reacción de Cl₂Sn.2H₂O en caliente con ClCOOH₃ durante largo tiempo.

El punto de equivalencia debe aparecer: 5,81 mls.

Los valores que se expresan en la Tabla XLV corresponden a los recogidos en este ensayo.

TABLA XLV

mls. de sol. de Sn ⁺⁺ añadidos	F. A.	L. E.	Conductividad específica	Conductividad específica corregida de efecto de dilución
0,0	0,1	4,25	1,50.10 ⁻³ Ω ⁻¹	1,50.10 ⁻³ Ω ⁻¹
1,0	0,1	3,92	1,63.10 ⁻³ "	1,74.10 ⁻³ "
2,0	0,1	3,75	1,71.10 ⁻³ "	1,94.10 ⁻³ "
3,0	0,1	3,65	1,75.10 ⁻³ "	2,10.10 ⁻³ "
4,0	0,1	3,65	1,75.10 ⁻³ "	2,22.10 ⁻³ "
5,0	0,1	3,65	1,75.10 ⁻³ "	2,33.10 ⁻³ "
7,0	0,1	3,76	1,70.10 ⁻³ "	2,49.10 ⁻³ "
8,0	0,1	3,82	1,68.10 ⁻³ "	2,57.10 ⁻³ "
10,0	0,1	3,90	1,64.10 ⁻³ "	2,73.10 ⁻³ "

Ensayo 30.—Valoración de soluciones de ZnCl₂ con otras de SnCl₄ en cloruro de acetilo.

Para ello disponíamos de cloruro de cinc y cloruro de estaño (IV) en cloruro de acetilo cuyas normalidades respectivas eran 2,750 y 2,265, suponiendo para ambas un grado de valencia de dos, es decir, las molaridades de ambas soluciones eran 1,375 y 1.132₅.

Experiencia LXXXI.—Con objeto de aminorar el efecto de diluición, tomamos 5 mls. de la disolución de cinc a los que añadimos 245 c. c. de ClCOCH_3 . Los puntos de equivalencia deben aparecer en los 6,07 mls. 3,03 mls.

Recogemos en la Tabla XLVI y figura 7 los valores hallados para la conductividad de la disolución.

TABLA XLVI

mls. de sol. de SnCl_4 añadidos	F. A.	L. E.	Conductividad específica	Conductividad específica corregida de efecto de diluición
0	1	2,48	$2,58 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$	$2,58 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$
0	1	2,00	$3,20 \cdot 10^{-4}$ "	$3,21 \cdot 10^{-4}$ "
2	1	1,78	$3,60 \cdot 10^{-4}$ "	$3,63 \cdot 10^{-4}$ "
3	1	1,63	$3,93 \cdot 10^{-4}$ "	$3,98 \cdot 10^{-4}$ "
4	1	1,55	$4,13 \cdot 10^{-4}$ "	$4,20 \cdot 10^{-4}$ "
5	1	1,50	$4,27 \cdot 10^{-4}$ "	$4,36 \cdot 10^{-4}$ "
6	1	1,46	$4,38 \cdot 10^{-4}$ "	$4,49 \cdot 10^{-4}$ "
7	1	1,44	$4,44 \cdot 10^{-4}$ "	$4,56 \cdot 10^{-4}$ "
9	1	1,40	$4,57 \cdot 10^{-4}$ "	$4,73 \cdot 10^{-4}$ "
10	1	1,38	$4,64 \cdot 10^{-4}$ "	$4,83 \cdot 10^{-4}$ "

Experiencia LXXXII.—Realizadas en condiciones análogas a las de la experiencia anterior; en ella obtuvimos los resultados indicados en la Tabla XLVII y figura 8.

TABLA XLVII

mts. de sol. de SnCl ₄ añadidos	F. A.	L. E.	Conductividad específica	Conductividad específica corregida del efecto de dilución
0	1	2,48	$2,58 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1}$	$2,58 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$
1	1	2,00	$3,20 \cdot 10^{-1}$ "	$3,21 \cdot 10^{-4}$ "
2	1	1,78	$3,60 \cdot 10^{-1}$ "	$3,63 \cdot 10^{-4}$ "
3	1	1,63	$3,93 \cdot 10^{-1}$ "	$3,48 \cdot 10^{-4}$ "
4	1	1,55	$4,13 \cdot 10^{-1}$ "	$4,20 \cdot 10^{-4}$ "
5	1	1,50	$4,27 \cdot 10^{-1}$ "	$4,36 \cdot 10^{-4}$ "
6	1	1,46	$4,38 \cdot 10^{-1}$ "	$4,40 \cdot 10^{-4}$ "
7	1	1,44	$4,44 \cdot 10^{-1}$ "	$4,56 \cdot 10^{-4}$ "
8	1	1,42	$4,51 \cdot 10^{-1}$ "	$4,65 \cdot 10^{-4}$ "
9	1	1,40	$4,57 \cdot 10^{-1}$ "	$4,73 \cdot 10^{-4}$ "
10	1	1,38	$4,64 \cdot 10^{-1}$ "	$4,83 \cdot 10^{-4}$ "

Experiencia LXXXIII.—Cinco mls. de la solución de cinc, diluidos a 225. Los resultados se recogen en la Tabla XLVIII y figura 9.

TABLA XLVIII

mls. de sol. de SnCl ₄ añadidos	F. A.	L. E.	Conductividad específica	Conductividad específica corregida del efecto de dilución
0	1	2,23	2,87.10 ⁻¹ -1	2,87.10 ⁻¹ -1
1	1	1,80	3,56.10 ⁻¹ "	3,58.10 ⁻¹ "
2	1	1,60	4,00.10 ⁻¹ "	4,03.10 ⁻¹ "
3	1	1,47	4,35.10 ⁻¹ "	4,41.10 ⁻¹ "
4	1	1,40	4,57.10 ⁻¹ "	4,65.10 ⁻¹ "
5	1	1,35	4,74.10 ⁻¹ "	4,85.10 ⁻¹ "
6	1	1,31	4,89.10 ⁻¹ "	5,02.10 ⁻¹ "
7	1	1,20	4,96.10 ⁻¹ "	5,11.10 ⁻¹ "
8	1	1,28	5,00.10 ⁻¹ "	5,18.10 ⁻¹ "
9	1	1,26	5,08.10 ⁻¹ "	5,28.10 ⁻¹ "
10	1	1,24	5,16.10 ⁻¹ "	5,39.10 ⁻¹ "

Ensayo 31.—Variación de la conductividad del [SnCl₆] Zn en disolución de cloruro de acetilo con la concentración.

Preparamos una disolución en cloruro de acetilo, por adición de las cantidades estequiométricas de las soluciones de ZnCl₂ y SnCl₄, para formar el [Cl₆Sn]Zn; de ella, por dilución fuimos determinando las conductividades específicas a distintas concentraciones. Los resultados se dan en la Tabla XLIX y figura 10-a.

TABLA XLIX

Normalidad de la solución de (SnO ₂) Zn	F. A.	L. E.	Conductividad especificada
0,166	0,1	3,00	2,13.10 ⁻³ -1
0,199	0,1	2,60	2,46.10 ⁻³ "
0,216	0,1	2,40	2,67.10 ⁻³ "
0,237	0,1	2,30	2,78.10 ⁻³ "
0,262	0,1	2,15	2,98.10 ⁻³ "
0,292	0,1	1,95	3,28.10 ⁻³ "
0,373	0,1	1,73	3,70.10 ⁻³ "
0,487	0,1	1,45	4,41.10 ⁻³ "
0,533	0,1	1,35	4,74.10 ⁻³ "
0,588	0,1	1,28	5,00.10 ⁻³ "
0,658	0,1	1,20	5,33.10 ⁻³ "
0,699	0,1	1,15	5,57.10 ⁻³ "

Los valores de la raíz cuadrada de la concentración y conductividad equivalentes calculados a partir de los datos anteriores, se recogen en la Tabla L y figura 10-b.

TABLA L

√ Concentración equiv.	Conductividad equi.
0,4074	12,83
0,4461	12,36
0,4648	12,31
0,4868	11,78
0,5119	11,37
0,5404	11,23
0,6107	9,920
0,6979	9,055
0,7301	8,893
0,7668	8,503
0,8112	8,100
0,8361	7,964

Ensayo 32.—La reacción entre cloruro de estaño (IV), cloruro de acetilo y cloruro de magnesio.

Experiencia LXXXIV.—Por ensayos cualitativos habíamos observado que si sobre cloruro de magnesio solvatado con moléculas de ácido acético, es decir, sobre el producto de la reacción entre cloruro, nitrato o acetato de magnesio y cloruro de acetilo, se añadía disolución de cloruro de estaño (IV) en cloruro de acetilo, se producía una reacción que tenía como signos externos, la disolución de los cristales, con nueva cristalización al cabo de un tiempo variable.

Partimos de siete gramos de acetato de magnesio tetrahidratado a los que se añadieron 30 c. c. de ClCOCH_3 ; el matraz de reacción se calienta en b. m. para iniciar el ataque que termina con la disolución total; la agitación, una vez suspendido el calentamiento, tuvo como consecuencia la cristalización del producto primario: cloruro de magnesio solvatado. Se añadieron 20 c. c. más de cloruro de acetilo y se calentó de nuevo, logrando disolución total. En estas condiciones, se verificó la adición de cuatro c. c. de SnCl_4 disueltos a su vez en 10 c. c. de ClCOCH_3 , observando que no se produce precipitación, hasta haber añadido la totalidad de la disolución de cloruro de estaño (IV) y que tiene lugar con burbujeo intenso. La mezcla de reacción se filtra (fig. 13), y lava con éter anhidro. El sólido separado después de permanecer 36 horas en desecador de ácido sulfúrico arroja el siguiente contenido analítico:

Muestra 1313,4 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Sn	25 mls. \simeq 29,2 mgrs. $\text{Sn}_2 \simeq$ 17,51 % Sn.
Mg	25 mls. \simeq 51,3 mgrs. de oxinato \simeq 3,26 % de Mg.
Cl	25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,09733 N 8,25 mls. SCN^- 0,1058 N \simeq 28,98 % Cl.
Acidez	25 mls. \simeq 21,25 mls. NaOH 0,0888 N \simeq 50,84 % CH_3COOH .

(Del número total de meq. H^+ valorados, deben deducirse los correspondientes a la hidrólisis del Sn^{++++}). —

Relación molar Cl : Sn Hg. CH_3COOH = 6,02:1,09:1,00:6,23.

Experiencia LXXXV.—Sobre la mezcla de reacción preparada a partir de 1,5 gramos de acetato de magnesio tetrahidratado y 10 c. c. de cloruro de acetilo, a la que se adicionan 0,5 c. c. de CH_3COOH , llevada hasta el grado de disolución, se añade un c. c. de cloruro de estaño (IV), con lo que se separa por cristalización un producto incoloro, cuyos datos analíticos son los siguientes:

Muestra 927,4 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Acidez 25 mls. \simeq 15,00 mls. de NaOH 0,0888 N \simeq 50,72 % CH_3COOH .

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,097₃ N — 1,87 mls. SCN^- 0,1058 N \simeq 29,65 % Cl.

Sn 208,2 mgrs. \simeq 46,4 mgrs. SnO_2 \simeq 17,55 % Sn.

Mg El filtrado del Sn \simeq 103,8 mgrs. de oxinato \simeq 3,48% Mg.

Relación molar: Cl:Sn:Mg: CH_3COOH = 5,85:1,03:1,00:5,91.

Experiencia LXXXVI.—Realizada en igualdad de condiciones que la Experiencia LXXXV; el sólido separado dió los siguientes resultados analíticos:

Muestra 744,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Acidez 25 mls. \simeq 12,50 mls. NaOH 0,0888 N \simeq 55,29 % CH_3COOH .

Cl 25 mls. \simeq 10 mls. AgNO_3 0,09733 N — 3,37 mls. SCN^- 0,1050 N \simeq 29,40 % Cl.

Sn 168,2 mgrs. \simeq 36,2 mgrs. SnO_2 \simeq 16,95 % Sn.

Mg El filtrado del Sn \simeq 86,0 mgrs. de oxinato \simeq 3,57 % Mg.

Relación molar: Cl:Sn:Mg: CH_3COOH = 5,80:1,00:1,02:6,42.

Experiencia LXXXVII.—Realizada en las mismas condiciones que la experiencia LXXXV, el sólido separado revela los siguientes resultados analíticos:

Muestra 1183,2 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Acidez 25 mls. \simeq 19,55 mls. NaOH 0,0888 N \simeq 53,60 % CH_3COOH .

Cl 25 mls. \simeq mls. AgNO_3 0,09733 N — 9,11 mls. SCN^- 0,1058 \simeq 29,45 % Cl.

Sn 228,2 mgrs. \approx 49,4 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx 17,05 \% \text{ Sn}$.
Mg El filtrado del Sn $\approx 117,8$ mgrs. de oxinato $\approx 3,60 \% \text{ Mg}$.
Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Mg}:\text{CH}_3\text{COOH} = 5,81:1,00:1,03:6,24$.

Experiencia LXXXVIII.—Por reacción en caliente de 3,50 gramos de cloruro de magnesio exahidratado, 25 c. c. de cloruro, de acetilo y 1,5 c. c. de ácido acético, se preparó una disolución de la que al añadir dos c. c. de cloruro de estaño (IV) se separaron cristales en los que el análisis practicado después de lavados con éter, dió los resultados siguientes:

Muestra 2201,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Acidez 25 mls. $\approx 32,55$ mls. de NaOH $0,0958 \text{ N} \approx 49,45 \% \text{ CH}_3\text{COOH}$.

Cl 25 mls. ≈ 25 mls. AgNO_3 $0,0973_3 \text{ N} - 5,50$ mls. SCN^- $0,1058 \text{ N} \approx 29,83 \% \text{ Cl}$.

Sn 25 mls. $\approx 49,2$ mgrs. de $\text{SnO}_2 \approx 17,61 \% \text{ Sn}$.

Mg 25 mls. $\approx 111,6$ mgrs. de oxitato $\approx 3,54 \% \text{ Mg}$.

Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Mg}:\text{CH}_3\text{COOH} = 5,80:1,02:1,00:5,67$.

Experiencia LXXXIX.—Realizada con las mismas condiciones experimentales que la anterior. Del sólido separado, después de lavado con éter anhidro dos veces, se practicaron las determinaciones analíticas pertinentes, con los resultados que a continuación se expresan:

Muestra 1496,6 disueltos y diluidos a 250 mls.

Acidez 25 mls. $\approx 22,30$ mls. NaOH $0,0958 \approx 50,15 \% \text{ CH}_3\text{COOH}$.

Cl 25 mls. ≈ 25 mls. AgNO_3 $0,09733 \text{ N} - 11,00$ mls. SCN^- $0,1058 \text{ N} \approx 30,08 \% \text{ Cl}$.

Sn 25 mls. $\approx 33,4$ mgrs. de $\text{SnO}_2 \approx 17,58 \% \text{ Sn}$.

Mg El filtrado procedente de la determinación de Sn $\approx 75,6$ mgrs. de oxinato $\approx 3,53 \% \text{ de Mg}$.

Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Mg}:\text{CH}_3\text{COOH} = 5,89:1,03:1,00:5,80$.

Los resultados obtenidos en este ensayo se recogen en la Tabla LI.

TABLA LI

Exp.	% Cl	% Mg.	Sn	% CH ₃ COOH	Relación molar Cl : Sn : Mg : CH ₃ COOH
LXXXIV	28,98	3,26	17,51	50,84	6,02:1,09:1,00:6,23
LXXXV	29,65	3,48	17,55	50,72	5,85:1,03:1,00:5,91
LXXXVI	29,40	3,57	16,95	55,29	5,80:1,00:1,02:6,42
LXXXVII	29,45	3,60	17,05	53,60	5,81:1,00:1,03:6,24
LXXXVIII	29,83	3,54	17,61	49,45	5,80:1,02:1,00:5,67
LXXXIX	30,08	3,53	17,58	50,15	5,89:1,03:1,00:5,80

Ensayo 33.—La reacción entre cloruro de estaño (IV), cloruro de acetilo y cloruro de calcio.

Experiencia XC.—Por ensayos cualitativos habíamos observado que si a una suspensión de cloruro de calcio en cloruro de acetilo, añadíamos una disolución de SnCl₄ en ClCOCH₃, se verificaba una reacción con disolución del cloruro de calcio. De la disolución así obtenida por evaporación solamente se lograba separar una sustancia de consistencia siruposa que cuajaba en una masa de cristales finos por adición de gérmenes de cristalización o éter anhidro, pero que espontáneamente se mantenía en su estado durante largo tiempo sin separar fase sólida.

Dejamos caer sobre la disolución obtenida por reacción de dos gramos de CaCl₂.6H₂O, 12 c. c. de ClCOCH₃ y 2 c. c. de SnCl₄, 20 c. c. de éter anhidro, produciéndose una cristalización total casi inmediatamente; sin embargo, el sólido al cabo de permanecer tres horas en contacto con el líquido madre, se había transformado en una masa semisólida. La adición de 10 c. c. más de éter anhidro, no provoca variación en su aspecto.

Se decanta, y sobre la capa semisólida se añaden 10. c. c. más de éter, solidificando instantáneamente. El sólido así separado se filtra rápidamente y lava con éter anhidro tres veces. Se hicieron las determinaciones analíticas cuantitativas, con los siguientes resultados:

Muestra 6125,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Acidez 10 mls. \approx 27,30 mls. NaOH 0,0958 N \approx 30,79 %
 CH_3COOH .
 Cl 10 mls. \approx 25 mls. AgNO_3 0,09733 N — 3,22 mls. SCN^-
 0,1058 N \approx 30,28 % Cl.
 Ca 25 mls. \approx 136,4 mgrs. $\text{CaSO}_4 \approx$ 6,56 % Ca.
 Sn 25 mls \approx 128,0 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx$ 18,46 % Sn.
 Eter (por diferencia) \approx 15,91 %.
 Relación molar Cl:Sn:Ca: CH_3COOH : Et_2O = 6,18:1,00:
 1,18:3,69:1,56.

Experiencia XCI.—Realizada en las mismas condiciones experimentales que en la Exp. XC.

Muestra 1612,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.
 Sn 25 mls. \approx 35,2 mgrs. de $\text{SnO}_2 \approx$ 17,20 % Sn.
 Ca 25 mls. \approx 31,6 mgrs. de $\text{CaSO}_4 \approx$ 5,78 % Ca
 Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 5,70 mls. SCN^-
 0,1058 N \approx 29,55 % Cl.
 Acidez 25 mls. \approx 24,10 mls. NaOH = 5,91:1,02:1,00:6,01.

Experiencia XCII.—Realizada en igualdad de condiciones que la experiencia anterior. —

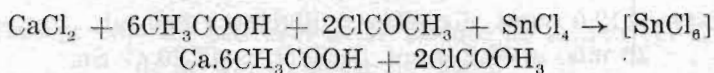
Muestra 1678,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.
 Sn 25 mls. \approx 37,2 mgrs. de $\text{SnO}_2 \approx$ 17,46 % Sn.
 Ca 25 mls. \approx 32,4 mgrs. de $\text{CaSO}_4 \approx$ 5,68 % Ca.
 Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 5,05 mls. SCN^-
 0,1058 N \approx 29,85 % Cl.
 Acidez 25 mls. \approx 25,05 mls. NaOH 0,0958 N \approx 50,55 %
 CH_3COOH .
 Relación molar Cl:Sn:Ca: CH_3COOH = 5,93:1,03:1,00:
 5,93

Experiencia XCIII.—Se ponen en reacción 1,00 grs. de cloruro de calcio anhidro (90-93%), 5,0 c.c. de cloruro de acetilo 2,5 c.c. de ácido acético y 1,0 c.c. de SnCl_4 . La reacción transcurre con disolución total a la que se añade éter, produciéndose el desmezcle, cristalizando la capa inferior por adición de germenos y enfriamiento.

Muestra 445,1 mgrs. disueltos y diluidos a 100 mls.

Cl	20 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,0973 ₃ N — 1,85 mls. SCN 0,1058 N \approx 30,97 % Cl.
Sn	20 mls. \approx 19,3 mgrs. de SnO_2 \approx 17,08 % Sn.
Ca	20 mls. \approx 18,0 mgrs. CaSO_4 \approx 5,95 % Ca.
Acidez	20 mls. \approx 11,20 mls. NaOH 0,0958 N \approx 37,82 % CH_3COOH .
Eter	(Por diferencia a 100) \approx 8,18 %.
Relación molar:	$\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ca}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{Et}_2\text{O} = 6,06:1,00:1,03$ $:4,37:0,76$.

Experiencia XCIV.—Tomamos las cantidades estequiométricas para que tuviese lugar el proceso:



cuales son 1,00 grs. de CaCl_2 , 0,95 c. c. de SnCl_4 , 1,7 c. c. de ClCOCH_3 y 2,5 c. c. de SH_3COOH , suponiendo que el contenido en agua del cloruro cálcico es del 10 por ciento (contenido en lítico 9,03 por ciento).

Al propio tiempo, realizamos otras reacciones en las que intervenía un exceso de uno de los componentes de la reacción: es decir: 1,0 grs. de CaCl_2 , 2,7 c. c. de ClCOCH_3 , 2,5 c. c. de CH_3COOH y 0,95 c. c. de SnCl_4 ; realizando otra con exceso de ácido acético sobre la cantidad calculada: 1,0 grs. de CaCl_2 , 1,7 c. c. de ClCOCH_3 , 3,5 c. c. de CH_3COOH y 0,95 c. c. de SnCl_4 .

Los resultados de practicar en todos ellos la misma serie de operaciones se recogen en la Tabla LII.

Se realizaron análisis de cada uno, de los productos así aislados, con los resultados que se recogen más adelante, y que para distinguir denominaremos respectivamente XCIV-a, XCIV-b, y XCIV-c.

TABLA LII

Operación realizada	Efecto producido		
	Mezcla de reacción en proporción este quiométricas (a)	Mezcla de reac. con exceso de ClCOCH (b)	Mezcla de reac. con exceso de CH ₃ COOH (c)
Mezcla del CaCl ₂ , CH ₃ COOH y SOCl ₂ con agitación.	Sin reacción.	Sin reacción	Sin reacción
Adición del ClCOOH ₃	Reacción con disolución	Reacción con disolución.	Reacción con disolución.
Enfriamiento a Tem. ambiente.	Cristalización espon-tánea.	Cristalización espon-tánea.	No cristaliza.
Adición de 5 c.c. de éter.	Disolución de los cristales y formación de solución de homog.	Disolución de los cristales y formación de sol. homogénea.	
Adición de 10 c.c. más de éter.	Desmezcla líquido.	Desmezcle líquido	
Adición de 10 c.c. de éter.			Desmezcle líquido
Adición de 5 c.c. más de éter.	(no se realiza)	(no se realiza)	
Dejando en reposo tres horas después de adición de gérmenes.	Pequeña cristalización que no se hace total p agitación.	Pequeña cristalización que no se hace total por agitación.	Disolución de los gérmenes
Decantación de la capa superior y adición de 15 c.c. de éter seguido de agitación.	Cristalización rápida y muy abundante.	Cristalización rápida, pero al filtrar se aprecia la existencia de "aceite".	No cristaliza: lo hace por adición de gérmenes y agitación, si bien no es total.

XCIV-a.

Muestra 581,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,9733 N — 4,40 mls. SCN^- 0,1058 N \approx 30,99 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 13,7 mgrs. de SnO_2 \approx 18,57 % Sn.

Ca 25 mls. \approx 11,2 mgrs. CaSO_4 \approx 5,68 % Ca.

Acidez 25 mls. \approx 6,85 mls. NaOH 0,0958N \approx 30,23% CH_3COOH .

Eter (Por diferencia a 100) \approx 14,53 %.

Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ca}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{Et}_2\text{O} = 6,16:1,10:1,00:3,55:1,36.$

XCIV-b.

Muestra 757,9 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 2,90 mls. SCN^- 0,1058 N \approx 30,97 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 17,2 mgrs. de SnO_2 \approx 17,87 % Sn.

Ca 25 mls. \approx 15,0 mgrs. de CaSO_4 \approx 5,83 % Ca.

Acidez 25 mls. 9,05 mls. NaOH 0,0958 N \approx 32,52 % CH_3COOH .

Eter (Diferencia a 100) \approx 12,60 %.

Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ca}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{Et}_2\text{O} = 6,06:1,03:1,00:3,74:1,16.$

XCIC-c.

Muestra 827,4 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,09733 N — 2,40 mls. 0,1058N SCN^- \approx 30,83 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 18,3 mgrs. de SnO_2 \approx 17,42 % Sn.

Ca 25 mls. \approx 17,2 mgrs. de CaSO_4 \approx 6,12 % Ca.

Acidez 25 mls. \approx 9,40 mls. NaOH 0,0958N \approx 30,10% CH_3COOH .

Eter (Diferencia a 100) \approx 15,53 % Et_2O .

Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ca}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{Et}_2\text{O} = 5,95:1,00:1,04:3,99:1,43.$

Experiencia XCV.—Realizamos la reacción con 1,77 gramos de cloruro de calcio exahidratado, 11,3 c. c. de cloruro de acetilo y dos c. c. de ácido acético, calentando suavemente hasta disolución total; se adiciona un c. c. de cloruro de estaño (IV) y

una vez que cesa el burbujeo 40 c. c. de éter anhidro, necesarios para el desmezcle líquido.

En estas condiciones permanece la mezcla en reposo durante 12 horas, pasadas las cuales, la adición de gérmenes y agitación provoca una cristalización.

Del sólido se hicieron las siguientes determinaciones analíticas:

Muestra 861,3 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 2,20 mls. SCN^- 0,1058 N \approx 30,49 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 19,0 mgrs. de SnO_2 \approx 17,38 % Sn.

Ca 25 mls. \approx 17,5 mgrs. de CaSO_4 5,98 % Ca.

Acidez 118,3 mgrs. consumieron en volumetría seguida potenciométricamente 8,95 mls. de NaOH 0,0977 N para la valoración del CH_3COOH \approx 44,39 % de CH_3COOH “

Relación molar: Cl:Sn:Ca: CH_3COOH = 5,88:1,02:1,00:5,00.

Experiencia XCVI.—Se prepara una disolución a partir de 10,95 gramos de cloruro de calcio exahidratado, 30 c. c. de cloruro de acetilo y seis c. c. de cloruro de estaño (IV). La reacción primaria entre el cloruro de calcio y cloruro de acetilo, transcurre con disolución total; al añadir el cloruro de estaño (IV), se aprecia una cristalización, motivo por el que se añaden 10 c. c. más de cloruro de acetilo; se logra de nuevo cristalización total por enfriamiento de la disolución obtenida después de añadir los 10 c. c. de cloruro de acetilo. Del sólido separado se realizan cuatro determinaciones analíticas completas, debiendo señalar que la determinación de acidez, se realiza potenciométricamente. Los valores obtenidos se reseñan respectivamente como XCVI-a, XCVI-b, XCVI-c y XCVI-d, siendo los datos analíticos completos los que se recogen a continuación.

XCVI-a.

Muestra 1887,4 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 2,70 mls. SCN^- 0,1058 N \approx 31,21 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 40,3 mgrs. de SnO_2 \approx 16,82 % Sn.

Ca 25 mls. \approx 37,9 mgrs. de CaSO_4 \approx 5,91 % Ca.

Acidez 25 mls. \simeq 15,51 mls. de NaOH 0,0977 N para el $\text{CH}_3\text{COOH} \simeq 48,21 \% \text{CH}_3\text{COOH}$.
Relación molar: Cl:Sn:Ca: $\text{CH}_3\text{COOH} = 6,20:1,00:1,03:5,65$.

XCVI-b.

Muestra 1969,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 2,10 mls. SCN^- 0,1058 N \simeq 31,01 % Cl.

Sn 25 mls. \simeq 42,1 mgrs. de $\text{SnO}_2 \simeq 16,84 \% \text{Sn}$.

Ca 25 mls. \simeq 38,1 mgrs. de $\text{CaSO}_4 \simeq 5,69 \% \text{Ca}$.

Acidez 25 mls. \simeq 16,56 mls. (pot.) NaOH 0,0977 N $\simeq 49,32 \% \text{CH}_3\text{COOH}$.

XCVI-d.

Muestra 1439,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 15 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 1,65 mls. SCN^- 0,1058 N \simeq 31,66 % Cl.

Sn 25 mls. \simeq 31,5 mgrs. $\text{SnSO} \simeq 5,81 \% \text{Ca}$.

Acidez 25 mls. \simeq 11,84 mls. NaOH 0,0977 N (pot.) $\simeq 48,25 \% \text{CH}_3\text{COOH}$.

XCVI-c.

Muestra 1374,3 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,0973₃ N — 7,10 mls. SCN^- 0,1058 N \simeq 30,84 % Cl.

Sn 25 mls. \simeq 29,6 mgrs. de $\text{SnO}_2 \simeq 16,97 \% \text{Sn}$.

Ca 25 mls. \simeq 27,2 mgrs. de $\text{CaSO}_4 \simeq 5,83 \% \text{de Ca}$.

Acidez 25 mls. consumen para la neutralización del CH_3COOH 11,25 mls. de NaOH 0,0977 N $\simeq 48,03 \% \text{de CH}_3\text{COH}$.

Relación molar: Cl:Sn:Ca: $\text{CH}_3\text{COOH} = 6,07:1,00:1,01:5,59$.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla LIII.

TABLA LIII

Exp.	% Cl	% Sn	% Ca	% AcH	% Et ₂ O (dil.)	Relación molar				
						Cl	Sn	Ca	CH ₃ COOH : Et ₂ O	
XC	30,28	16,46	6,56	30,79	15,91	6,18	1,00	1,18	3,69	1,56
XCI	29,55	17,20	5,78	51,20	—	5,91	1,02	1,00	6,01	
XCII	29,85	17,46	5,68	50,55	—	5,93	1,03	1,00	5,93	
XCIII	30,97	17,08	5,95	37,82	8,18	6,06	1,00	1,03	4,37	0,76
XCIV-a	30,99	18,57	5,68	30,23	14,53	6,16	1,10	1,00	3,55	1,36
XCVI-b	31,18	17,87	5,83	32,52	12,60	6,06	1,03	1,00	3,74	1,16
XCVI-c	30,83	17,42	6,12	30,10	15,53	5,95	1,00	1,04	3,99	1,43
XCV	30,49	17,38	5,98	44,39	—	5,88	1,02	1,00	5,00	
XCVI-a	31,21	16,82	5,91	48,21	—	6,20	1,00	1,03	5,65	
XCVI-b	31,01	16,84	5,69	49,32	—	6,16	1,00	1,00	5,77	
XCVI-6	30,84	16,97	5,83	48,03	—	6,07	1,00	1,01	5,59	
XCVI-d	31,66	17,23	5,81	48,25	—	6,15	1,00	1,00	5,55	

Ensayo 34.—La reacción entre cloruro de estaño (IV), cloruro de acetilo y cloruro de estroncio.

Experiencia XCVII.—Cuando se dejan en contacto cinco gramos de cloruro de estroncio exahidratado y 18 c. c. de cloruro de acetilo, calentando suavemente, ya hemos indicado que se produce una reacción cuyo final es la formación de cloruro de estroncio anhidro.

Si a la mezcla de reacción así obtenida se añade 2,75 c. c. de cloruro de estaño (IV) y se mantiene en contacto suficiente tiempo, se produce la disolución total. El período de disolución puede prolongarse mucho, sin embargo, en condiciones relativamente moderadas puede alcanzarse disolución total en 2-3 horas. La mezcla de reacción se filtra y cristaliza por enfriamiento. La solubilidad debe venir muy afectada por la temperatura, puesto que de la solución preparada con las condiciones indicadas y cristalizada a 0°C, a la temperatura ambiente sólo pudieron separarse aproximadamente 1,5 gramos.

Del sólido separado, se hicieron las siguientes determinaciones analíticas:

Muestra 846,6 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 3,35 mls. SCN^-
 0,1058 N \approx 27,04 % Cl.
 Sn 25 mls. \approx 17,0 mgrs. SnO_2 \approx 15,81 % Sn.
 Sr 25 mls. \approx 19,9 mgrs. SrSO_4 \approx 11,21 % Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 11,60 mls. NaOH 0,0977 N \approx 48,38% CH_3COOH .
 Relación molar: Cl:Sn: Sr: CH_3COOH = 5,96:1,04:1,00:6,30.

Experiencia XCVIII.—Realizada en igualdad de condiciones que la anterior. Del sólido separado se realizaron determinaciones anlíticas con los resultados que a continuación se expresan.

Muestra 720,1 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 4,30 mls. SCN^-
 0,1058 N \approx 26,86 % Cl.
 Sn 25 mls. \approx 13,6 mls. SnO_2 \approx 14,88 % Sn.
 Sr 25 mls. \approx 17,1 mls. SrSO_4 \approx 11,33 % Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 9,70 mls. NaOH 0,0977 N 48,93 %.
 Relación molar: Cl:Sn: Sr: CH_3COOH = 6,05:1,00:1,03:6,50.

Experiencia XCIX.—Llevada a cabo en las mismas condiciones que las anteriores.

Muestra 1033,7 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 11,50 mls. SCN^-
 0,1058 \approx 26,87 % Cl.
 Sn 25 mls. \approx 20,3 mgrs. SnO_2 \approx 15,47 % Sn.
 Sr 25 mls. \approx 24,1 mgrs. SrSO_4 \approx 11,12 % Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 13,83 mls. NaOH 0,0977 N \approx 47,19 %
 CH_3COOH .
 Relación molar: Cl:Sn: Sr: CH_3COOH = 6,01:1,04:1,00:6,23.

Experiencia C.—Los filtrados de las experiencias XCVII y XCVIII se recogen y dejan cristalizar en desecador de vacío con NaOH. El sólido separado, da los siguientes resultados analíticos:

Muestra 1867,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 5,65 mls. SCN^-
 0,1058 N \approx 26,62 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 38,5 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx 16,24\%$ Sn.
 Sr 25 mls. \approx 38,7 mgrs. $\text{SrSO}_4 \approx 9,89\%$ Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 24,90 mls. $\text{NaOH } 0,0977\text{N} \approx 45,36\%$ CH_3COOH .
 Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Sr}:\text{CH}_3\text{COOH} = 6,58:1,19:1,00:6,62$.

Evidentemente se trata de cloro-estannato de estroncio con exceso de cloruro de estaño (IV).

Experiencia CI.—Realizamos una nueva preparación, pero disminuyendo la proporción de cloruro de estaño (IV), por debajo de la estequiométrica y dejando la mezcla reaccionante, largo tiempo en contacto, al cabo del cual se filtraba y el líquido separado, se dejaba cristalizar en desecador de vacío con NaOH . Del sólido así obtenido, se realizaron determinaciones analíticas cuantitativas, con los resultados que se expresan a continuación.

Muestra 1063,7 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 11,60 mls. SCN^-
 0,1058 N $\approx 25,76\%$ Cl.
 Sn 25 mls. 20,3 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx 15,03\%$ Sn.
 Sr 25 mls. \approx 23,8 mgrs. $\text{SrSO}_4 \approx 10,67\%$ Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 14,60 mls. $\text{NaOH } 0,0977\text{ N} \approx 50,11\%$ CH_3COOH .
 Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Sr}:\text{CH}_3\text{COOH} = 5,95:1,03:1,00:6,84$.

Experiencia CII.—En las mismas condiciones anteriores; del sólido separado, se realizan determinaciones analíticas, con los resultados expresados a continuación.

Muestra 1360,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 9,40 mls. SCN^-
 0,1058 N $\approx 26,22\%$ Cl.
 Sn 25 mls. \approx 25,7 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx 14,89\%$ Sn.
 Sr 25 mls. \approx 31,1 mls. SrSO_4 10,91 % Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 18,55 mls. $\text{NaOH } 0,0977\text{ N} \approx 49,90\%$ CH_3COOH .
 Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Sr}:\text{CH}_3\text{COOH} = 5,96:1,01:1,00:6,70$.

Experiencia CIII.

Muestra 985,7 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.
 Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 11,90 mls. SCN^-
 0,1058 \approx 22,66 % Cl.
 Sn 25 mls. \approx 19,1 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx$ 11,37 % Sn.
 Sr 25 mls. \approx 23,5 mgrs. $\text{SrO}_4 \approx$ 11,37 % Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 13,10 mls. NaOH 0,977 N \approx 47,09 %
 CH_3COOH .
 Relación molar: Cl:Cn:Sn: CH_3COOH = 5,88:1,00:1,01:6,12.

Experiencia CIV.—Realizada en condiciones análogas a las señaladas para la experiencia CI. Del sólido separado, se realizaron las determinaciones analíticas señaladas, con los resultados que se expresan.

Muestra 1273,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.
 Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1000 N — 10,00 mls. SCN^-
 0,1058 N \approx 26,22 % Cl.
 Sn 25 mls. \approx 24,1 mgrs. de $\text{SnO}_2 \approx$ 14,90 % Sn.
 Sr 25 mls. \approx 29,9 mgrs. de $\text{SrSO}_4 \approx$ 11,20 % de Sr.
 Acidez 25 mls. \approx 16,95 mls. NaOH 0,0977 N \approx 47,91 %
 CH_3COOH .
 Relación molar: Cl:Sn:Sn: CH_3COOH = 5,91:1,00:1,02:6,38.
 Los resultados se resumen en la Tabla LIV.

TABLA LIV

Exp.	% Cl	% Sn	% Sr	% CH_3COOH	Relación molar Cl:Sn:Sn: CH_3COOH
XCVII	27,04	15,81	11,21	48,38	5,96:1,04:1,00:6,30
XCVIII	26,86	14,88	11,33	48,93	6,06:1,00:1,03:6,50
XCIX	26,87	15,47	11,12	47,19	6,01:1,04:1,00:6,23
C	26,62	16,24	9,89	45,36	6,58:1,19:1,00:6,62
CI	25,76	15,03	10,67	50,11	5,95:1,03:1,00:6,84
CII	26,22	14,89	10,91	49,90	5,96:1,01:1,00:6,70
CIII	26,66	15,26	11,37	47,09	5,88:1,00:1,01:6,12
CIV	26,22	14,90	11,20	47,91	5,91:1,00:1,02:6,38

Ensayo 35.—La reacción entre cloruro de estaño (IV), cloruro de acetilo y cloruro de bario.

Experiencia CV.—Se colocan en el matraz de la figura 11, 3-4 gramos de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a los que se añaden 15 c. c. de cloruro de acetilo calentando a reflujo durante una hora, al propio tiempo que se mantiene la agitación; pasado este plazo, se adicionan dos c. c. de cloruro de estaño (IV), continuándose el calentamiento durante dos horas más; se alcanza la temperatura ambiente y se filtra, lavando con cloruro de acetilo y posteriormente con éter, secando en corriente de aire.

En el sólido separado, se hacen determinaciones analíticas, que permiten concluir su naturaleza, indicando ser cloruro de bario anhidro que retiene algo de tetracloruro de estaño, pero sin que se manifieste ninguna relación estequiométrica.

Si al líquido de reacción, se añade agua en pequeña cantidad, se transforma en una masa sólida que se disuelve si se añaden cantidades superiores de agua; transcurrido este fenómeno, con fuerte desprendimiento de calor, la disolución acuosa separa cristales blancos, por adición de alcohol. Análogas características se aprecian en el caso de añadir directamente alcohol etílico sobre el líquido de reacción; por el contrario, la adición de cantidades crecientes de éter anhidro separa una fase líquida heterogénea.

Una porción de líquido tratada con alcohol, separó cristales a través de una reacción bastante violenta, al propio tiempo que se apreciaba olor de acetato de etilo; filtrados y lavados con alcohol y éter dieron los siguientes resultados analíticos:

Muestra 1409,4 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.
Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1041 N — 14,50 mls. SCN^-
0,0912N \simeq 19,11 % Cl.
Sn 25 mls. no produce precipitado el SH_2 .
Ba 25 mls. \simeq 86,8 mgrs. de BaSO_4 \simeq 36,24 % Ba.
Acidez Una gota de solución de NaOH aproximadamente 0,1 N produce viraje a la fenofitaleína.
Relación molar: Cl : Ba = 2,04 : 1,00.

Dedujimos fácilmente pues, que se trataba de cloruro de bario con alcohol o acetato de etilo retenidos.

Experiencia CVI.—Realizamos una nueva reacción, con 2,2 gramos de cloruro de bario dihidratado, 25 c. c. de cloruro de acetilo y 2,5 c. c. de cloruro de estaño (IV), dejando reaccionar la mezcla en frío durante 16 horas, de las que se mantuvo dos, con agitación.

Al líquido filtrado, procedente de la reacción anterior, se añade éter anhidro hasta que se observa un desmezcle líquido (consumiéndose aproximadamente 50 c. c.) y la mezcla así obtenida, se somete a agitación durante una hora, con lo que la capa inferior se transforma en un sólido amarillo, que filtrado y lavado con éter, dió los resultados analíticos siguientes:

Muestra 659,0 mgrs. disueltos y diluídos a 100 mls.

Cl 25 mls. \simeq 20 mls. AgNO_3 0,1041 N — 2,20 mls. SCN^-
0,0912 N \simeq 40,32 % Cl.

Sn 25 mls. \simeq 49,6 mgrs. de SnO_2 \simeq 23,71 % Sn.

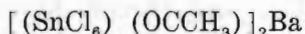
Ba 25 mls. \simeq 36,0 mgrs. de BaSO_4 \simeq 12,85 % Ba.

Acidez 25 mls. \simeq 9,50 mls. NaOH 0,1812 N.

Acidez 25 mls. \simeq 9,50 mls. NaOH 0,1812 N.

Relación molar: Cl:Sn:Ba = 11,87:2,09:1,0.

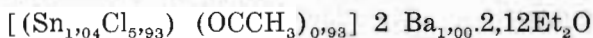
La única posibilidad de compenetrar doce átomos de cloro, dos de estaño y uno de bario estriba en admitir la formación de



Si de la acidez total, 1,8814 m. e. q., restamos la correspondiente a la hidrólisis del SnCl_4 , obtenemos para el ClCOCH_3 0,405 m. e. q. frente a los 0,627 teóricamente necesarios. Calculando el ClCOCH_3 correspondiente al Cl en exceso sobre el necesario para saturar el Sn y Ba y admitiendo que el resto indeterminado es éter, obtenemos los valores finales:

Relación molar: Cl:Sn:Ba:ClCOCH₃:C₂H₅OC₂H₅ =
= 10,00:2,09:1,00:1,87:2,12

que podemos agrupar



Experiencia CVII.—Se mantienen a reflujo durante 90 minutos, una mezcla de 2,2 gramos de cloruro de bario dihidratado y 25 c. c. de cloruro de acetilo; alcanzada de nuevo la temperatura ambiente, se añaden 2,5 c. c. de SnCl_4 , manteniendo la mezcla a temperatura ambiente 36 horas. El producto de reacción así obtenido, se filtra y al líquido filtrado, se añade éter anhidro hasta que se observa el desmezcado líquido-líquido, agitando mientras se aprecia fase líquida, hasta solidificación del “aceite”.

Del sólido así separado se obtuvieron los siguientes resultados analíticos:

Muestra 1531,8 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,1009 N — 4,80 mls. SCN^- 0,0912 N \approx 36,58 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 47,0 mgrs. de SnO_2 \approx 24,17 % de Sn.

Ba 25 mls. \approx 30,8 mgrs. de BaSO_4 \approx 11,83 % de Ba.

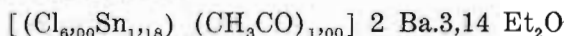
Acidez 25 mls. \approx 8,30 mls. NaOH 0,1812 N.

Sirviéndonos de los mismos criterios que en la experiencia CVI, obtenemos los resultados:

Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ba}:\text{ClCOCH}_3:\text{Et}_2\text{O} =$

$$= 10,00:2,36:1,00:2,00:3,14$$

que podemos agrupar en



Experiencia CVIII.—Colocamos 2,44 gramos de cloruro de bario dihidratado, siete c. c. de cloruro de acetilo y calentamos la mezcla hasta que cesa el burbujeo debida a la formación de ClH que tiene lugar en el ataque hidrolítico del agua de hidratación por el cloruro de acetilo; la adición entonces de cloruro de estaño (IV), renueva el burbujeo y colorea progresivamente la mezcla de reacción en amarillo. Se filtra y del líquido así obtenido, por adición de cantidades crecientes de éter, se separa una capa inferior viscosa, la cual por agitación solidifica, separando ahora por filtración.

Muestra 782,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 10 mls. AgNO_3 0,1000 N — 1,40 mls. SCN^- 0,1058 \approx 38,63 % Cl.

Sn 25 mls. \approx 20,9 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx 21,05 \%$ Sn.
 Ba 25 mls. \approx 16,7 mgrs. $\text{BaSO}_4 \approx 12,57 \%$ Ba.
 Acidez 25 mls. \approx 8,20 mls. NaOH 0,0977 N.
 Relación molar: $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ba}:(\text{CH}_3\text{CO}):\text{Et}_2\text{O} =$
 $= 11,84:1,92:1,00:1,73:3,06$
 $[\text{Cl}_{5,92}\text{Sn}_{0,96}(\text{CH}_3\text{CO})_{0,87}]_2\text{Ba}_{1,00}\cdot 3,06\text{Et}_2\text{O}$

Experiencia CIX.—Llevada a cabo en igualdad de condiciones experimentales que la anterior, utilizando 2,50 gramos de $\text{Cl}_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 c. c. de ClCOCH_3 y 2,5 c. c. de SnCl_4 .

Del sólido originado por agitación de las dos capas líquidas se realizan las siguientes determinaciones analíticas:

Muestra 966,0 mgrs. disueltos y diluidos a 250 mls.

Cl 25 mls. \approx 20 mls. AgNO_3 0,100 N — 8,95 mls. SCN^- 0,1058 N $\approx 38,66 \%$ Cl.

Sn 25 mls. \approx 26,2 mgrs. $\text{SnO}_2 \approx 21,36 \%$ Sn.

Ba 25 mls. \approx 20,1 mgrs. $\text{BaSO}_4 \approx 12,25 \%$ de Ba.

Acidez 25 mls. \approx 11,10 mls. NaOH 0,0977 N.

Relación molar: $\text{Cl} : \text{Sn} : \text{Ba} : (\text{CH}_3\text{CO})^+ : \text{Et}_2\text{O} =$
 $= 12,27 : 2,02 : 1,00 : 2,27 : 2,88$
 $[\text{Cl}_{6,14}\text{Sn}_{1,00}(\text{CH}_3\text{CO})_{1,14}]_2\text{Ba}_{1,00}\cdot 2,88\text{Et}_2\text{O}$

Experiencia CX.—En igualdad de condiciones que la Experiencia CIX.

Muestra 787,3 mg. disueltos y diluidos a 250 ml.

Cl 25 ml. \approx 10 ml. AgNO_3 0,1000 N — 1,30 ml. SCN^- $\approx 0,1058$ N 38,85 $\%$ Cl.

Sn 25 ml. \approx 21,5 mg. $\text{SnO}_2 \approx 21,51 \%$ Sn.

Ba 25 ml. \approx 16,8 mg. $\text{BaSO}_4 \approx 12,56 \%$ Ba.

Acidez 25 ml. \approx 8,55 ml. NaOH 0,0977 N.

Relación molar: $\text{Cl} : \text{Sn} : \text{Ba} : (\text{CH}_3\text{CO})^+ : \text{Et}_2\text{O} =$
 $= 12,03 : 2,00 : 1,00 : 1,85 : 2,95.$
 $[\text{Cl}_{6,02}\text{Sn}_{1,00}(\text{CH}_3\text{CO})_{0,93}]_2\text{Ba}_{1,00}\cdot 2,95\text{Et}_2\text{O}$

Los resultados obtenidos en este ensayo se recogen en la

TABLA LV

Exp.	Relación molar Cl : Sn . Ba : (CH ₃ CO) + : H ₂ O				
CVI	11,87	: 2,09	: 1,00	: 1,87	: 2,12
CVII	12,00	: 2,36	: 1,00	: 1,00	: 3,14
CVIII	11,84	: 1,92	: 1,00	: 1,73	: 3,06
CIX	12,27	: 2,02	: 1,00	: 2,27	: 2,88
CX	12,03	: 2,00	: 1,00	: 1,85	: 2,95

CONCLUSIONES

1.ª Se demuestra y comprueba experimentalmente, la acción deshidratante del cloruro de acetilo, sobre sales hidratadas de los metales alcalinoterreos.

2.ª La acción del cloruro de acetilo, transcurre sobre las sales hidratadas de berilio, en mayor o menor extensión, con formación de $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. El nitrato de berilio cristalizado $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es un producto de partida adecuado para la preparación del "acetato básico".

3.ª Sobre las sales de magnesio, la acción del mismo reactivo lleva consigo la formación de cloruro de magnesio solvatado con ácido o anhídrido acéticos.

4.ª En las sales de calcio, la reacción con cloruro de acetilo tiene lugar con formación de $\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

5.ª La acción del cloruro de acetilo sobre las sales de estroncio traduce en la formación de cloruro de estroncio anhidro.

6.ª Por acción del cloruro de acetilo sobre sales de bario, se prepara cloruro de bario anhidro.

7.ª Partiendo de $\text{SO}_4\text{Mg}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se aísla un compuesto a quien corresponde la fórmula $\text{SO}_4\text{Mg}\cdot n\text{CH}_3\text{COOH}$, siendo 1 n 2.

8.* Se comprueba experimentalmente, que la tendencia a la formación de complejos oxigenados en la serie alcalinotérrea disminuye con peso atómico creciente.

9.* Se propone un mecanismo de reacción para la que tiene lugar entre los nitratos metálicos y el cloruro de acetilo, realizándose algunos ensayos que apoyan tal mecanismo, y se identifica la presencia de bromuro de acetilo, como resultado de la reacción entre bromuro de estroncio exahidratado y cloruro de acetilo, en apoyo del mecanismo general que se postula para el ataque al anion de las sales por el cloruro de acetilo.

10.* Se da un nuevo método de preparación de clorioduros alcalinos de fórmula general Cl_2IME y se demuestra experimentalmente, la posibilidad de llevar a cabo reacciones redox en cloruro de acetilo.

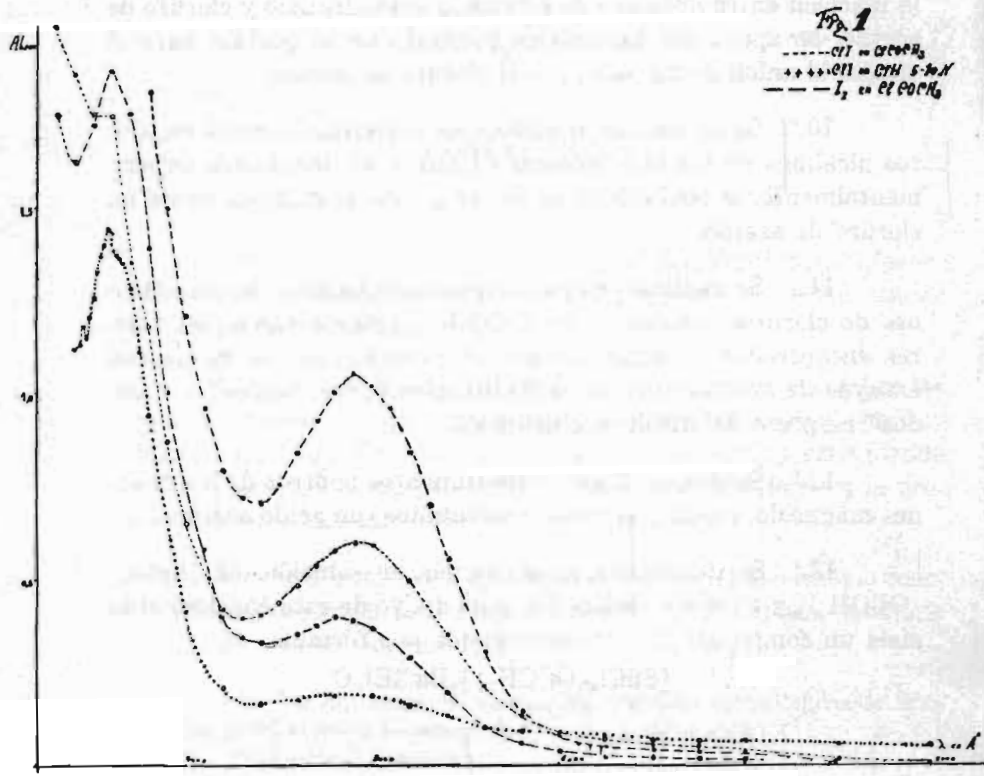
11.* Se realizan medidas de conductividad de disoluciones de cloruros covalentes en ClCOOH_3 , interpretando los valores encontrados y basándose en tal justificación, se realizaron ensayos de volumetrías de neutralización entre "bases" y "ácidos" respecto del disolvente utilizado.

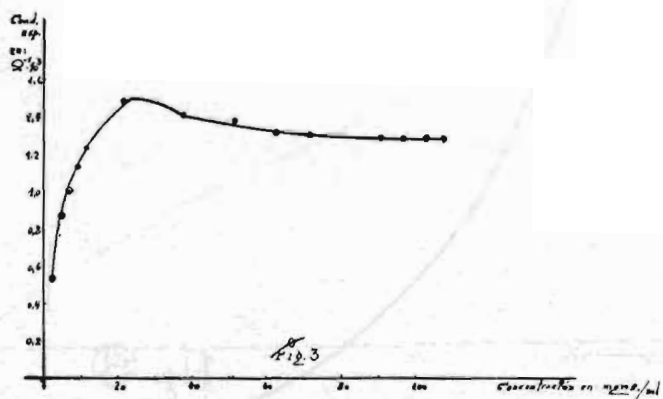
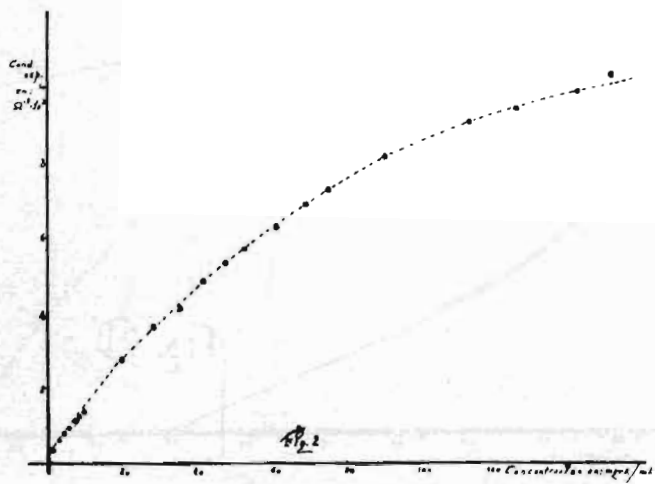
12.* Se preparan los cloroestannatos neutros de los cationes magnesio, calcio y estroncio solvatados con ácido acético.

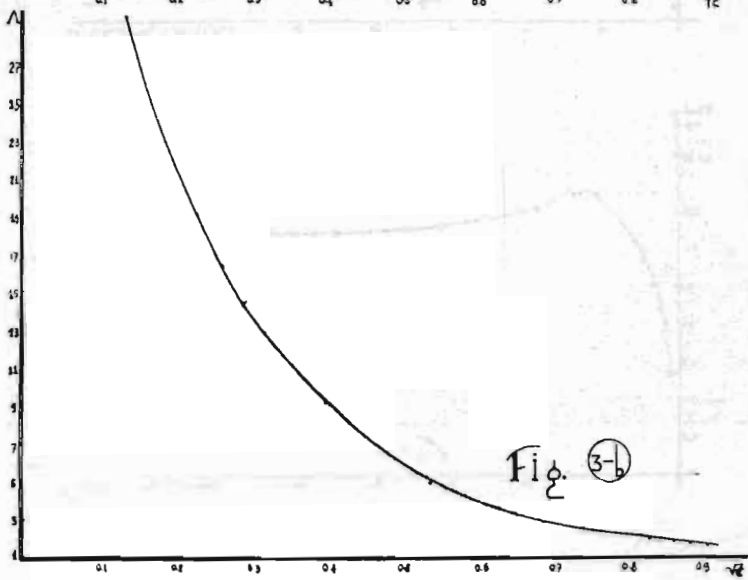
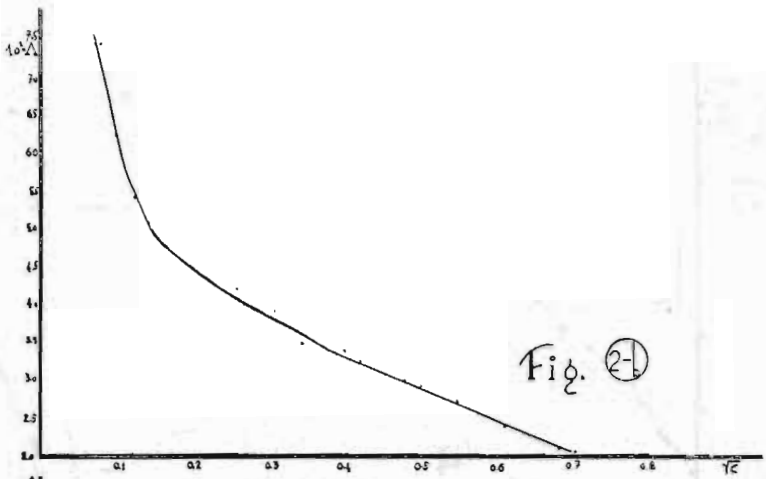
13.* Se demuestra la existencia en solución del $[\text{SnCl}_6](\text{OCOH}_3)_2$ y su doble ionización, y en apoyo de esta conclusión se aísla un compuesto al que corresponde por fórmula

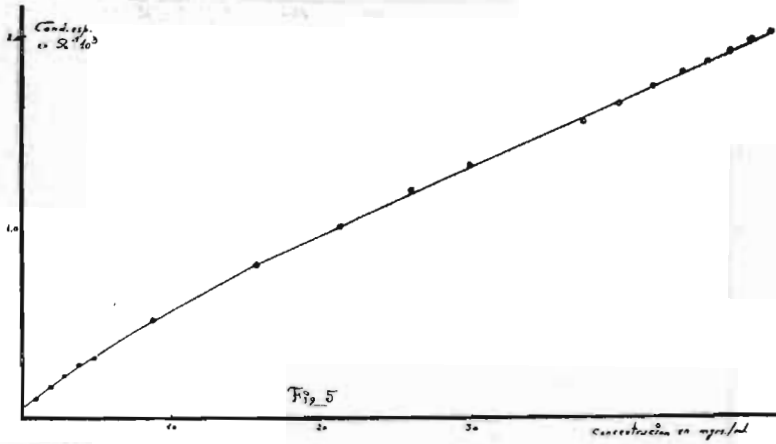
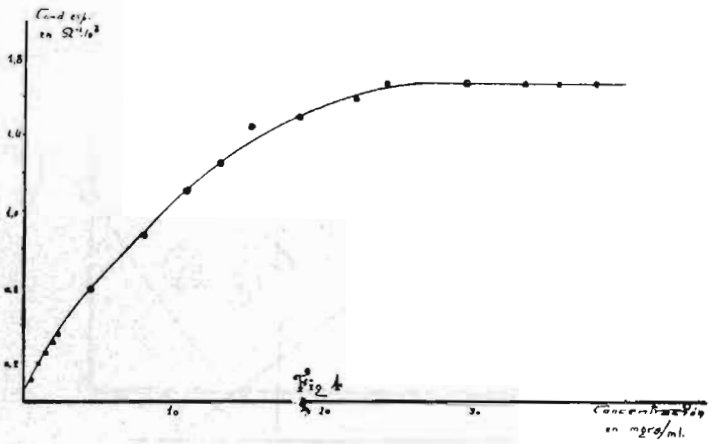


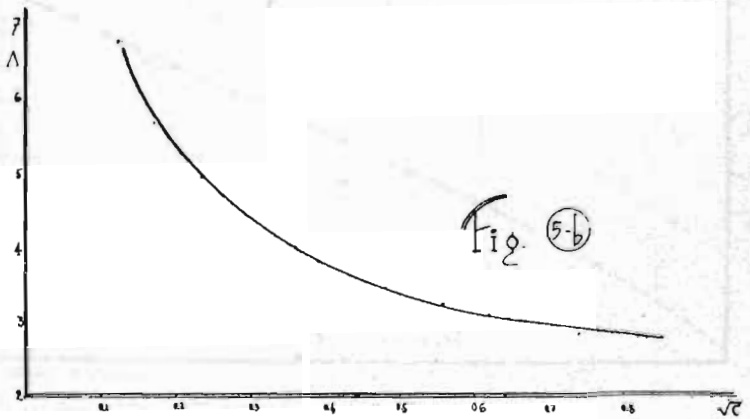
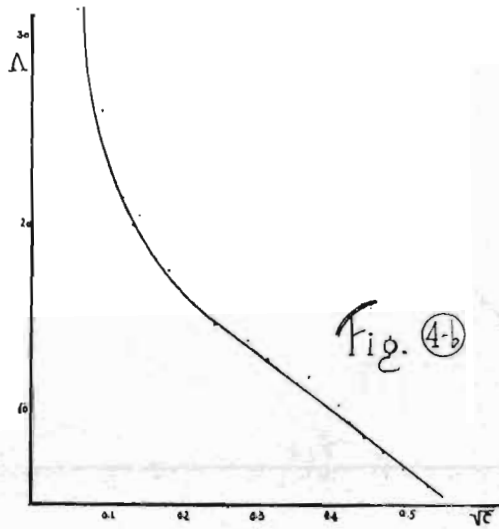
Laboratorio de Química Inorgánica
Zaragoza - Febrero 1959

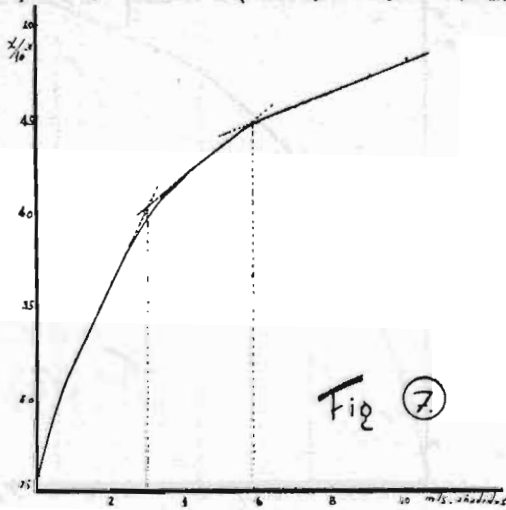
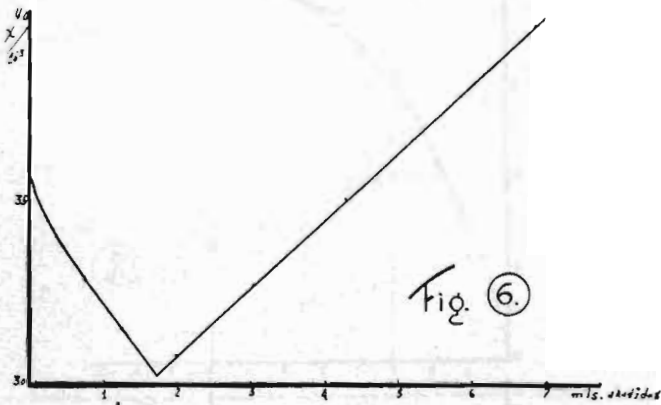


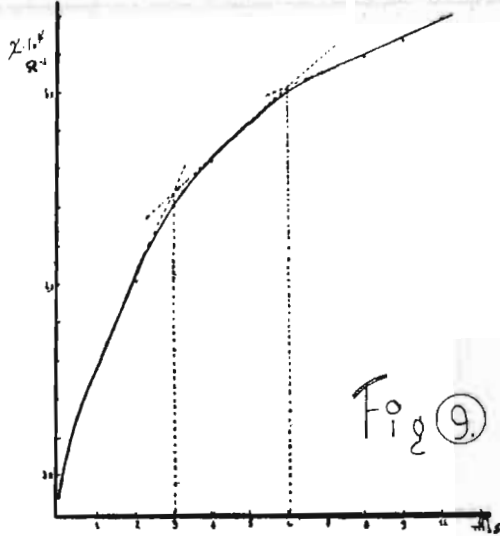
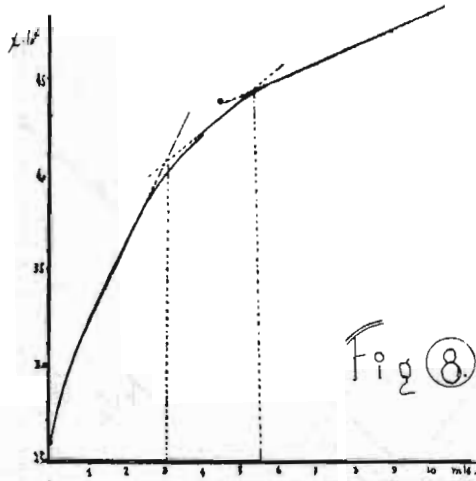


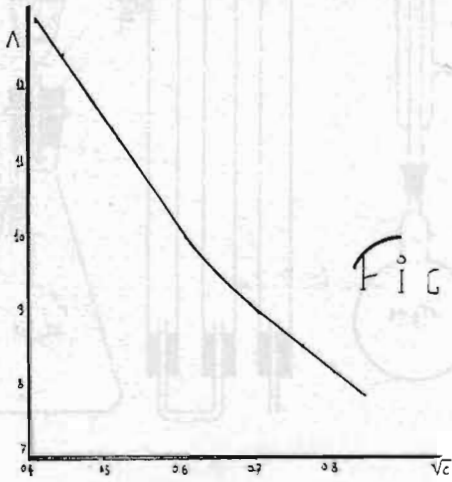
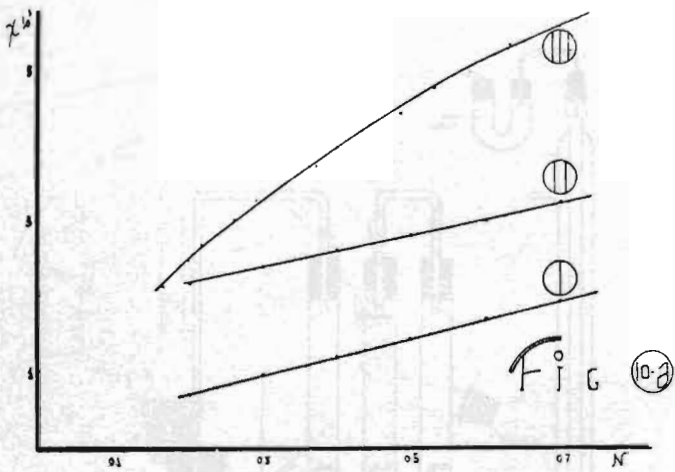


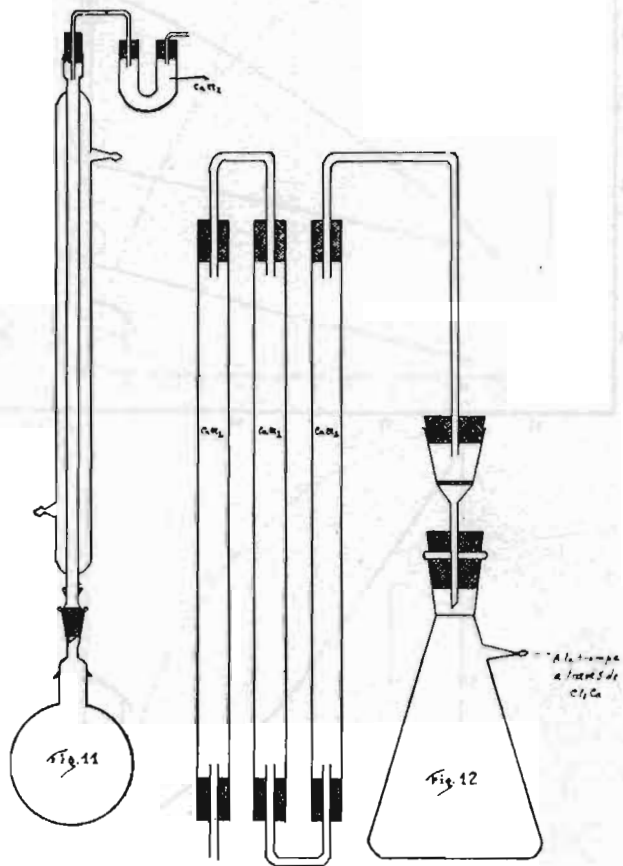












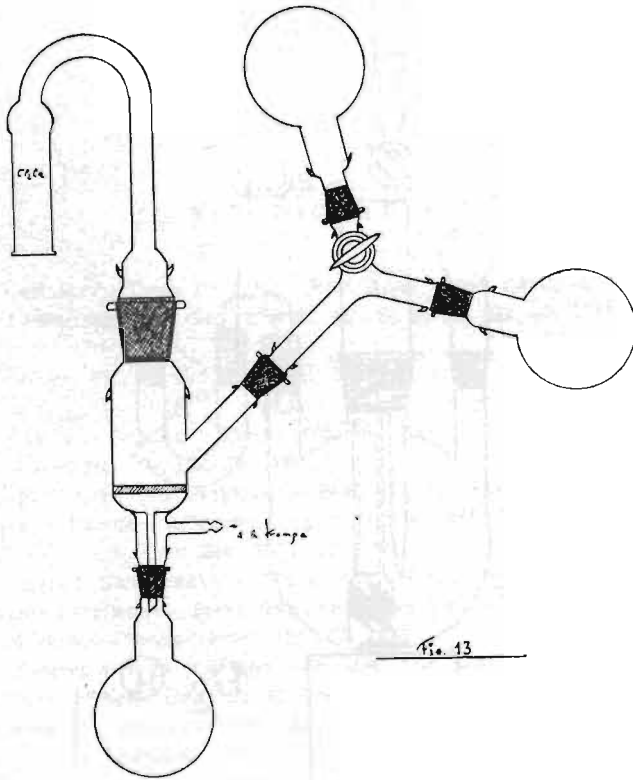
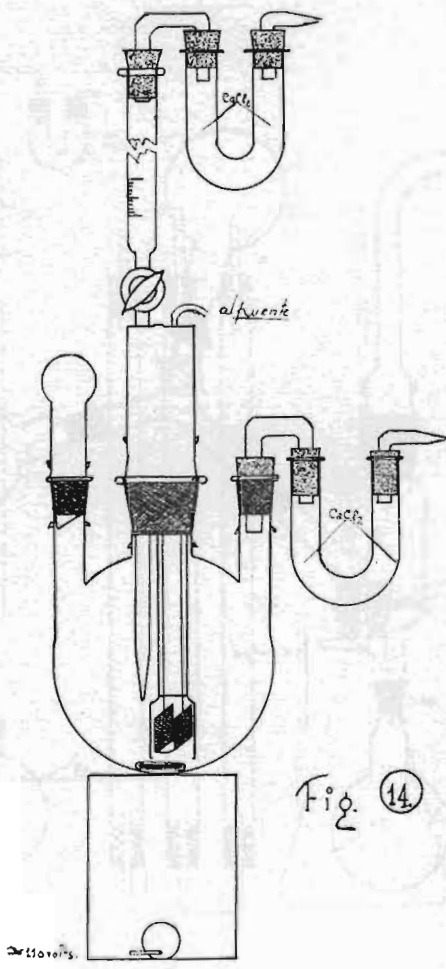


Fig. 13



BIBLIOGRAFIA

- E. GONZÁLEZ.—*Tesis Doctoral*; Rev. Acad. Cien. Zaragoza, 9, 1957.
- V. I. SEMISHIN.—*J. Gen. Chem.*, (U. S. S. R.) 523, 16, 1946; 1145, 41, 1947.
- W. WATT, PH. S. GENTILE Y E. P. HELVENSTON, J.—*Am. Chem. Soc.* 2752, 77, 1955.
- H. LEY, Z.—*Physikal. Chem.*, 199, 30, 1899.
- L. BRUNNER.—*Ib.* 133, 32, 1900.
- L. F. NILSON Y O. PETTERSON.—*Ber.*, 987, 17, 1884.
- FUNK Y ROMER.—*M. anorg. allgem. Chem.* 288, 239, 1938.
- FEILD.—*J. Am. Chem. Soc.* 1817, 61, 1939.
- TANATAR Y KUROWSKI.—*J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 936, 39 1907.
- BRAGG Y MORGAN.—*Proc. Roy. Soc. (London)*, 437, A 104, 1923.
- J. BENSSON.—*Compt. rend.* 720 218, 1944.
- A. CHRETIEN Y G. OECHSEL.—*Ib.* 254, 206, 1938.
- F. POPP.—*Chem. Ber.* 152, 82, 1949.
- MORGAN Y ASTBURY.—*Proc. Roy. Soc.* 441, 112, 1936.
- OAULING Y SHERMAN.—*Proc. Nat. Acad. Sci.* 340, 20, 1934.
- V. M. GOLDSCHMIDT.—*Geochem. Verteilungsgesetze*, vii, 60 (Oslo, 1925).
- LACHOWICZ.—*Ber.* 1283, 17, 1884.
- DIELS Y ODADA.—*Ber.* 3334-5, 44, 1911.
- A. C. D. RIVETT.—*J. C. S.*, 1063, 1926.
- E. A. GOODE, N. B. BAYLISS Y A. C. D. RIVETT.—*J. C. S.*, 1950, 1928.
- N. V. SIDGWICK.—“*Los elementos químicos y sus compuestos*”, Tomo I, pág. 267, Editorial Aguilar, S. A. 1954.
- N. V. SIDGWICK.—“*Los elementos químicos y sus compuestos*”, Aguilar, S. A., 233, I, 1954.

- L. VEGARD.—*Zeit. Physik.*, 395-410, 9, 1922.
- L. VEGARD Y LEIF.—*Bilberg. Norske Videnskaps-Akad. Oslo Avhandl. I. Mat. Natur Klasse* 1931, núm. 12, 1-22. C. A. 5810^a, 1932.
- L. VEGARD Y K. I. ROER.—*Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. Oslo (I). Mat. Natur Klasse* 1941, núm. 17, 3-18, (1942); *Chem. Zentr.* 2237, 11, 1942.
- A. KAPUTINSKII.—*Zeit. physik. Chem.*, 257, 22 B, 1933.
- K. B. YATSIMIRSKII.—*J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, 1019-2023, 17, 1947, C. A. 4810a, 1948.
- A. KAPUTINSKII Y B. WESETOWSKII.—*Zeit. physik. Chem.*, 261, 22 B, 1933.
- J. PRAT Y A. ETIENNE.—*Bull., Soc. Chim. France (5)* 11, 30, 1944.
- F. FRANCIS.—*Ber.* 3798, 39, 1906.
- F. SEEL.—*Z. anorg. Chem.*, 24, 252, 1943.
- M. GUICHARD C. R.—925, 148, 1909; *Ann. Chim. Phys.*, (9), 7, 28, 1917.
- H. EYRING Y F. DANIELS.—*J. A. C. S.*, 1948, 52, 1930.
- E. MOLES Y A. P. VITORIA.—*Z. physikal. Chem.* 583, Bodenstein Festschrift, 1931.
- A. E. GILLAM Y R. A. MORTON.—*Proc. Roy. Soc.* 1952; 132, 1931.
- H. W. CREMER Y D. R. DUCAN.—*J. Chem. Soc.* 2243, 1931.
- J. MC MORRIS Y D. M. YOST.—*J. A. C. S.*, 2247, 54, 1932.
- F. A. PHILBRICK.—*Ib.* 1257, 56, 1934.
- VORLESUNGEN III.—80, 105, 117, 1900.
- H. V. EULER.—*Z. physik. Chem.* 409, 36, 1901.
- P. WALDEN.—*Ib.* 464, 43, 1903.
- F. FAIRBROTHER.—*J. Chem. Soc. (London)* 503, 1937.
- F. SEEL.—*Z. anorg. Chem.* 331, 250, 1943.
- P. WALQEN.—*Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*, J. A. Barth, 71, 1924.
- T. MOELLER.—*Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. 1932.
- H. LIPSON Y C. A. BEEVERS.—*Proc. Roy. Soc.*, 604, A 148, 1935.
- J. F. GEGGNI.—*Proc. Roy. Soc.* 75, A 144, 1934.
- M. E. DARMOIS.—“*La solvattation des ins*”, Gauthier Villars, (Paris), 1949 y J. O. M. Brockris, *Quart. Reviews*, 173, III, 1949.
- C. A. BEEVERS Y H. LIPSON, *Proc. Roy. Soc.*, 570, A 146, 1934.
- S. GLASSTONES.—“*Textbook of Physical Chemistry*”, April 1946, Segunda Ed. 397, 98.
- R. W. DORRTE.—*J. Am. Chem. Soc.* 4126, 55, 1933.
- P. W. ALLEN Y L. E. SUTTON.—*Trans. Faraday Soc.* 236, 47, 1951.
- O. BASTIANSEN Y H. VIERVOLL.—*Acta Chim. Scand.* 2, 702, 1948.
- A. SIMMONS PHYS.—*Rev.* 686, 76, 1949.
- WALDEN.—*Z. physik. Chem.* 222, 55, 1906.
- S. M. KOEL Y H. H. WENZKE.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1418, 59, 1937.
- A. H. HUGHES, J. JUDKIN, I. KEMP Y E. K. RIDEAL.—*J. Chem. Soc.* 1107, 1934.
- J. R. VELASCO Y J. R. BORBOLLA.—*An. Soc. Esp. Fis. y Quim.* 603, 34, 1936.
- J. R. VELASCO Y A. OLLERO.—*Ib.* 76, 35, 1937.

- G. W. BESTE Y L. P. HAMMETT.—*J. Am. Chem. Soc.* 2481, 68, 1940.
S. J. C. OLIVIER Y G. BERGER.—*Rec. Trav. Chim.* 609. 46. 1927.
J. R. VELASCO.—*n. Soc. Esp. Fis. Quim.* 40, 54, 1944.
V. GOLD.—*Trans. Faraday Soc.* 506, 44, 1948.
A. LEMAN.—*Bull. Soc Chim. France*, 246, 1949.
A. E. REMIEK.—*Electronic Interpretation of Organic Reactions*. 2nd.
Ed. Jhon Wiley & Sons. Inc. N. Y. 320, 1949.
O. ASCHAN.—*Ber.* 2162. 46. 1913.
J. H. SIMONS, T. K. SLOAT Y A. C. MEUNIER.—*J. Am. Chem. Soc.* 435, 61,
1939.
E. L. GUSTUS Y P. G. STEVENS.—*J. Am. Chem. Soc.* 374, 55, 1933.
H. STAUDINGER Y E. ANTHES.—*Ber.* 1421. 46, 1913.
H. SPINDLER.—*Ann.* 231, 272, 1885.
USANOVITCH Y YATSIMIRSKII.—*J. Gen. Chem. Russ.* 954-959, II, 1951.
H. A. E. MACKENZIE Y E. R. S. WINTER.—*Trans. Faraday Soc.* 159, 44,
1948.

MARCHA ANALÍTICA DE CATIONES SIN PRECIPITACION DE SULFUROS

POR

S. ARRIBAS JIMENO

Laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

INTRODUCCION

Los inconvenientes que presenta el ácido sulfhídrico como agente de precipitación son de sobra conocidos y no radican tanto en la toxicidad del gas y en la molestia de su manipulación como en la deficiencia de las separaciones, impurificación de los precipitados y facilidad con que éstos se peptizan. Las dificultades se incrementan cuando se introducen en las sistemáticas cationes, como V^{5+} ó Mo^{6+} , cuya precipitación y localización en grupos definidos no es fácil.

La substitución del gas sulfhídrico por diversos agentes liberadores de ion sulfuro, si bien evitan algunos inconvenientes del SH_2 , no suelen mejorar el aspecto físico de los precipitados y tienen la desventaja de introducir en el problema los restos

orgánicos o inorgánicos de la molécula. Incluso la tiocetamida, reactivo muy esperanzador por las buenas precipitaciones que con él se logran en algunos casos, aparte de su elevado precio, está aún lejos de resolver el problema de la definitiva sustitución del ácido sulfhídrico y su uso a este respecto debe ser efectuado con prudencia, según afirman sus especialistas (1).

Las tentativas para conseguir una marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros son numerosas, y variados los esquemas propuestos a este fin. En los trabajos de H. Weiss (2) y de W. West y M. Vick (3) se consignan las sistemáticas de este tipo más extendidas junto con un breve juicio crítico de las mismas. Ninguna de ellas se ha impuesto con el carácter general que tiene la clásica del ácido sulfhídrico. Al propio esquema de los citados West y Vick (3) que, en principio, tuvo buena acogida, se le han hecho recientemente notables objeciones (4).

Esto no significa que, en general, estas marchas sean deficientes, sino que debido posiblemente a la cantidad de variantes que ofrece la utilización de unos doce reactivos generales de separación, las discrepancias en los procedimientos que utilizan ponen en guardia al analista que, a priori, desconfía de una sistemática no generalizada. De otra parte, la mayoría de estos esquemas abarcan sólo lo que se ha dado en denominar cationes de investigación ordinaria y no dejan previsión en el procedimiento para la posible inclusión de otros no tan ordinarios, aunque quizás más importantes.

Creemos que el valor de estas marchas analíticas estriba en que se encuentran bien trabajadas y no sean simples esquemas ideales diseñados en la mesa del despacho. Cualquier método analítico racional puede dar buenos resultados si se practica lo suficiente como para conocer a fondo sus posibles fallos y la manera de soslayarlos.

(1) E. H. SWIFT y F. C. ANSON: "The Analytical Chemistry of Thiocetamide" en la obra "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation". Interscience Publisher. N: 4. (1960). pág. 293.

(2) H. WEISS: *J. Chem. Ed.*, 33, 334 (1956).

(3) Ph. W. WEST y M. VICK: *J. Chem. Ed.*, 34, 393 (1957).

(4) P. BELIN y R. THOMASSIN: *Chim. Anal.* 43, 3.87 (1961).

La marcha analítica de cationes que hemos ideado y que aquí se propone está estudiada a fondo y practicada reiteradamente por los profesores y alumnos de la Cátedra, habiendo obtenido con ella resultados tan alentadores en un tiempo mínimo y sin utilización ni desprendimiento de gases tóxicos, que hemos decidido su publicación.

Además de los cationes que suelen investigarse en un curso docente, hemos incluido en la misma W^{6+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , U^{6+} y V^{5+} por el interés técnico de sus compuestos. De otra parte, los esquemas permiten la fácil inclusión en los mismos de otros cationes menos frecuentes o importantes aquí no considerados. En la división analítica de cationes ya se indica en qué grupo se integran éstos.

Los reactivos que sucesivamente se emplean en la separación en grupos son: carbonato sódico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, sulfato amónico e hidróxido amónico. Quedan así los cationes divididos en seis grupos: el soluble en el carbonato sódico, el insoluble en el ácido nítrico, el de los cloruros, el de los sulfatos, el de los hidróxidos y el de los complejos amoniales. Los cationes NH_4^+ y Na^+ se reconocen directamente del problema.

Dentro de cada grupo se ha procurado, cuando ello es posible, no hacer más separaciones en subgrupos, y verificar en la disolución conveniente, ensayos directos para cada catión. Hemos escogido los reactivos de identificación de manera que den idea al operador de la concentración del catión que identifica, y aunque en este aspecto sólo la práctica es la que permite discernir con eficacia el resultado abundante o escaso de un ensayo, hemos procurado atender más a la seguridad que a la sensibilidad de las reacciones. Por eso hemos omitido reactivos muy conocidos —difencilcarbácida, ditizona, por ejemplo— porque su excesiva sensibilidad no permite distinguir entre trazas y cantidades apreciables. Otros reactivos recientemente propuestos, poco asequibles o de los que carecemos de experiencia, se han omitido igualmente.

El método tiene sus ventajas, y también sus inconvenientes respecto a la marcha analítica clásica. Entre las primeras destacan:

1.° Se consigue una eliminación previa, en el tratamiento con carbonato sódico, de aquellos aniones que interfieren la separación de algunos grupos o que precipitan prematuramente otros cationes al alcalinizar el problema, por lo que se evita esta perturbación que hay que tener en cuenta en la mayoría de las sistemáticas.

2.° Permite reconocer con sencillez, en el extracto sódico, elementos como Mo, V, U y W, cuya inclusión en los grupos de cationes dificulta el análisis.

3.° Puede identificar en ocasiones los distintos grados de valencia de un ión. Así, el cromo puede encontrarse como sal crómica, en cuyo caso se reconocerá en el grupo de los hidróxidos, o como cromato o dicromato, identificándose entonces en la solución de carbonato.

4.° El sistema es aplicable a problemas precipitados por hidrólisis o que contengan precipitados no muy insolubles —que puedan solubilizarse por ebullición con carbonato sódico— sin que sea precisa una previa separación o disolución del mismo.

5.° Da idea de la concentración de la mayoría de los cationes en el problema, al precipitar éstos con el carbonato sódico.

6.° No se utilizan gases tóxicos ni hay abundante desprendimiento de gases, vapores molestos o humos.

7.° Es una marcha rápida. Con ella se tarda, aproximadamente, la mitad del tiempo que con un esquema que utilice el ácido sulfhídrico.

Como inconvenientes pueden destacarse:

1.° No es aplicable en presencia de materia orgánica que forme complejos estables. En este caso, pasarán al extracto sódico más cationes que los previstos. La materia orgánica debe ser previamente eliminada.

2.° Imperfección de algunas separaciones; por ejemplo, la efectuada con carbonato sódico. En esta separación pueden quedar retenidos parcialmene algunos aniones en el precipitado (fosfatos, arseniatos, wolframatos, vanadatos o molibdatos, principalmente) en especial cuando éste es muy abundante, mientras que cationes de hidróxido anfótero (Sb, Sn, Al, etc.), pue-

den pasar al extracto sódico. Este inconveniente ya se encuentra previsto y solventado en el procedimiento operatorio.

3.º Algunos cationes no tienen una localización definitiva en un grupo concreto. Así, el mercurio puede reconocerse en el extracto sódico y el grupo de los complejos amoniacales; el titanio puede encontrarse en los grupos segundo y quinto; el plomo en el tercero y el cuarto, etc. Aunque estos hechos pueden originar dificultades en el análisis cuando se trata del reconocimiento de pequeñas cantidades del catión que se reparte en dos grupos, en otras circunstancias puede ser beneficioso porque es orientador respecto al estado en que se encuentra el catión, y así, si el mercurio se ha identificado en el grupo primero y no en el sexto, quiere decir que se encontraba en forma de complejo o de sal poco disociada (HgI_4^- , $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, Cl_2Hg , etc.)

4.º Cambios en el grado de oxidación de algunos iones. En realidad esto ocurre con todas las sistemáticas, incluso la clásica del SH_2 . Con nuestro sistema, el ión mercurioso por ejemplo, se dismuta al tratar con CO_3Na_2 y puede que la disolución nítrica del mercurio metálico originado en la dismutación, sólo contenga catión mercurioso. El ión ferroso se oxida en el grupo primero, el estannoso en el segundo, etc. En los fundamentos teóricos que preceden al procedimiento operatorio, ya se indican los posibles fenómenos redox que pueden ocurrir y al final de la marcha se exponen unos ensayos directos del problema para identificar la presencia de cationes como mercurioso, estannoso y ferroso, que pueden oxidarse en el transcurso del análisis.

Como escala de trabajo, seguimos un semimicro un poco amplio, empezando con 5 ml. de problema que contienen aproximadamente un dos por ciento de sustancia sólida en disolución.

Deseo manifestar aquí mi agradecimiento a mis ayudantes, señoritas M. Alvarez Bartolomé y R. Moro García, por su eficaz colaboración en la reiterada comprobación de los distintos procesos.

CLASIFICACION ANALITICA DE CATIONES EN ESTA MARCHA (1)

De acuerdo con los reactivos utilizados sucesivamente en la separación sistemática de cationes, se clasifican éstos en los grupos siguientes:

Grupo primero o grupo soluble en el carbonato sódico.—

Comprende aquellos cationes que no precipitan con el CO_3Na_2 y pasan al llamado “extracto sódico”. Incluye los siguientes cationes:

a) Los de carácter ácido muy acusado que forman aniones en el medio básico originado por el reactivo:

As^{3+} y $^{5+}$ (AsO_4^{3-} y AsO_2^-); W^6 (WO_4^{2-}); Mo^{6+} (MoO_4^{2-}) y V^{5+} (VO_3^-).

b) Los que forman complejo con el anión carbonato:

U^{6+} , ($(\text{CO}_3)_3\text{UO}_2^{4+}$) [Th^{4+} , $(\text{CO}_3)_5\text{Th}^{6+}$] y en algunas circunstancias Hg^{2+} (la constitución del complejo depende de los aniones presentes).

c) Los que no son afectados por el reactivo: [K^+ y Ti^+].

Pueden encontrarse parcialmente en el extracto sódico Al, Sn, Sb, Cu, [Be, T.r.] dependiendo su cantidad del carbonato sódico añadido, tiempo de ebullición, filtración en frío o en caliente y coexistencia de otros iones que, por pasar al extracto sódico, “inducen” la disolución de éstos.

Grupo segundo o grupo insoluble en el ácido nítrico.—

Incluye los cationes cuyo precipitado con carbonato sódico es insoluble en el NO_3H hirviente: Sb^{3+} y $^{5+}$; Sn^{2+} y $^{4+}$ y Ti^{4+} , éste parcialmente; [Nb y Ta].

Grupo tercero o de los cloruros.—Abarca los cationes

que precipitan con el ClH : Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} , éste parcialmente.

Grupo cuarto o de los sulfatos.—Integra los cationes que

precipitan con el sulfato amónico sulfatos insolubles: Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} y sólo parcialmente, si hay cantidad abundante, Ca^{2+} .

(1) Los cationes encerrados entre corchetes no se consideran en los esquemas

Grupo quinto o de los hidróxidos.—Comprende los cationes que precipitan con el hidróxido amónico en presencia de sales amónicas; Bi^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} (parcialmente) Mn^{2+} (en presencia de peróxidos); [Be^{2+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Ce^{4+} y demás T.r.]

Grupo sexto o de los complejos amoniacales.—Comprende los cationes que no precipitan con el hidróxido amónico en presencia de sales amónicas:

a) Por formar complejos amoniacales: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , y Hg^{2+} . El último sólo cuando no pasó al extracto sódico.

b) Por no alcanzar el producto de solubilidad del hidróxido: Mg^{2+} , Ca^{2+} y Mn^{2+} . El Ca^{2+} puede precipitar parcialmente en el grupo cuarto, y el Mn^{2+} totalmente en el quinto si se opera en presencia de H_2O_2 .

Los cationes NH_4^+ y Na^+ se reconocen directamente del problema.

La sistemática de cationes queda resumida en el siguiente esquema general.

Esquema general de la separación de cationes

Problema + CO_3Na_2 a ebullición

Ppdo.: Carbonatos, hidróxidos, óxidos, sales básicas, algunos metales (Ag, Hg, Bi).
Tratar por NO_3H conc.—Hervir.—Diluir.

Solución: Aniones más los cationes del grupo 1.º:

As, W, Mo, V, U, K y eventualmente Hg^{2+} , Al, Sn, Sb.
Identificar los cationes en ensayos independientes.

Residuo: Grupo 2.º

Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , SnO_2 , TiO_2

Disolver en ClH + H_2O_2 e identificar los cationes en porciones independientes.

Solución: Los demás cationes.—Añadir ClH diluido.

Solución: Los demás cationes.

Añadir $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

Residuo: ClAg , Cl_2Hg_2
Tratar por NH_4OH

Solución: Pb^{2+}
Identificar con CO_3K_2

Ppdo: Grupo 4.º
 SO_4Ba , SO_4Sr , SO_4Pb
(SO_4Ca)
Tratar por agua fría.

Solución: Los demás cationes
Tratar con $\text{ClNH}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$
Calentar.—Añadir ahora H_2O_2

Residuo: Hg negro.

Solución: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
Identificar con IK

Residuo: Sulfatos de

Ba, Sr, Pb.

Tratar por CINA saturado.

Sol: Ca^{2+}

Identificar el catión con oxalato amónico.

Ppdo: Grupo 5.º

$\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Mn_2O_3 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$

Disolver en ClH e identificar los cationes en partes independientes.

Solución: Grupo 6.º

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

$[\text{Cl}(\text{Hg})\text{NH}_3]^-$, Mg^{2+}

Ca^{2+}

Identificar en porciones independientes. Separar Ca^{2+} y Mg^{2+} por precipitación en PO_4HNa_2

Residuo: SO_4Ba

Disolver en amoníaco + complejona III.

Identificar el catión con $\text{Cl}_2\text{Ca} + \text{CrO}_4\text{K}_2$ o con SO_4H_2

Solución: YSr^{2+}

Identificar el catión con SO_4H_2 o con SO_4Cd

Residuo: SO_4Ba , SO_4Sr

Añadir Complejona III

a $\text{pH} = 5.6$

Solución: $\text{Cl}_4\text{Pb}^{2-}$

Identificar catión con CrO_4K_2

PREPARACION DEL PROBLEMA PARA LA MARCHA ANALITICA

El líquido problema que va a ser sometido a la sistemática de cationes tiene que estar ácido y exento de materia orgánica que forme complejos estables con los cationes, ya que entonces algunos de éstos no precipitarían con el CO_3Na_2 .

La materia orgánica se reconoce y elimina según los procedimientos que consignan los textos de Química Analítica.

La acidez es necesaria, y los problemas neutros o alcalinas deben ser previamene acidulados con ácido nítrico diluido. De esta manera se destruyen los complejos hidroxilados, amoniacales cianurados, de tiosulfato, etc., que impedirían la precipitación de cationes con carbonato sódico.

Al acidular con nítrico puede haber desprendimiento de gases (destrucción de aniones de ácido débil: carbonato, sulfito, tiosulfato, cianuro y nítrito) o aparición de precipitados. La formación de un precipitado insoluble en ligero exceso de nítrico no es, en general, obstáculo para aplicar el procedimiento. Así mismo los problemas precipitados, que sean ácidos, pueden ser sometidos, sin más tratamiento, a la acción del carbonato sódico.

LA PRECIPITACION CON CARBONATO SODICO

El tratamiento con este reactivo consigue por una parte, una "separación" de aniones y cationes, y por otra constituye un excelente "ensayo previo" de cationes muy orientador.

Esta "separación" es necesaria porque algunos aniones perturban la correcta sistemática de cationes. Por ejemplo, la presencia de arseniatos o fosfatos situaría al Mg^{2+} en el grupo de los hidróxidos al precipitar la sal doble amónica al poner amoniacal el problema. De otra parte, en muchos ensayos de identificación de aniones perturban la mayoría de los cationes y se hace necesaria su previa eliminación.

El tratamiento persistente con carbonato sódico a ebullición precipita los cationes (excepto los del grupo primero) en forma de carbonatos neutros, carbonatos básicos, hidróxidos u

óxidos, de acuerdo con las características del catión. En algunas circunstancias, algunos cationes pueden reducirse al estado metálico (Ag, Hg, Bi).

A la disolución pasa el grupo primero de cationes y los aniones al estado de sales sódicas. Esta disolución se llama "extracto sódico" y también "solución preparada de aniones".

Esta separación, como todas las cualitativas, no es perfecta, y en circunstancias, pequeñas porciones de algunos aniones (fosfatos, arseniatos, wolframatos y vanadatos, particularmente cuando hay Sn, Sb, Fe, ó precipitados gelatinosos) quedan en el precipitado, mientras que algunos cationes de hidróxidos anfóteros, como el aluminio, estaño y antimonio, pasan parcialmente al extracto sódico. Otros cationes, como Hg^{2+} y Cu^{2+} , pueden pasar a la disolución en mayor o menor proporción, dependiendo este hecho de la naturaleza de los aniones presentes. El ión α —estánnico puede solubilizarse completamente.

El catión amonio es destruido lentamente originando amoníaco en virtud de la reacción:



Este amoníaco debe ser expulsado por ebullición persistente para evitar que algunos cationes que tienen afinidad por el NH_3 (Ag, Cu, Ni, Co, Cd, Zn) formen complejos y no precipiten. Por otra parte, si el catión NH_4^+ no se destruye, la mayor parte del Mg^{2+} no precipitará con el carbonato.

Deben observarse atentamente los colores de los precipitados y los cambios de coloración que pueden experimentar éstos durante la ebullición.

Son blancos: Los precipitados obtenidos con los iones del Sb, Sn, Ti, Bi (por ebullición pueden dar ligero color amarillento), Pb, Ca, Sr, Ba, Al, Zn y Mg.

Blancos que cambian de color al hervir: Ag^+ , cuyo carbonato blanco pasa a óxido, gris, y en presencia de reductores en medio alcalino a Ag metálica, negra.

Fe^{3+} : pasa de blanco verdoso a pardo rojizo por oxidación y formación de hidróxido férrico.

Sn^{2+} : Con exceso de carbonato y ebullición persistente el hidróxido puede dismutarse en Sn gris oscuro y Sn^{4+} parte del cual pasa a la solución de aniones.

Mn^{2+} : Pardea lentamente por formar MnO_3H_2 , estabilizándose en color pardo negruzco de Mn_2O_3 ó MnO_2 .

Verdes: Cr^{3+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} . Este último, por ebullición persistente, origina CuO , negro. En presencia de arsenitos o de un gran exceso de carbonato, parte del cobre pasa a la solución de aniones.

Rojizos: Rojo pardo: Fe^{3+} . Rojo violeta, que por ebullición pasa a azul violáceo: Co^{2+} .

Amarillo: El Hg^{2+} origina inicialmente precipitado amarillo parduzco de carbonato, que por ebullición pasa a óxido de color amarillo más claro. En presencia de exceso de aniones que formen complejo con el catión (I^- , SCN^- , Cl^-) la mayor parte, o todo, el mercurio pasa a la solución de aniones a no ser que existan reductores que precipiten mercurio metálico (ver párrafo siguiente).

Negros: El mercurioso origina inmediatamente Hg metálico negro intenso, por dismutación. La coexistencia de Bi^{3+} y Sn^{2+} produce precipitado negro de Bi metálico, sólo después de hervir.

Si existen los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} puede obtenerse un precipitado negro de un compuesto en el que coexisten las dos valencias de hierro. Lo mismo puede ocurrir si el ferroso se oxida o el férrico se reduce durante la ebullición.

En presencia de Hg^{2+} junto con exceso de iones Cl^- , SCN^- ó I^- , los complejos mercúricos formados actúan en el medio alcalino de carbonato sódico, como oxidantes frente a iones reductores en ese medio, como son AsO_2^- , Sb^{3+} , Sn^{2+} ó Co^{2+} , dando precipitados negros de Hg metálico. El ión Sn^{2+} origina inmediatamente el precipitado negro, los otros iones sólo después de hervir un largo rato (1).

(1) Cuando el Hg^{2+} se encuentra formando complejos muy estables, por ejemplo I_4Hg^{2+} : no precipita con Cl_2Sn en medio ácido, pero sí lo hace en medio alcalino. Esto se debe al decrecimiento del potencial del sistema Hg^{2+}/Hg_2^{2+} por formación de complejos con el Hg^{2+} por lo que el Sn^{2+} no puede reducirle en medio ácido, pero sí en medio alcalino por el incremento del poder reductor del Sn^{2+} en este medio.

Ya se ha indicado que los cationes Ag^+ , Sn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} pueden cambiar su color inicial por otro oscuro de óxido, al hervir.

Procedimiento: A unos 5 ml. de líquido problema ácido, dispuestos en un vaso de precipitado pequeño, se añade, poco a poco, disolución de carbonato sódico 2N hasta que quede reacción alcalina, después de agitar. Se añaden ahora 2 ml. más de carbonato y se hierve por espacio de cinco minutos, reponiendo el agua perdida por evaporación. Si se desprende amoníaco (olor característico y reacción muy alcalina en los vapores) debe continuarse la ebullición hasta total eliminación del amoníaco y destrucción del catión amonio. Diluir con un ml. de agua (20 gotas son aproximadamente un ml.)

Se centrifuga el precipitado y se lava dos veces con agua caliente(1). Apreciar la cantidad de precipitado para adquirir idea de la concentración del problema.

Precipitado: Después de lavado se deja lo más seco posible, extrayendo cuidadosamente las últimas porciones de líquido por absorción con una tira de papel de filtro. Se deja secar al baño maría, unos minutos(2). Se opera con él como se indica en el grupo segundo de cationes.

Solución: Se rotula "Extracto sódico" y en ella se investigan los cationes del grupo primero y los aniones.

(1) Es preciso lavar bien el precipitado poniéndole en contacto con el agua de lavado con un agitador; en caso contrario pueden quedar retenidos aniones que pueden perturbar la precipitación con ácido nítrico, o bien precipitar el magnesio y el calcio en el grupo de los hidróxidos.

(2) Cuanto más seco esté el precipitado, mejor se efectuará la separación con el ácido nítrico.

Con un poco de este precipitado extraído con un hilo de platino y disuelto en una gota de ClH conc. en una cavidad de la placa, se verifica encendidos a la llama para alcalinotérreos, introduciendo el hilo impregnado en la solución en la zona inferior de oxidación. Se observan las siguientes coloraciones de la llama: Ca = rojo anaranjado; Sr = rojo carmin; Ba = verde. Verificar simultáneamente visión espectroscópica. El color azul bordeado de verde de las sales cupricas y el amarillo intenso del sodio si se ha lavado mal el precipitado y queda carbonato retenido, pueden interferir.

GRUPO PRIMERO O GRUPO SOLUBLE EN EL CARBONATO SÓDICO

Cationes: a) Muy ácidos que forman aniones en el medio alcalino que origina el carbonato: As^{3+} y $^{5+}$ (AsO_4^{3-} , AsO_2^-), W^{6+} (WO_4^{2-}), Mo^{6+} (MoO_4^{2-}) y V^{5+} (VO_3^-), incoloros.

b) Forman complejos: U^{6+} , $((\text{CO}_3)_3\text{UO}_2^{4+})$ amarillo, Hg^{2+} (la naturaleza del complejo depende de los aniones presentes), incoloro.

c) No precipita: K^+ , incoloro.

d) Pueden encontrarse pequeñas cantidades de Sb^{5+} , Sn^{4+} (el σ —estánnico puede solubilizarse por completo en exceso de carbonato) y Al^{3+} si la cantidad de carbonato ha sido excesiva, debido al carácter anfótero de los hidróxidos, si bien el pH de la solución de carbonato sódico utilizada es de 11 aproximadamente, por lo que puede disolver sólo una parte pequeña de los hidróxidos de los citados cationes.

Cuando el “extracto sódico” tiene ligero color azul es debido a un poco de cobre o níquel que han pasado por no haber eliminado bien el amonio, o bien porque junto a Cu^{2+} existan grandes cantidades de AsO_2^- que tiene tendencia a formar complejos con el cobre en medio alcalino. En general, este color azul desaparece por dilución y ebullición reiterada, precipitando los correspondientes compuestos de cobre o níquel.

En porciones independientes del “extracto sódico” se identifican los iones correspondientes.

E S Q U E M A

<p>1.^a porción</p> <p style="text-align: center;">AsO_4^{3-}</p>	<p>2.^a porción</p> <p style="text-align: center;">WO_4^{2-}</p>	<p>4.^a porción</p> <p style="text-align: center;">VO_3^-</p>	<p>6.^a porción</p> <p style="text-align: center;">Hg^{2+}</p>	<p>8.^a porción</p> <p style="text-align: center;">Sn^{4+}</p>	<p>10.^a porción.</p> <p style="text-align: center;">Al^{3+}</p>
<p>Precipitación con mixtura magnésiana e identificación del As en el ppdo. con Cl_2Sn. En la solución procedente de separar el ppdo. de mixtura identificar AsO_2^- oxidándole a arseniato con H_2O_2, o bien por liberación de AsH_3 por reducción con Al</p>	<p>a) Ppdo. azul por reducción a W^{5+} con Al metálico. b) Ppdo. pardo con oxina en medio clorhídrico fuerte.</p>	<p>a) Ppdo. amarillo con cupron. b) Reducción a V^{4+} con ClH; oxidación a V^{5+} con Fe^{2+} y color rojo del Fe^{3+} formado con dimetilglixima.</p>	<p>a) Ppdo. negro por reducción con estannito. b) Amalgama blanca brillante sobre moneda de cobre.</p>	<p>a) Luminescencia azul. b) Reducción a Sn^{2+} y precipitación con Cl_2Hg (blanco, gris o negro).</p>	<p>Ppdo. rosa con aluminón en medio acético débil.</p>
<p>3.^a porción</p> <p style="text-align: center;">MnO_4^{2-}</p>	<p>5.^a porción</p> <p style="text-align: center;">U^{6+}</p>	<p>7.^a porción</p> <p style="text-align: center;">K^+</p>	<p>9.^a porción</p> <p style="text-align: center;">Sb^{5+}</p>		
<p>a) Ppdo. púrpuro con xantogenato potásico. b) Color rojo con SCNK y Cl_2Sn.</p>	<p>a) Ppdo. pardo con oxina en medio alcalino. b) Ppdo. pardo con ferrocianuro en medio ácido</p>	<p>Ppdo. amarillo con cobaltinitrito sodico</p>	<p>a) Ppdo. negro sobre lámina de estaño. b) Color azul con rodamina B.</p>		

1. ARSENICO (Arseniato)

Fundamento: Precipitación con mixtura magnesiana (1) de arseniato amónico magnésico. Identificación del arsénico en el precipitado por: a) Reducción a arsénico metálico, pardo negruzco, con cloruro estannoso en medio clorhídrico fuerte (reacción de Bettendorf) y b) Transformación del arseniato amónico magnésico, blanco, en arseniato de plata, rojo pardo.

Procedimiento: Se toman cinco gotas del extracto sódico; se añade ácido nítrico diluído hasta neutralidad o ligera acidez, hirviendo para desalojar el CO_2 (destrucción del exceso de carbonato). Filtrar cualquier precipitado que pueda aparecer (WO_3 , hidróxidos anfóteros). Añadir cuatro gotas de NH_4OH concentrado y cinco de mixtura magnesiana. Agitar fuerte, frotando las paredes del tubo con una varilla. Aparición de un precipitado indica la presencia de arseniato o de fosfato. (En general, este precipitado es cristalino, aunque suele presentar una primera fase amorfa. Un precipitado más bien voluminoso puede ser debido a otros aniones (silicato, molibdato, etc.)) Centrifugar. **Guardar el líquido para el reconocimiento del arsenito.** Lavar el precipitado con un ml de agua fría a la que se añade una gota de amoníaco (el agua sola disuelve lentamente el precipitado). Suspender el precipitado en gotas de agua. Añadir la mitad de la suspensión a un tubito de ensayo que contiene unos cristales de cloruro estannoso disueltos en ClH concentrado y caliente. Hervir. Precipitado pardo negruzco confirma el arseniato. Si aparecen aquí precipitados azules es debido a que el obtenido con mixtura retuvo wolframato o molibdato. Reacción buena y sensible, aunque lenta.

Centrifugar el resto de la suspensión acuosa. Descargar el líquido. Añadir al precipitado blanco, en el fondo del tubo, gotas de nitrato de plata 0,1N. El color blanco cambia a pardo rojizo.

Si hay mucho fosfato, el precipitado adquiere un tono amarillo que puede interferir. Reacción menos sensible y segura que la anterior.

(1) 5.5 g de Cl_2Mg se disuelven en 50 ml de agua. se añaden 10 de cloruro amónico. 13 de amoníaco concentrado y se diluye con agua a 100 ml.

2. ARSENICO (Arsenito)

Fundamento: Del ensayo a) Oxidación a arseniato con peróxido de hidrógeno y reconocimiento del arseniato formado como se ha dicho en 1.

Del ensayo b) Reducción a arsenamina en medio alcalino con aluminio metálico e identificación de la arsenamina con nitrato de plata.

Procedimiento: Ensayo a) Al líquido procedente de la separación de arseniato se añaden cuatro gotas de peróxido de hidrógeno al 3 por 100 y otras cuatro de mixtura magnésiana. Hervir. Frotar con una varilla. Aparición de un precipitado blanco indica la existencia de un arsenito oxidado a arseniato. En este precipitado debe confirmarse el arsénico como se ha dicho en 1.

Ensayo b) Alrededor de medio ml de la disolución preparada se dispone en un tubo de ensayo; se añade otro medio ml de NaOH 2N y una barrita de aluminio. Se tapa el tubo con un corcho sobre el que va montado un microfiltro. En el vástago de éste se pone un poco de algodón, y dentro un disco de papel (sin más algodón) humedecido con una gota de nitrato de plata 0,1 N. Se calienta muy suavemente para que reaccione el aluminio. Si hay arsenito se formará arsenamina, que al incidir sobre el nitrato de plata produce una mancha negra. Si la solución de NO_3Ag es concentrada (50 por ciento) o se pone un cristal de dicha sal sobre el papel, se origina primero un color amarillo que vira al negro, siendo entonces la reacción más sensible. Este ensayo es mucho más sensible que el a) y exige un ensayo en blanco con el aluminio para saber si está exento de arsénico.

El arseniato no es reducido por el aluminio en medio alcalino.

Cuando la cantidad de arsénico es pequeña, principalmente si se encuentra como arseniato, puede quedar retenida en su mayor parte en el precipitado de carbonatos, por lo que conviene investigar el arsénico directamente del problema original. De otra parte, por ebullición prolongada con carbonato

sódico, el arseniato puede ser reducido a arsenito por el ferrocianuro y el arsenito oxidado a arseniato por el ferricianuro, el cobalto y los complejos mercurícos, por lo que se hace precisa la investigación directa del grado de oxidación del arsénico como sigue:

Se verifica el ensayo de reducción a arsenamina con aluminio alcalinizando una muestra (medio ml) del problema con NaOH y haciendo caso omiso del precipitado formado. Reacción positiva indica arsénico como **Arsenito**.

Si la reacción anterior es negativa, a otra toma del problema ácido se añaden unos cristales de bisulfito sódico y se calienta para reducir a arsenito el posible arseniato. Se repite ahora el ensayo anterior. Reacción positiva indica arsénico como **Arseniato**.

Cuando hay arsenito para saber si también coexiste arseniato, es preciso continuar el ensayo de aquél hasta que dé reacción negativa (reducción de todo el arsenito), acidular el problema alcalinizado, reducir con bisulfito y proceder como anteriormente.

3. WOLFRAMIO

Fundamento: Del ensayo a). Formación del azul de wolframio (W_2O_5) por reducción con aluminio en medio ácido.

Del ensayo b). Precipitación con oxina, en medio clorhídrico fuerte, de un posible ester de la oxina y el ácido piro-wolfrámico. (1).

Procedimiento: a) A tres gotas del extracto se añaden tres de ClH concentrado y luego una barrita de aluminio; calentar suavemente. Precipitado azul. El molibdeno origina color amarillo verdoso, el vanadio azul verdoso claro y el uranio verde. El cromato es también reducido a Cr^{+++} , verde. El precipitado

(1) F FEIGL: "Spot Test in inorganic analysis". Elsevier 1958 (quinta edición). pág. 119.

azul del wolframio se destaca siempre. El arsénico puede originar precipitado pardo al cabo de mucho tiempo de calefacción. (Se y Te darían precipitados rojo y negro respectivamente). Buena reacción.

b) A dos gotas del extracto se añade otra de oxina (solución alcohólica al 5%) y tres de CIH concentrado. Color o precipitado pardo, según la cantidad de wolframio.

El Mo, V y Al, precipitan o se colorean de amarillo con la oxina, y el uranilo da pardo rojizo, pero ninguno de estos oxinatos es estable en medio clorhídrico fuerte. Si la cantidad de vanadio es grande, el precipitado es azul sucio que desaparece lentamente con CIH quedando, finalmente, un precipitado amarillo pardusco, menos intenso que el obtenido con wolframio solo. Cuando hay solo wolframio, la reacción es muy buena, pero es poco segura en presencia de Mo ó V.

4. MOLIBDENO

Fundamento: Del ensayo a) Formación del xantogenato de molibdeno de color púrpura.

Del ensayo b) Formación del complejo $\text{Mo}(\text{SCN})_6^{3-}$, de color rojo, por reducción con cloruro estannoso en presencia de tiocianato potásico.

Procedimiento: a) A cuatro gotas del extracto añadir CIH dil, hasta acidez y una pizca de xantogenato potásico sólido. Agitar. Precipitado púrpura. Si hay mucho wolframio puede aparecer un precipitado azul que no perturba. Con grandes cantidades de Mo se originan gotas aceitosas, más oscuras, sobre el color púrpura. En presencia de mucho cromato, el color púrpura inicial vira lentamente al azul. Reacción muy buena y segura.

b) A tres gotas del extracto añadir CIH dil. hasta acidez, tres gotas de $\text{SCNK}0,5\text{N}$ y dos de Cl_2Sn normal. Color rojo intenso inmediato. Reacción buena.

El wolframio da color azul después de cierto tiempo y de calentar.

5. VANADIO

Fundamento: Del ensayo a) Precipitación con α —benzoinoxima (cuprón) en medio ácido.

Del ensayo b) Reducción de V^{5+} a V^{4+} en medio clorhídrico concentrado; oxidación a V^{5+} nuevamente por el Fe^{3+} que, a su vez, se reduce a Fe^{2+} en cantidad equivalente y reconocimiento de éste con la dimetilglioxima en medio amoniacal, añadiendo previamente fosfato sódico para evitar la perturbación producida por el color del $Fe(OH)_3$.

Procedimiento: a) A tres gotas del extracto añadir dos de cuprón (solución alcohólica saturada) y otras de ácido sulfúrico diluído hasta acidez. Precipitado amarillo o amarillo parduzco si hay mucho vanadio.

Los wolframatos y los molibdatos dan precipitado blanco, pero no amarillo. Los cromatos pueden interferir por su color. Ausencia de precipitado significa la inexistencia de W, V y Mo.

b) Poner cuatro gotas del extracto sódico en un tubo de ensayo y otras cuatro de ClH concentrado. Hervir hasta reducir a la mitad del volumen. Si hay mucho vanadio, aparece aquí color azul verdoso de V^{4+} . Enfriar y añadir una sola gota de Cl_3Fe medio normal, dos de fosfato sódico normal, dos de dimetilglioxima (1) y amoníaco hasta alcalinidad. Color rojo ce-reza. Un precipitado amarillo claro de fosfato férrico se produce aún en ausencia de vanadio. Buena reacción.

6. URANIO

Fundamento: Ensayo a) Formación de un precipitado pardo de un probable uranato de oxina en medio alcalino. (2) Ensayo b) Precipitación de ferrocianuro de uranilo.

(1) Solución alcohólica al 1 por 100.

(2) F. FEIGL · Ob., cit., pág. 204.

Procedimiento: a) A dos gotas del extracto, en placa de ensayos, añadir una gota de oxina (solución alcohólica al cinco por ciento). Aparece lentamente un precipitado amarillo pardusco.

Molibdatos, vanadatos y wolframatos dan, en las mismas circunstancias, un color amarillo, pero no precipitado. Reacción buena cuando hay solo uranio; puede ser poco segura en presencia de los otros tres iones citados.

b) A tres gotas del extracto añadir otras de ClH diluído hasta que quede ácido. Añadir ahora ferrocianuro potásico dos normal. Precipitado o color pardo.

Los molibdatos dan la misma reacción, pero el precipitado obtenido con éstos es soluble en el hidróxido sódico diluído, mientras que el de uranio se transforma en $U_2O_7Na_2$ amarillo e insoluble.

7. MERCURIO

Fundamento: Ensayo a) Precipitación de mercurio metálico por reducción con estannito.

Ensayo b) Obtención de amalgama brillante sobre cobre metálico.

Procedimiento: a) A dos gotas de extracto añadir una de NaOH 2N y otra de cloruro estannoso. Precipitado negro inmediato.

El bismuto, que precipitaría Bi metálico, negro, no puede encontrarse aquí porque ha precipitado totalmente con el CO_3Na_2 . (El Te sería reducido lentamente en forma de polvo negro).

b) Poner una gota del extracto sobre una moneda de cobre y encima otra de ClH concentrado. Esperar dos minutos. Lavar con agua y frotar con un paño. Aparece una mancha blanca brillante.

De todos los metales capaces de depositarse sobre el cobre (Ag, Sb, Bi, As) sólo Sb y As pueden encontrarse en el extracto. El antimonio origina a lo sumo, mancha gris acerada y el arsénico gris negruzca, que tarda mucho en depositarse.

En presencia de wolframio o de molibdeno pueden aparecer precipitados o coloraciones azules o verdosas sobre la moneda. Esto no es obstáculo para la reacción, ya que desaparecen al lavar. Con molibdeno la mancha es menos brillante. El vanadio, en gran cantidad, puede interferir y origina una mancha más oscura.

Un resultado positivo para el mercurio indica que el catión está en forma de compuesto poco disociado. Puede saberse si existen los complejos I_4Hg^{2-} ó $(SCN)_4Hg^{2-}$ por las pruebas siguientes.

I_4Hg^{2-} : A dos gotas del extracto añadir una de NaOH 2N y otra de amoníaco diluído. Precipitado pardo.

$(SCN)_4Hg^{2-}$: Acidular cuatro gotas con ClH dil., añadir otra de sulfato de cinc normal y otra de nitrato de cobalto normal. Agitar. Precipitado azul de mercuritocianato de cobalto y cinc.

8. POTASIO

Fundamento: Precipitación de $Co(NO_2)_6K_2Na$, amarillo.

Procedimiento: En un tubo de ensayo se acidulan con ácido acético diez gotas del extracto sódico agitando para que se desprenda CO_2 . Comprobar que la mezcla queda débilmente ácida. Disolver en otro tubo un poco de cobaltinitrito sódico en gotas de agua destilada. Añadir esta solución sobre la primera. Precipitado amarillo.

El catión amonio da la misma reacción y debe estar completamente eliminado.

Si al acidular con acético aparece un precipitado, conviene separarle previamente. Cuando hay mucho vanadio, al acidular aparece un color amarillo pardo (a veces también un precipitado), que no perturba.

9. ESTAÑO

Puede encontrarse en el extracto sódico cuando se encuentra en forma de α —estánico, si bien por ebullición persistente con el carbonato sódico la mayor parte se habrá transformado en β —estánico, no soluble en el reactivo.

Aún cuando originalmente el problema contuviese Sn^{2+} , en el medio alcalino proporcionado por el carbonato sódico es oxidado por el oxígeno atmosférico a Sn^{4+} , o bien puede tener lugar la dismutación en Sn^0 y Sn^{4+} . De cualquier manera, el estaño que haya podido pasar es siempre tetravalente.

Fundamento: Ensayo a) Formación de una luminiscencia azul característica cuando se calientan los compuestos de estaño, sometidos a la acción del hidrógeno naciente, sobre llama del mechero Bunsen.

Ensayo b) Reducción a Sn^{+2} con hierro metálico y precipitación de Cl_2Hg_2 , o mercurio metálico, por adición de cloruro mercúrico.

Procedimiento: A tres gotas del extracto dispuestas en una depresión de la placa, se añaden 5 de ClH concentrado y un trocito de cinc (puro, exento de estaño, ¡ensayo en blanco!) Debe producirse efervescencia; en caso contrario, añadir una gota más de ClH concentrado. Llenar hasta la mitad un tubo de ensayo con agua del caño y agitar con él la mezcla. Introducir en un mechero de buen tiro la parte del tubo que ha estado sumergida en la mezcla reaccionante. En presencia de estaño, la superficie externa del tubo se cubre de un manto de luminiscencia azul.

Para el buen éxito del ensayo es necesario un mechero de buen tiro que tenga abierta por completo la entrada del aire.

b) A diez gotas de la solución añadir ClH concentrado hasta acidez fuerte. Introducir un alambre de hierro o hierro en polvo (éste es más reactivo). Calentar para que se inicie la reacción y dejar unos minutos desprendiendo hidrógeno. Si el hierro no es puro dejará residuo negro carbonoso. Trasvasar el líquido claro a otro tubo y hervir para que los po-

sibles iones de Mo de valencia inferior se reoxiden. Añadir gotas de $\text{Cl}_2\text{Hg}0,5\text{N}$. Precipitado blanco (Cl_2Hg_2), negro (Hg) o gris (mezcla de ambos) indican estaño.

Al reducir con hierro pueden aparecer precipitados azules por reducción de wolframatos o molibdatos (estos últimos cuando se encuentran junto a fosfatos). Se separan por centrifugación. Los molibdatos solos, sin fosfatos, pueden dar soluciones amarillo verdosas o violáceas. En este caso, hervir después de separar el hierro y antes de añadir Cl_2Hg . El vanadio da color verde azulado que, en general, no interfiere. En presencia de W, Mo o V es preferible separar previamente estos iones con cuprón en medio ácido.

10. ANTIMONIO

Se puede encontrar parcialmente en el extracto sódico cuando se añade exceso de carbonato o se separa el precipitado de carbonatos cuando aún está muy caliente la mezcla, y también en presencia de arseniatos que favorecen la disolución. Tiene tendencia a dar soluciones turbias que depositan mal por centrifugación. En presencia de ácidos orgánicos (tartratos, oxalatos, etc.) podrían pasar totalmente al extracto.

Por disminuir notablemente el potencial redox del sistema $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ en medio alcalino, el antimonio que llegue al extracto sódico será, en general, pentavalente.

Este catión se identifica mucho mejor en el grupo insoluble en nítrico y sólo se hacen aquí las reacciones siguientes a efectos de comprobación.

Fundamento: a) Depósito negro de antimonio metálico sobre lámina de estaño. b) Formación de un color o precipitado azul, de composición no conocida, con la rodamina B.

Procedimiento: a) Sobre lámina o papel de estaño se pone una gota de extracto y otra de ClH concentrado. Esperar unos minutos. Mancha negra que se intensifica con el tiempo.

El wolframio origina lentamente precipitado azul; el molibdeno color amarillo verdoso y posible precipitado azul; el vanadio, color amarillo y el mercurio mancha blanca. Al frotar suave con papel de filtro los precipitados y colores desaparecen y permanece la mancha negra del antimonio. El bismuto origina la misma mancha negra persistente, pero este catión no puede haber pasado al extracto sódico en ausencia de materia orgánica. La reacción no es muy sensible y para pequeñas cantidades de antimonio es necesario dejar mucho tiempo actuar la gota sobre el estaño.

b) Se acidulan 5 gotas del extracto con ClH dil., y se añaden 2 más en exceso. Se hierve para eliminar CO_2 . Se separa cualquier precipitado que pueda aparecer (WO_3 , etc.) Se añade, poco a poco y agitando, un volumen igual de Rodamina B (1). Esta cambia su color rojo por azul, o aparece un precipitado azul en presencia de antimonio. La reacción es más sensible si se extrae en benceno. Esta reacción es mucho más sensible que la a) pero falla frecuentemente. Es poco segura.

11. ALUMINIO

Sólo se encontrará en el extracto sódico si la adición de carbonato ha sido excesiva. La mayor parte habrá precipitado como hidróxido y el reconocimiento de esta solución sólo se llevará a cabo a efectos de comprobación.

Fundamento: Formación de una laca de color rosa entre el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el ácido aurintricarboxílico (aluminón).

Procedimiento: A medio ml de la disolución añadir una gota de aluminón (2) y después ácido acético hasta reacción ácida débil. Precipitado rojo rosado.

Si se ha puesto muy ácido, puede disolverse el precipitado si es pequeño. En este caso, adicionar gotas de NH_4OH diluí-

(1) Solución acuosa del reactivo al 0.01 por 100.

(2) Solución acuosa del reactivo al 0.1 por 100

do, agitar y calentar al baño de agua. Flocula el hidróxido de aluminio de color rosa.

Si hay estaño conjuntamente con aluminio, el precipitado es de color rosa violáceo.

Si hay estaño, pero no aluminio, puede obtenerse un precipitado de ligero color rosa al acidular con acético. Si ahora se añade NH_4OH en exceso, el precipitado queda blanco o blanco amarillento, que no puede confundirse con el rosado de aluminio.

Con el antimonio se obtiene un débil tono rosado al acidular con acético, que se desvanece al añadir amoníaco.

En presencia de cromatos el color es rojo naranja.

GRUPO SEGUNDO O CATIONES QUE PRECIPITAN CON EL ACIDO NITRICO

Cationes: Sb^{3+} y $^{5+}$ (Sb_2O_3 , Sb_2O_5); Sn^{4+} (SnO_3H_2) y Ti^{4+} (TiO_3H_2) incoloros.

Fundamento de la investigación: Si se trata el precipitado obtenido con carbonato sódico, con NO_3H concentrado y se calienta a ebullición, los compuestos de antimonio precipitan en principio los ácidos antimonioso y antimónico, blancos voluminosos, que con la ebullición se deshidratan parcialmente dando los respectivos anhídridos, al mismo tiempo que el precipitado disminuye de volumen y adquiere aspecto pulverulento. Si la ebullición se prolonga mucho, el precipitado toma color amarillo del pentóxido de antimonio. También los compuestos de estaño y de titanio pueden adquirir un tinte amarillento por ebullición persistente.

Los compuestos de estaño se oxidan y precipitan ácido metaestánnico blanco voluminoso y los de titanio precipitan, por ebullición prolongada, ácido metatitánico blanco pulverulento.

Conjuntamente pueden precipitar nitratos de bario, estroncio o plomo, blancos cristalinos, insolubles en el nítrico concentrado, o sales básicas diversas. Todos estos precipitados, excepto los de antimonio, estaño y titanio se disuelven al diluir y calentar. El de titanio puede disolverse parcialmente pasando hasta el grupo de los hidróxidos.

Si el wolframio no se ha separado bien, precipitará aquí en forma de WO_3 , amarillo, que tampoco se disuelve al diluir.

Cuando hay Fe^{2+} divalente en el problema y ha precipitado con el carbonato sódico un compuesto ferroso-férrico, negro, con frecuencia persiste aquí un precipitado amarillo parduzco de una sal básica de hierro que es fuertemente retenido especialmente por el ácido metaestánnico.

Los precipitados de este grupo, y en forma particular el de estaño, absorben fuertemente otros cationes, por lo que conviene dejarlos cierto tiempo en digestión al baño maría y lavarlos bien.

El precipitado lavado se disuelve en ácido clorhídrico más H_2O_2 fácilmente, excepto el WO_3 que permanece insoluble.

En porciones de la disolución se identifican Sb, Sn, y Ti.

ESQUEMA

Tratar el precipitado obtenido con CO_3Na_2 por NO_3H conc.—Hervir, diluir, calentar, centrifugar.

Residuo: SbO_4H_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 . *Solución:* Grupos siguientes:

SnO_3H_2 , TiO_3H_2

Lavar y disolver en

$ClH + H_2O_2$

En porciones independientes identificar los cationes.

1. ^a porción Antimonio	2. ^a porción Estaño	3. ^a porción Titanio
a) Con $S_2O_3Na_2$ precipitado rojo.	a) A la llama del mechero, luminiscencia azul.	a) con H_2O_2 , color amarillo naranja.
b) Con C. III más Cl_2Hg , precipitado negro.	b) Con Cl_2Hg previa reducción con hierro metálico, precipitado blanco, gris o negro.	b) con ácido cromotrópico, color rojo pardo.
c) Sobre lámina de estaño, mancha negra.		
d) Con Rodamina B, precipitado o color azul.		

Procedimiento: 1.—El precipitado obtenido con carbonato sódico, privado de la mayor parte de agua, se trata por cinco gotas de ácido nítrico concentrado, o más, según sea la cantidad de precipitado, y se calienta a ebullición a llama directa, con cuidado para evitar proyecciones, prosiguiendo la ebullición hasta reducir el volumen a la mitad (1).

Se diluye con un mililitro de agua más diez gotas de nitrato amónico y se deja al baño maría cinco minutos (2).

2.—El residuo precipitado ha de ser blanco, o ligeramente amarillento, y constituido por: SbO_4H_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , SnO_3H_2 , y TiO_3H_2 . (3).

Un precipitado amarillo vivo puede ser debido a WO_3 que llegó hasta aquí, y otro amarillo pardo, a pequeñas cantidades de sales básicas de hierro.

Se lava bien dos veces con agua caliente, un ml de cada vez, a la que se ha añadido tres gotas de nitrato amónico, poniendo en contacto todo el precipitado con el agua de loción.

Se trata el precipitado por un ml de ClH 1 : 1 más dos gotas de H_2O_2 y se calienta para ayudar a la disolución. Si hay

(1) Para precipitar cuantitativamente los cationes de este grupo sería necesario evaporar a sequedad. Esto tiene el inconveniente de que se formarían sales básicas diversas de otros cationes que luego serían difícilmente solubles. Las pequeñas cantidades de estaño o antimonio que puedan pasar a la solución, no molestan los ensayos del resto de los cationes. La solubilidad del Ti es mayor y por eso se prevé su identificación en el grupo de los hidróxidos.

Si no se ha verificado previamente la precipitación con carbonato sódico y se quisieran separar estos cationes de un líquido problema, sería necesaria la evaporación a sequedad después de la adición del ácido nítrico con los inconvenientes citados. La adición de NO_3H sobre un precipitado de hidróxidos de antimonio, estaño y titanio transforma rápidamente a éstos en los óxidos o ácidos insolubles correspondientes.

(2) Estos precipitados retienen cantidades notables de otros cationes y por eso, a veces, resultan coloreados. La digestión en el baño de agua solubiliza estas impurezas. Así mismo, si han precipitado algunos nitratos insolubles en el ácido concentrado (de bario y estroncio, principalmente) se disolverán al diluir.

El nitrato amónico tiene por objeto impedir la peptización del ácido metaestánnico.

(3) A pesar de tratar con ácido oxidante, parte del antimonio precipita al estado trivalente.

titanio se origina color amarillo naranja que desaparece al hervir. Si el problema contenía vanadio y no ha sido separado bien con el carbonato sodico, el color amarillo con H_2O_2 puede ser debido al vanadio retenido en este grupo.

Un residuo insoluble, amarillo pardo, será de sales básicas de hierro o de WO_3 . (1).

En porciones independientes de esta solución se identifican los cationes:

3. ANTIMONIO

Fundamento: Del ensayo a): Precipitación del oxisulfuro de antimonio, Sb_2S_2O , rojo, por tratamiento con tiosulfato sódico sólido, en medio ligeramente ácido.

Del ensayo b): Reducción del Hg^{2+} a mercurio metálico en medio alcalino fuerte y en presencia de complexona III, que impide la formación de óxido amarillo de mercurio y favorece la reducción. Para verificar este ensayo hay que reducir previamente el Sb^{3+} a Sb^{0} con sulfito sódico.

Del ensayo c) Precipitación del antimonio metálico, en forma de mancha negra, sobre lámina de estaño.

Del ensayo d) Formación de un precipitado o color violeta con Rodamina B, de composición no conocida.

Procedimiento: a). A cinco gotas de la solución se añaden gotas de NaOH 2N hasta reacción alcalina y luego gotas de solución saturada de C_2O_4HK hasta ligera reacción ácida

(1) Aquí pueden permanecer residuos insolubles cuando se trata de problemas inicialmente precipitados en forma de sales poco solubles no atacables por la ebullición con carbonato sódico: por ejemplo haluros de plata sulfatos alcalinotérreos, etc. El $ClAg$ y parte del $BrAg$ se disuelven en NH_4OH conc. y de esta disolución se precipita IAg tratando con IK . El sulfato de plomo se solubiliza en $ClNa$ concentrado y en la disolución se identifica Pb^{2+} con CrO_4K_2 . El SO_4Ba se disuelve en complexona III y NH_4OH dil. y en la disolución se comprueba Ba^{2+} por tratamiento con Cl_2Ca y CrO_4K_2 ... etc.

(pH de 5 a 6), más unos cristales de tiosulfato sódico. Hervir a la llama directa. Precipitado rojo oscuro. Si aparece aquí un precipitado pardo negruzco es que el obtenido con nítrico ha sido mal lavado y ha retenido cantidades importantes de otros cationes, principalmente bismuto, capaces de dar precipitados oscuros con el tiosulfato en las condiciones del problema. En este caso se centrifuga, se descarga el líquido, se añade al precipitado 4 gotas de NaOH y se calienta al baño de agua unos minutos para que el oxisulfuro de antimonio se disuelva formando tiosal. Separar por centrifugación el residuo y a la solución clara (suele quedar amarilla) añadir bioxalato potásico hasta acidez ligera y más tiosulfato sódico. Hervir. Aparece ahora el precipitado rojo, si bien más claro que el que debe resultar en la primera fase, porque aquí se mezcla el rojo con el blanco amarillento procedente del azufre originado por la destrucción de la tiosal del antimonio y la descomposición del exceso de tiosulfato. Este ensayo es común a cualquier grado de valencia del antimonio y no es perturbado por el estaño, por verificarse en presencia del ión oxalato.

La reacción es muy buena, pero hay que tener cierta práctica para que salga bien. Verificar un ensayo paralelo con una sal de antimonio.

Ensayo b). A cinco gotas de la solución se añaden varios cristales de sulfito y se hierve para reducir Sb^{5+} a Sb^{3+} (el Sn^{4+} no es reducido). Se añaden ahora seis gotas de complexona III, dos de $Cl_2Hg0,5N$ y una lentejita de NaOH. Agitar para disolver el hidróxido. Precipitado negro alrededor del NaOH que pronto se difunde por todo el líquido. Buena reacción.

El Sn^{2+} da la misma reacción, pero no puede encontrarse aquí porque todo el estaño es tetravalente después del tratamiento con NO_3H concentrado, y el ácido sulfuroso no lo reduce.

Esta reacción sólo la da el Sb^{3+} , que se oxida a Sb^{5+} reduciendo el Hg^{2+} a mercurio metálico, negro.

Ensayo c). Se pone **una** gota de la solución sobre lámina de estaño. Precipitado **negro** adherente.

El bismuto da la misma reacción, pero aquí, si se ha operado bien, sólo han podido quedar pequeñas cantidades del mis-

mo, por lo que una reacción lenta y débil no debe considerarse positiva. La reacción es poco sensible.

Ensayo d). A una gota de Rodamina B se añaden dos de la disolución. El reactivo cambia su color rojo naranja por otro azul violeta, o se origina un precipitado violeta. Reacción poco segura.

4. ESTAÑO

Se reconoce por los mismos ensayos a) y b) consignados en el número 9 del grupo primero.

5. TITANIO

Fundamento: a) Formación del complejo TiO_2^{2+} , de color amarillo naranja, con el agua oxigenada.

b) Formación de un color rojo pardo con el ácido cromotrópico.

Procedimiento: a) A tres gotas de la solución, en placa, se añaden otras tres de ácido sulfúrico diluido y una de H_2O_2 al tres por ciento. Color amarillo naranja. Si ha quedado vanadio, la reacción es la misma.

b) Se pone sobre papel de filtro una gota de la solución y encima otra de ácido cromotrópico (solución acuosa al cinco por ciento). Color pardo rojizo claro en presencia de titanio, que se acentúa con el tiempo.

El vanadio produce color amarillo que no interfiere la apreciación del color del titanio cuando la reacción se verifica sobre papel de filtro.

GRUPO TERCERO O CATIONES QUE PRECIPITAN CON EL ACIDO CLORHIDRICO

Cationes: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} (incolores).

Fundamento de la investigación.—Al tratar con ClH diluido la disolución nítrica de los cationes, precipitarán los correspondientes cloruros de plata, plomo y mercurioso.

Debido a la abundancia de anión nitrato aquí existente, el plomo sólo precipitará cuando su concentración sea elevada y la mayor parte del mismo pasará al grupo cuarto donde se separa en forma de sulfato.

La existencia aquí de ión mercurioso es problemática, ya que aún cuando originalmente le contuviera el problema, al tratar con carbonato sódico en el grupo primero se habrá dismutado en mercurio metálico y catión mercúrico. Al tratar el mercurio precipitado por el ácido nítrico, se formarán iones Hg_2^{2+} ó Hg^{2+} , lo que depende de la concentración de metal y del tiempo de ebullición. Generalmente, se origina ión Hg^{2+} , a no ser que sea abundante la cantidad de mercurio metálico precipitado.

De otra parte, la identificación de mercurioso en este grupo no prueba que el problema lo contenga, ya que puede provenir de la disolución del mercurio metálico precipitado por la reducción de complejos mercúricos en el tratamiento con carbonato sódico, conforme se ha indicado en el lugar correspondiente (página 115).

Por esta razón, el catión mercurioso debe ser reconocido por ensayo directo, como se indica al final de esta marcha.

Tratando el precipitado de cloruros por agua caliente se solubiliza el cloruro de plomo, que se identifica en la solución por el precipitado amarillo que origina con cromato potásico.

El residuo de cloruro de plata y cloruro mercurioso se trata por NH_4OH en el que el ClAg se disuelve formando el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y el Cl_2Hg_2 ennegrece por precipitar mercurio metálico por dismutación, ennegrecimiento que es suficiente para su caracterización.

La disolución amoniacal se divide en dos partes. A una se añade ioduro potásico y precipitará ioduro de plata, amarillo pálido, en virtud del bajo producto de solubilidad de este precipitado. A la otra se añade ClH dil. hasta acidez. Reprecipitará el Cl Ag al neutralizar el hidróxido amónico.

ESQUEMA DE LA SEPARACION

A la disolución nítrica se añade ClH 2N hasta precipitación total.

<i>Precipitado:</i> ClAg, Cl ₂ Hg ₂ , Cl ₂ Pb. blancos.	<i>Solución:</i> Los cationes de los grupos restantes.
---	--

Tratar por agua caliente

<i>Residuo:</i> ClAg, Cl ₂ Hg ₂ Tratar por NH ₄ OH	<i>Solución:</i> Cl ₂ Pb - Se identifica Pb ²⁺ con CrO ₄ K ₂
--	--

<i>Residuo:</i> Hg + ClHg(NH ₂) negro.	<i>Solución:</i> Ag(NH ₃) ₂ ⁺ Añadir IK.—Precipitado blanco amarillo de IAg.
--	---

Procedimiento: 1.—A la disolución nítrica del precipitado obtenido con carbonato sódico —o al problema original previamente ácido si no se ha tenido necesidad de separar los dos primeros grupos— se añaden cuatro gotas de ClH dos normales y se agita. Se calienta suavemente para favorecer la coagulación de los cloruros, se deja enfriar para que precipite el Cl₂Pb y se centrifuga.

Se pasa el líquido a un tubo etiquetado “grupo cuatro y siguientes”.

El precipitado puede ser: blanco cuajoso, que puede tomar un tinte violáceo por exposición a la luz, de ClAg; cristalino, en forma de agujas, de Cl₂Pb y denso pulverulento de Cl₂Hg₂.

Se lava con un ml. de agua fría a la que se ha añadido una gota de ClH diluido (efecto de ión común).

2.—Se trata el precipitado por un ml. de agua hirviente, centrifugando cuando aún está caliente. Se pasa el líquido claro a un tubo y se añade dos gotas de cromato potásico 0,5N. Precipitado amarillo indica **plomo**.

3.—Al residuo procedente de separar el plomo se añade un ml. de NH_4OH dos normal, poniendo bien en contacto el precipitado con el reactivo. Se centrifuga.

Un precipitado negro intenso inmediato indica **mercurioso**, reacción suficientemente sensible y específica en este grupo, por lo que no se necesita más comprobación.

4.—El líquido claro anterior se divide en dos partes. A una añadir dos gotas de $\text{IK}0,5\text{N}$. Precipitado blanco ligeramente amarillo indica la presencia de **plata**. Aunque el ioduro de plata es amarillo, en presencia de amoníaco tiene color más bien blanco. A la otra, adicionar ClH dil, hasta acidez. Precipita nuevamente Cl Ag .

Todas estas operaciones pueden efectuarse más rápidamente utilizando un microfiltro en lugar de centrifugar.

GRUPO CUARTO: CATIONES QUE ORIGINAN SULFATOS INSOLUBLES

Cationes: Ba, Sr, (Ca), Pb, incoloros.

Fundamento del análisis.—Si se añade ácido sulfúrico diluído, o un sulfato alcalino, al líquido procedente de separar el grupo tercero, precipitarán los sulfatos alcalinotérreos y el de plomo. El sulfato de bario, por ser el más insoluble, precipita enseguida, aún en frío; los de estroncio y plomo, sólo precipitan después de calentar, a no ser que su concentración sea elevada; el de calcio, en general, no precipitará, y sólo lo hará cuando existen grandes cantidades de catión o se añada alcohol abundante.

El alcohol favorece también la precipitación de los sulfatos de plomo y estroncio, pero tiene el inconveniente de coprecipitar sales básicas de cationes hidrolizables, principalmente bismuto, cuya separación aquí puede ser incluso total, aparte de introducir cantidades abundantes de un líquido orgánico en el problema cuya eliminación es necesaria antes de emprender la separación del grupo de los hidróxidos. Por esta razón, no se emplea el alcohol en este esquema y se prevé la investigación del calcio en el grupo de los complejos amoniacaes.

Dada la elevada acidez del problema al llegar a este grupo (ácido nítrico concentrado añadido en el grupo segundo y ácido clorhídrico diluído en el tercero), es preferible utilizar como precipitante el sulfato amónico en lugar del ácido sulfúrico. Una

calefacción moderadamente prolongada asegura la precipitación del plomo y del estroncio.

Tratando el precipitado con agua fría, se disuelve el posible SO_4Ca precipitado, identificando en la solución el Ca^{2+} con oxalato amónico.

En el residuo de sulfatos se extrae el plomo por tratamiento con solución saturada de cloruro sódico en la que el SO_4Pb se disuelve por formación del complejo $\text{Cl}_4\text{Pb}^{2-}$ y en esta disolución se identifica el catión por precipitación con cromato potásico. Es preferible utilizar el ClNa para solubilizar el sulfato de plomo en lugar de acetato amónico, o del hidróxido sódico, porque el acetato disuelve también al sulfato de estroncio, particularmente en presencia de plomo (1), y el hidróxido sódico origina un medio alcalino excesivo que posteriormente causaría dificultades en la separación de estroncio y bario.

Si el residuo que contiene los sulfatos de estroncio y bario se trata con complexona III a un pH 5,6, se disuelve el primero y no el segundo (1). Este hecho se fundamenta en que es más estable el complejo de estroncio ($\text{pK del } \text{YSr}^{2-} = 8,63$) que el de bario ($\text{pK del } \text{YBa}^{2-} = 7,76$), y más soluble el SO_4Sr ($\text{pPs} = 6,56$) que el SO_4Ba ($\text{pPs} = 10$). El pH se fija mediante un indicador mixto adecuado.

Si a la solución que contiene el complejo YSr^{2-} se acidula con SO_4H_2 se destruye el complejo y precipita SO_4Sr . También se puede conseguir esta precipitación añadiendo a la solución un catión que forme complejo más estable con la complexona y que desplace al Sr^{2+} . El sulfato de cadmio es el reactivo más adecuado. Es preferible esta reacción a la primera, por la tendencia que tienen las soluciones de complexona III de precipitar el ácido etilendiamintetraacético cuando se añade cantidad suficiente de ácido fuerte. Este precipitado (cristalino en forma de agujas) puede confundir al poco práctico.

El residuo con el posible SO_4Ba se trata, en medio amoniacal y en caliente, por complexona III, con lo que el SO_4Ba se

(1) Este hecho, así como el método de reparación e identificación de los sulfatos de bario y estroncio que se exponen aquí, han sido investigados por el autor en colaboración con M. Alvarez Bartolomé y R. Moro García. Los resultados obtenidos constituyen un trabajo actualmente en prensa en los Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química.

disuelve. En la disolución se identifica el bario por precipitación con cromato potásico, previo desplazamiento de su complejo por el cloruro cálcico, ya que el catión Ca^{2+} forma complejo más estable, o bien se precipita el SO_4Ba por simple acidulación con ClH .

ESQUEMA DE LA SEPARACION

Problema + $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ - Calentar - Centrifugar.

<p><i>Precipitado:</i> SO_4Ba, SO_4Sr, SO_4Pb. (SO_4Ca) blancos. Se trata por agua fría.</p>	<p><i>Solución:</i> Grupos siguientes.</p>
<p><i>Residuo:</i> SO_4Ba, SO_4Sr, SO_4Pb. Se trata por ClNa.</p>	<p><i>Solución:</i> Ca^{2+} Se identifica con oxalato</p>
<p><i>Residuo:</i> SO_4Ba, SO_4Sr. Se trata por complexona III a pH 5,6.</p>	<p><i>Solución:</i> $\text{Cl}_2\text{Pb}^{2-}$ Se identifica con CrO_4K_2</p>
<p><i>Residuo:</i> SO_4Ba Disolver en NH_4OH más complexona III e identificar el catión con $\text{Cl}_2\text{Ca} + \text{CrO}_4\text{K}_2$, o con ClH.</p>	<p><i>Solución:</i> Y Sr^{2-} Identificar el catión con SO_4H_2 o con SO_4Ca.</p>

Procedimiento: 1.—Al líquido procedente de separar el grupo anterior, añadir 10 gotas de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, calentar a ebullición a fuego directo y dejar luego al baño de agua durante cinco minutos por lo menos. El bario precipita enseguida; el estroncio y el plomo tardan en precipitar. El calcio puede no hacerlo. Centrifugar y descargar el líquido que se reserva para el grupo quinto.

2.—Tratar el precipitado dos minutos por un ml. de agua fría. Centrifugar. Descargar el líquido, alcalinizar con gotas de

amoníaco, añadir cinco gotas de oxalato amónico saturado y calentar. Precipitado blanco de C_2O_4Ca .

Continuar el tratamiento con agua fría hasta eliminación de la acidez del precipitado.

3.—Tratar el residuo por un ml. de solución saturada de $ClNa$. Calentar. Centrifugar. Extraer el líquido y añadir gotas de CrO_4K_2 . Precipitado amarillo de CrO_4Pb . ¡Comprobar que no queda plomo en el residuo!

4.—Tratar el residuo por diez gotas de complexona III al cinco por ciento, una gota de indicador y gotas de $NaOH$ 0,05N hasta color verde sin añadir una sola gota de exceso. Calentar cinco minutos al baño de agua. Si se pone violeta al calentar, añadir más $NaOH$ hasta justa recuperación del color verde (1). Centrifugar. Dividir el centrifugado en dos partes a) y b).

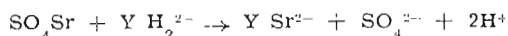
a) Añadir SO_4H_2 diluido hasta color violeta y calentar. Precipitó blanco de SO_4Sr . Cuando hay pequeña cantidad, aparece turbidez que no se aprecia bien sobre el fondo violeta de la solución. En este caso, centrifugar para apreciar el precipitado formado.

b) Añadir cinco gotas de solución de SO_4Cd 2N. Precipitado o turbidez blanca.

5.—Un residuo puede ser de SO_4Ba , o bien de SO_4Sr no extraído en 4. Añadir cinco gotas de NH_4OH conc. y medio ml. de complexona III. Calentar al baño de agua hasta disolución. Adicionar más amoníaco y complexona si el precipitado es abundante y tarda en disolverse. Dividir la disolución en dos partes a) y b).

(1) El indicador es una mezcla de volúmenes iguales de soluciones alcohólicas de rojo de metilo al 0.2 por 100 y de azul de metileno al 0.1 por 100. Este indicador pasa del color violeta rojizo que tiene a pH inferior a 5.2 a color azul sucio a pH \approx 5.4 y a verde a pH \approx 5.6.

El retorno del color violeta obedece al incremento de la acidez por desplazamiento de protones al formarse el complejo:



No debe añadirse un exceso de $NaOH$ porque podría disolverse algo de SO_4Ba .

a) Añadir ClH diluído justo hasta acidez. Precipitado blanco de SO_4Ba (2).

b) Añadir cuatro gotas de cromato potásico 0,5N y varias de cloruro cálcico dos normal. Precipitado amarillo de cromato de bario.

(2) No conviene añadir exceso de ClH porque podría precipitar el ácido Y H_2 . Si algo de estroncio llegó hasta aquí, no precipitará ahora SO_4Sr , y si lo hace, es al cabo de mucho tiempo.

GRUPO QUINTO O DE LOS HIDRÓXIDOS

Cationes: Fe^{3+} amarillo rojizo; Cr^{3+} , verde oscuro, verde grisáceo o verde violáceo; Al^{3+} , Bi^{3+} y Ti^{4+} (parcialmente), incoloros; (Mn^{2+} , incoloro o rosado débil en gran concentración).

Fundamento de la investigación.—En presencia de sales amónicas y con hidróxido amónico en ligero exceso precipitan los cationes de este grupo al estado de hidróxidos, separándose así de los que forman complejos amoniacales estables o de aquellos cuyo hidróxido es bastante soluble y su producto de solubilidad no se alcanza por la disminución en la concentración de OH^- originada por la presencia de abundante catión amonio (efecto de ión común).

El Mn^{2+} , en principio, no precipita en estas condiciones, pero debido al incremento del poder reductor del sistema $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ en medio alcalino, el oxígeno atmosférico va oxidando gradualmente al Mn^{2+} originando la precipitación parcial de ácido manganoso o de manganitos diversos, con lo que este catión se repartiría entre los grupos quinto y sexto. Para evitar esto y lograr que todo el manganeso quede en este grupo, una vez formados los complejos amoniacales se añade peróxido de hidrógeno. El agua oxigenada hay que añadirla después de adicionar el hidróxido amónico y calentar, y no antes, porque entonces se corre el riesgo de que precipiten en este grupo cantidades apreciables de cobalto y níquel al estado de hidróxidos trivalentes, cosa que no tiene lugar, o se verifica en menor

grado, cuando dichos elementos han formado los correspondientes complejos amoniacales.

Debido al carácter gelatinoso de algunos hidróxidos de este grupo (los de hierro, aluminio y cromo), y también a la tendencia que tiene el ácido manganoso de formar manganatos de cinc y de calcio insolubles en medio amoniacal, pueden quedar retenidas aquí cantidades notables de cationes del sexto grupo cuando el precipitado de hidróxidos es muy abundante. En este caso conviene recuperarlos, disolviendo el precipitado en ClH y efectuando una reprecipitación.

Así mismo, si la separación de los aniones con carbonato sódico no ha sido correcta, pueden precipitar aquí wolframatos, vanadatos, molibdatos, arseniatos o fosfatos de calcio y magnesio, principalmente, en pequeña cantidad.

No es conveniente adicionar un exceso de NH_4OH porque el cromo tiene tendencia a dar complejos amoniacales de color malva, y el hidróxido de aluminio podía péptizarse. Una suave calefacción, después de la adición del amoníaco evita, en general, estos inconvenientes.

El precipitado de hidróxidos se disuelve en ClH y en porciones independientes de la solución se identifican los cationes. El reconocimiento del aluminio exige una separación previa porque su reacción con aluminón puede ser interferida por los restantes, bien por el color del hidróxido (Fe , Cr) o porque formen laca parecida (Bi). Esta separación se logra aprovechando el carácter anfótero acusado del $\text{Al}(\text{OH})_3$; basta tratar con ligero exceso de NaOH para que se forme aluminato y en esta solución se reconoce el aluminio. También es necesaria esta separación con NaOH —en este caso en presencia de H_2O_2 — para reconocer el cromo cuando coexiste con cobalto.

Antes de empezar este grupo el problema debe estar exento de materia orgánica y de aniones que puedan impedir la precipitación de algunos hidróxidos (fluoruros) o que formen sales insolubles en medio amoniacal con algunos cationes del cuarto (fluoruros, fosfatos, arseniatos, etc.) circunstancia que ya se ha tenido en cuenta en la preparación del problema y en el tratamiento con carbonato sódico.

ESQUEMA

Al líquido procedente del cuarto grupo se añade NH_4OH concentrado en ligero exceso. Calentar. Añadir gotas de H_2O_2 . Calentar nuevamente. Centrifugar.

Precipitado: Hidróxidos del grupo quinto:
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -pardo rojizo.
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -blanco gelatinoso.
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -verde grisáceo.
 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ -blanco.
 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -blanco
 MnO_3H_2 -negro parduzco.

Solución: Cationes del grupo sexto.

Se disuelve en ClH y en porciones independientes se investigan

1. ^a porción	2. ^a porción	3. ^a porción
Fe^{3+}	Bi^{3+}	Cr^{3+}
a) Con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ precipitado azul.	a) Con Iodocincó-nico. precipitado naranja.	a) Con Ccn Complejona III. color violeta.
b) SCNK . color rojo.	b) Ccn estannito precipitado negro.	b) Con $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ color anarillo; mas H_2O_2 . color azul fugaz.
4. ^a porción	5. ^a porción	5. ^a porción
Ti^{4+}	Al^{3+}	Mn^{2+}
a) Con H_2O_2 color amarillo rojizo.	Con aluminón. previa separación con NaOH . laca rosada.	a) Con bioxalato color rojo.
b) Con ácido cromotrópico color pardo rojizo.		b) Con NaOH , H_2O_2 y bencidina color azul.

Procedimiento: 1.—Al líquido procedente del grupo cuarto se añade, poco a poco y agitando, NH_4OH concentrado hasta que el líquido tenga olor a amoníaco después de agitar, más un exceso de cinco gotas (1). Calentar al baño de agua dos minutos. Añadir tres gotas de H_2O_2 y calentar otro minuto. Centrifugar. Si el precipitado es muy voluminoso, disolver en ClH diluido, añadir gotas de una sal amónica (cloruro, nitrato, o sulfato) y repetir la precipitación. Centrifugar. Añadir el líquido al obtenido en la primera precipitación y guardarle para el grupo sexto. (2)

2.—Se lava el precipitado con agua caliente a la que se añade una gota de NH_4OH diluido. Se trata por 1,5 ml. de ClH diluido, calentando para ayudar a la disolución. Si algo de MnO_3H_2 permaneciera insoluble añadir una sola gota de H_2O_2 para disolverle, hirviendo ahora para descomponer el exceso de peróxido.

3. HIERRO

(Fe^{3+}): **Fundamento:** Ensayo a) Formación de un precipitado de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3\text{Fe}_4$, azul de Prusia, por tratamiento con ferrocianuro potásico. Ensayo b) Color rojo intenso del complejo $(\text{SCN})_6\text{Fe}^{3+}$, por adición de exceso de SCNK .

Procedimiento: a) A dos gotas de la solución, en placa, se añade una de ferrocianuro potásico 2N. Precipitado azul oscuro. Reacción segura.

(1) Al llegar a este grupo el problema tiene ya cantidad suficiente de sales amónicas (nitrato amónico adicionado en el grupo segundo y sulfato amónico en el cuarto): pero si no hubo necesidad de separar esos grupos debe adicionarse aquí un poco de cloruro amónico sólido antes de añadir el hidróxido amónico.

Las sales amónicas tienen las siguientes finalidades: a) disminuir, por efecto de ión común, la concentración de OH^- y evitar que precipiten aquí algunos hidróxidos de cationes del grupo siguiente, b) formar con el NH_4OH una solución reguladora de pH adecuado para la precipitación de los hidróxidos de este grupo; c) servir de electrolito floculante de los hidróxidos que tienden a peptizarse, d) ayudar a la disolución de las posibles sales amido-mercúricas que pudieran precipitar aquí.

(2) Un precipitado pardo negro al añadir el agua oxigenada indica la posible existencia de Mn. y un color rojo claro, la de Co.

b) A dos gotas de la solución añadir cuatro de SCNK0,5N. Color rojo oscuro.

Los colores azul y rojo deben ser intensos. Una débil tonalidad azul verdosa, o un ligero color rojo rosado no son reacciones positivas, y a lo sumo, indicarán indicios del catión, que muy bien pueden proceder de las impurezas de los reactivos.

El Bi^{3+} origina color amarillo con el tiocianato, y el titanio, amarillo naranja con tiocianato y pardo con ferrocianuro, que no interfieren. La reacción es segura.

4. BISMUTO

Fundamento: Ensayo a) Formación de un precipitado rojo naranja de fórmula $\text{I}_3\text{Bi} \cdot \text{B} \cdot \text{IH}$, en la que B representa el alcaloide cinconina, cuando se trata el problema con reactivo iodo-cincónico (solución de yoduro potásico y cinconina). (1)

Ensayo b) Reducción a bismuto metálico, negro, por el estannito sódico.

Procedimiento: a) A dos gotas del reactivo iodo-cincónico, depositados en placa, añadir una de la disolución. Precipitado naranja. Si hay Fe^{3+} puede dar color rojizo por liberación de iodo. En este caso añadir un poco de fluoruro sódico antes de adicionar el problema. Si hasta aquí ha llegado Hg^{2+} puede originar precipitado rojo de I_2Hg que se disuelve totalmente en ligero exceso de reactivo. Un color amarillo claro (presencia de Pb^{2+} ó Sn^{2+}) no es reacción positiva.

El ensayo es bueno y seguro.

b) En la depresión de una placa se ponen dos gotas de Cl_2Sn (comprobar que, efectivamente, el estaño es divalente porque precipita con Cl_2Hg) y después las suficientes de NaOH 2N para disolver el precipitado de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ que inicialmente se forma. Comprobar que la solución queda alcalina. Añadir ahora una gota de solución y agitar. Precipitado negro. Si ha quedado mercurio en este grupo dará la misma reacción. El ensayo es bueno.

(1) Un gramo de cinconina se disuelve en 100 ml de agua acidulada con nítrico, en caliente y después se añaden dos gramos de yoduro potásico.

5. CROMO

Fundamento: a) Formación del complejo YCr^- , en medio ácido, de color violeta intenso al calentar, tratando con complexona III.

b) Formación de cromato alcalino por la acción del H_2O_2 en presencia de NaOH y reconocimiento del CrO_4^{2-} con el mismo H_2O_2 en medio ácido.

Procedimiento: a) A tres gotas de la solución se añaden seis de complexona III al 5 por 100 y se calienta al baño de agua. Color violeta que se intensifica con el tiempo. Reacción buena y segura, salvo si ha quedado retenido cobalto en cantidad importante. En este caso, si no se ha eliminado al calentar el exceso de H_2O_2 añadido en la precipitación, puede aparecer lentamente un color violeta debido a un complejo de Co^{3+} .

b). A cuatro gotas de la solución añadir otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina, más dos gotas de peróxido de hidrógeno. Hervir. Centrifugar. Si hay cromo, el líquido será amarillo. Se comprueba el cromo añadiendo gotas de esta solución amarilla sobre una mezcla de cinco gotas de SO_4H_2 diluido, una de H_2O_2 y diez de eter, agitar. Color azul en el eter.

6. TITANIO

Se verifican las mismas reacciones con H_2O_2 y con ácido cromotrópico consignadas en el núm. 5 del grupo segundo.

Procedimiento: A cinco gotas de la solución se añaden dos de H_2O_2 al tres por ciento. Color amarillo naranja.

La presencia de Fe^{3+} puede perturbar la apreciación del color; en este caso, añadir antes dos gotas de ácido fosfórico conc. para enmascarar el Fe^{3+} . Si el color del cromo impide la observación del color amarillo naranja, se separa previamente aquel tratando las cinco gotas por otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina, dos de H_2O_2 y hervir. Se forma cromato alcalino, soluble, que se separa por centrifugación. El precipitado, que con-

tiene todo el titanio, se disuelve en sulfúrico y en la disolución se verifica la reacción con agua oxigenada. Cuando ha quedado vanadio en el precipitado de carbonatos (grupo primero) puede llegar hasta aquí dando la misma reacción con H_2O_2 . En este caso se verifica el siguiente ensayo con ácido cromotrópico.

A una gota del problema sobre papel de filtro, se añade otra de ácido cromotrópico (solución acuosa al cinco por ciento). Color pardo rojizo que se acentúa con el tiempo. El vanadio, dará a lo sumo, color amarillo o amarillo parduzco si su concentración es grande. El catión férrico origina color verde intenso que puede perturbar y el uranilo, color pardo. En este caso se mezclan en un tubo de centrífuga dos gotas del problema con una de cloruro estannoso y se calienta suavemente para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} y el posible U^{6+} (un poco puede llegar hasta aquí) a U^{4+} . Se centrifuga, y sobre el líquido claro se realiza el ensayo con ácido cromotrópico sobre papel de filtro.

7. ALUMINIO

Se realiza la reacción con aluminón cuyo fundamento se ha expuesto en el número 11 del grupo primero. Previamente hay que separar el catión por tratamiento con exceso de hidróxido sódico.

Procedimiento: A cinco gotas de la solución añadir otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina más tres gotas en exceso. Hervir suavemente para que el posible cromito azul, que haya podido formarse, reprecipite $Cr(OH)_3$. Centrifugar. Al líquido claro e incoloro añadir dos gotas de aluminón y luego ácido acético hasta reacción débilmente ácida, y posteriormente NH_4OH 2N hasta neutralidad o reacción alcalina débil. Calentar al baño de agua. Precipitado rosado.

Una precipitación muy débil debe achacarse a impurezas del hidróxido sódico o de otros reactivos.

8. MANGANESO

Se sospecha su presencia por el precipitado negro parduzco obtenido al añadir H_2O_2 en la precipitación de este grupo.

Fundamento: Ensayo a) Formación del azul de bencidina por oxidación de la base orgánica por el Mn_2O_3 (MnO_2). Ensayo b) Formación del complejo $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$, de color violeta. En ambos ensayos es necesario precipitar antes MnO_2 ó Mn_2O_3 .

Procedimiento: A medio ml. de la solución se añaden gotas de NaOH hasta alcalinidad y luego dos de H_2O_2 . Hervir. Un precipitado negro o pardo oscuro indica la posible presencia de manganeso. Centrifugar y lavar bien el precipitado hasta que quede exento del exceso de álcali.

a) Sacar un poco del precipitado con un agitador y disponerlo sobre un papel de filtro. Añadir una gota de solución acética de bencidina al 0,05 por 100. Color azul verdoso. El cobalto, si hubiese quedado en este grupo, daría una reacción análoga.

b) Al resto del precipitado, añadir medio ml. de la solución saturada de bioxalato potásico. Agitar y dejar estar sin calentar. Lentamente el precipitado de manganeso se disuelve dando color violeta rosado. Reacción específica en este grupo.

Observación: A veces puede obtenerse en este grupo un pequeño precipitado con el hidróxido amónico que no responde a ninguna de las reacciones de identificación. En este caso, es lógico pensar que se trata de sales de cationes del grupo sexto originados por aniones mal separados (fosfatos, vanadatos, wolframatos o molibdatos principalmente), o bien, si el precipitado es amarillo, a uranio que no ha pasado totalmente al grupo primero. En todo caso, la pérdida de iones que esto significa no es grande y éstos pueden ser reconocidos en su grupo correspondiente.

GRUPO SEXTO O DE LOS COMPLEJOS AMONIACALES

Cationes: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, azul intenso; $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, azul más claro; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, rojizo; $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{X}_4\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2-}$ (anión en el que X significa un radical negativo monovalente), Ca^{2+} , Mg^{2+} , incoloros.

Puede tener el líquido de este grupo ligero color violáceo debido a pequeñas cantidades de cromo en forma de complejos aminados cuando la cantidad de este catión es grande o se añadió gran exceso de hidróxido amónico.

Fundamento de la investigación.—Los cationes de este grupo se reconocen en porciones independientes del líquido amoniacal mediante reacciones escogidas para no ser mutuamente interferidas. Debe seguirse el orden que se consigna en la identificación para saber qué precauciones se han de tomar cuando un catión interfiere reacciones posteriores.

Los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} exigen una previa separación con PO_4HNa_2 ; con ese reactivo, en frío y en medio amoniacal, sólo precipitan los dos cationes citados. La tendencia del fosfato amónico magnésico a formar soluciones sobresaturadas, obliga a una enérgica agitación antes de dar como negativa la reacción. El precipitado de fosfatos obtenido se disuelve en acético 6N y en una parte de la solución se identifica el Ca^{2+} por el precipitado obtenido con oxalato amónico, y en la otra el Mg^{2+} por sus reactivos, amarillo de titanio y magnesón. Concentraciones grandes de calcio pueden interferir en los ensayos del magnesio, en cuyo caso se verifican éstos en el líquido procedente de filtrar el oxalato cálcico.

ESQUEMA

Se toman porciones independientes del líquido de este grupo.

1.ª porción	2.ª porción	3.ª porción	4.ª porción	5.ª porción	6.ª porción	7.ª porción
Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺
a) Color azul intenso de la solución. b) AcH + Fe (CN) ₆ K ₄ . Prec. pardo rojizo. c) Benzoinoxima. Color verde.	a) C. III. Color violeta. b) SCNK + cobol color azul.	Dimetilgloxima Ppdo. rosa.	Montequi A y B en medio ácido. Ppdo. violeta.	a) Cl ₂ Su. precipitado negro. b) Moneda de cobre, mancha blanca brillante.	SN ₂ . Precipitado amarillo.	Precipitar con PO ₄ HNa ₂ . Centrifugar. disolver en acético 1) Ca ²⁺ con C ₂ O ₃ . Precipitado blanco. 2) Mg ²⁺ con a) amarillo de titano. Ppdc. rojo. b) Magnesón: Ppdo. azul.

1. COBRE

El color azul intenso de la solución es suficiente prueba de su existencia, salvo en el caso de que haya níquel cuyo complejo amoniacal es parecido.

Se confirma con los ensayos a) y b).

Fundamento: Ensayo a) Precipitación del ferrocianuro cúprico, pardo-rojizo, en medio actico. Ensayo b) Precipitado verde de un complejo interno con la α -benzoinoxima (cuprón).

Procedimiento: a) A dos gotas de la disolución se añade ácido acético hasta acidez y luego dos gotas de ferrocianuro potásico. Precipitado rojizo.

El Co^{2+} da color verde grisáceo; el Ni^{2+} , verde; el Zn^{2+} , blanco; el Cd^{2+} , blanco amarillento; el Hg^{2+} , blanco. Generalmente, el precipitado de cobre destaca sobre todos los demás. En caso de duda, centrifugar y añadir al precipitado gotas de amoníaco concentrado. Se disuelve el precipitado dando un color azul.

b) Sobre una tira de papel de filtro disponer una gota de cuprón, solución alcohólica al 5 por 100, y encima otra de la disolución. Mancha verde claro. Reacción muy buena.

2. COBALTO

Fundamento: Ensayo a) Formación del complejo YCo^- de color violeta, en medio alcalino, con la complexona III.

Ensayo b) Color azul del complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ con tiocianato potásico o amónico en medio alcohólico o acetónico.

Procedimiento: a) A cinco gotas de la disolución se añaden diez de complexona III al 5 por 100 y dos de agua oxigenada. Calentar al baño de agua unos minutos. Aparece pri-

mero un color azul que lentamente vira al violeta, cuya intensidad depende de la cantidad de Cobalto.

El color azul del complejo amoniacal del cobre no interfiere porque casi se desvanece al adicionar la complexona. Sin embargo, el azul del níquel se intensifica, pero no vira al violeta como lo hace el cobalto. El cromo no puede interferir aún cuando haya pasado hasta aquí porque el color violeta que origina con la complexona III solamente se forma en medio ácido. La reacción es muy segura si se tiene la precaución de que el medio esté siempre alcalino.

Se acidulan con acético cuatro gotas de la disolución y se hierve. Añadir, poco a poco y agitando, esta mezcla sobre un volumen doble de otra preparada en el acto disolviendo unos cristales de SCNK en alcohol. Color azul o azul verdoso intenso. Buena reacción.

3. NIQUEL

Fundamento: Precipitado rojo rosado con la dimetilglioxima por formación de un complejo interno.

Procedimiento: A una gota de la disolución, en placa, añadir dos de dimetilglioxima, solución alcohólica al 5 por 100. Precipitado rojo rosado.

La reacción es sensible y segura. El catión ferroso da un color rojo que perturba, pero dicho catión no puede encontrarse aquí puesto que ha sido oxidado en el grupo segundo al tratar con nítrico. El cobre y el cobalto dan coloraciones o precipitados pardos con el reactivo. En este caso, adicionar cuatro gotas de dimetilglioxima. El color rosado del níquel se destaca siempre, excepto cuando hay muy pequeñas cantidades del elemento frente a otras mucho mayores de los cationes interferentes. Aún en este caso extremo, es posible reconocer el níquel si el ensayo se efectúa sobre papel de filtro de la manera siguiente: se pone una gota del reactivo sobre el papel, se deja secar la mancha y encima se deposita otra del líquido. La mancha roja del níquel se destaca.

4. CINC

Fundamento: Precipitación de un mercuritiocianato mixto de cobre y cinc de color violeta, en medio ácido diluído.

Procedimiento: A cuatro gotas de la solución, en tubo, se añaden en este orden, y no al revés, gotas de ácido sulfúrico diluído hasta acidez (¡comprobar que la mezcla queda ácida después de agitar!), una sola gota del reactivo A y cuatro del reactivo B de Montequi. (1) Frotar las paredes del tubo con un agitador. Lentamente aparece un precipitado de violeta claro a violeta oscuro, casi negro, tanto más claro cuanto más cinc haya.

Hay que agitar un rato por la tendencia del precipitado a formar soluciones sobresaturadas. Si el líquido queda alcalino, se obtendrán precipitados blanco-amarillos de sales de mercurio del reactivo B (mercuritiocianato potásico).

Cuando el problema contiene cobre no es necesario añadir el reactivo A. Si la cantidad de cobre es elevada, se obtiene un precipitado verde oscuro que perturba fuertemente. En este caso se procede como sigue:

A cuatro gotas de la solución se añaden otras de ácido sulfúrico diluído hasta acidez. Comprobar que queda ácido. Añadir otras cuatro de SCNK y un cristal de sulfito sódico. Agitar y separar el SCNCu precipitado. Al líquido claro se añaden los reactivos A y B de Montequi procediendo como antes se ha dicho.

En presencia de cobalto se obtiene un precipitado azul claro, el que ya se obtiene con cobalto solo, si bien en ausencia de cinc el precipitado azul tarda en aparecer. Si hay cobalto, añadir a las cuatro gotas del problema una gota de H_2O_2 , agitar, acidular con sulfúrico y continuar como antes. El precipitado obtenido ahora, si hay cinc, será violeta azulado, muy distinto al que origina el cobalto solo.

(1) Reactivo A): Sulfato de cobre. 0.1 g. . ácido sulfúrico concentrado 4 gctas; agua. destilada 100 ml. Reactivo B): Cl_2Hg . 8 g. . $SCNNH_3$. 9 g. . agua. 100 ml.

En presencia de níquel, añadir doble cantidad de los reactivos. Se obtiene un violeta sucio, más oscuro que en ausencia de níquel (1).

Esta reacción para el cinc puede ser muy buena si se siguen fielmente las indicaciones del procedimiento.

5. MERCURIO (Hg^{2+})

Como ya se ha indicado, este catión puede pasar totalmente al grupo primero. Si los precipitados obtenidos en el grupo de los hidróxidos son muy gelatinosos o abundantes, puede quedar retenido o coprecipitado allí parcialmente.

Fundamento: Es el mismo que el consignado en el grupo primero. En el ensayo a) se reduce a mercurio metálico (precipitado negro), en el medio alcalino del problema, por el Cl_2Sn . Y en el b) se forma la amalgama sobre moneda en medio ácido.

Procedimiento: a) A tres gotas del problema, añadir una de Cl_2Sn . Precipitado negro o grisáceo. Evitar un exceso de reactivo que pondría el medio ácido, haciendo la reacción más lenta,

(1) Con el reactivo B de Montequí pueden obtenerse los siguientes precipitados que pueden servir de orientación e incluso de identificación de los iones que precipitan:

Cu^{2+} solo, verde amarillento

Co^{2+} solo, azul que tarda en aparecer. Frotar con una varilla.

Zn^{2+} solo, blanco que tarda en aparecer y solo en soluciones concentradas.

$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$, siendo la concentración de cobre igual o superior a la del zinc, color negro o verde oscuro. Si la concentración de Cu es mucho menor que la del zinc, color violeta claro o malva, o violeta oscuro.

$\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$, azul claro con precipitación rápida.

En medio muy concentrado también se pueden obtener:

Cd^{2+} solo, blanco.

$\text{Cd}^{2+} + \text{Co}^{2+}$, azul claro.

$\text{Mn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ y $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$, verde intenso a negro.

Operando en las condiciones que indica el procedimiento, el reconocimiento del Zn es seguro, salvo en el caso en que la solución sea excesivamente concentrada de cationes, en cuyo caso se obtendrán precipitados oscuros. Basta diluir antes de realizar el ensayo para que la identificación del Zn sea segura.

o dando precipitado blanco o blanco grisáceo. Aun en medio alcalino y no existiendo mercurio, se puede obtener un precipitado blanco de hidróxido de estaño.

b) Acidular una gota del problema con otras de ClH. Depositar una gota de la mezcla ácida sobre una moneda de cobre. Esperar dos minutos. Lavar la mancha y frotar con un paño o con papel de filtro. Mancha blanca brillante. Buena reacción.

6. CADMIO

Fundamento: Precipitación de sulfuro de cadmio, amarillo. En presencia de cationes que den sulfuros negros (Cu, Co, Ni) se añade suficiente cianuro potásico para formar los respectivos complejos, que por ser más estables que el correspondiente del cadmio, no precipitan sulfuros. También el Hg^{2+} forma sulfuro negro, pero éste es soluble en exceso de sulfuro sódico formando una tiosal.

Procedimiento: A cinco gotas de la disolución se añaden otras de CNK0,5N hasta total decoloración. (Si la disolución es ya incolora no es necesaria la adición de CNK). Añadir ahora, gota a gota y agitando, diez gotas de SNa_2 al 20 por 100. Calentar al baño de agua. Precipitado amarillo.

Si hay Hg^{2+} , se origina con las primeras gotas de SNa_2 un precipitado negro, soluble en exceso de reactivo. Si ha llegado hasta aquí Sb, se obtendrá con las primeras adiciones de SNa_2 un color o turbidez amarilla rojiza que desaparece con más sulfuro. Si persiste un precipitado negro que no se disuelve en exceso de sulfuro es prueba de que no se añadió suficiente cianuro. Repetir, en este caso, el ensayo añadiendo más cantidad de CNK.

El cinc origina un precipitado blanco que no perturba.

En presencia de mucho cobre, que exige la adición de mucho CNK, puede aparecer un precipitado rojo cristalino de ácido rubeanhídrico $(\text{CSNH}_2)_2$ al añadir el SNa_2 , que se disuelve al calentar.

7 y 8. CALCIO Y MAGNESIO

Fundamento: Si se trata el líquido correspondiente a este grupo con fosfato sódico se precipitan los fosfatos de estos cationes. En el medio amoniacal en que se encuentra el problema y en frío, no pueden precipitar otros fosfatos.

Se disuelve el precipitado de fosfatos en acético diluido. En una parte de la disolución se identifica el calcio por precipitación con oxalato amónico. Si la cantidad de calcio es abundante, conviene tratar toda la disolución acética con oxalato, ya que el calcio puede perturbar las reacciones del magnesio. En otra parte de la solución acética, o bien en la misma si hubo necesidad de separar el calcio, se identifica el magnesio por formación de lacas coloreadas, en medio alcalino, con los reactivos magnesón y amarillo de titano.

Procedimiento: A medio ml. de la disolución amoniacal se añaden cinco gotas de fosfato sódico. Se agita fuerte frotando las paredes del tubo con un agitador (el precipitado de magnesio tiende a formar soluciones sobresaturadas). No calentar. Se centrifuga. Se desprecia el líquido y el precipitado se lava una vez con medio ml. de agua a la que se han añadido dos gotas de amoníaco diluido. (El agua sola disolverá parte del precipitado). Se disuelve el precipitado en medio ml. de ácido acético 6N, calentando si es necesario. Un posible residuo insoluble (estaño, antimonio, titanio, etc., que hayan podido pasar hasta aquí) se desprecia. (A veces, cuando hay mucho calcio y magnesio, o ambos, puede quedar parte sin disolver, lo que no es obstáculo para su análisis).

Calcio: A cinco gotas de la disolución se añaden otras cinco de oxalato amónico y se calienta al baño de agua. Turbidez o precipitado blanco indica calcio.

Se comprueba separando el precipitado por centrifugación, disolviéndole en clorhídrico y ensayando a la llama. Color rojo ladrillo.

Magnesio: Se ponen tres gotas de la disolución acética en sendos tubitos de ensayo. A uno se añade una gota de amarillo

(1) Amarillo de titano: Solución alcohólica al 0.1 por 100. Magnesón: Solución al 0.1 por 100 en alcohol de 50 por 100.

de titanio y al otro, una de magnesón (1). Se añaden ahora gotas de NaOH 2N a cada uno de ellos hasta franca alcalinidad. Color o precipitado rojo vivo con amarillo de titanio, y color o precipitado azul claro con magnesón, comprueban el magnesio.

Si la cantidad de calcio es grande, puede perturbar, aunque los cambios de tonalidad no son tan acusados. En este caso, se practican las reacciones después de separar todo el calcio con oxalato.

El magnesón vira al violeta claro en medio alcalino. No debe confundirse este cambio de color con el franco color o precipitado azul cuando hay magnesio.

Los precipitados se hacen más visibles y las coloraciones más intensas si se calienta al baño maría. Las reacciones son muy buenas.

CATIONES QUE SE RECONOCEN DIRECTAMENTE DEL PROBLEMA

Los cationes amonio y sodio hay que identificarlos en el problema original porque se introducen en el transcurso de la marcha analítica.

Los cationes mercurioso, mercúrico, estannoso y ferroso pueden experimentar cambios en su número de oxidación, lo que también exige su reconocimiento directo.

En el lugar correspondiente (página 121) ya se ha indicado que el arsénico puede oxidarse o reducirse en el tratamiento con carbonato sódico y la manera de reconocer la valencia original.

1. AMONIO

Fundamento: Desprendimiento de amoníaco por acción del hidróxido sódico y reconocimiento del gas por su olor, reacción alcalina sobre papel indicador húmedo o color pardo sobre papel impregnado en solución $\text{SO}_4\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}_2$.

Procedimiento: Montar el microfiltro sobre un tapón que ajuste al tubo de ensayo. Introducir una capa suave de algodón en el vástago del microfiltro para que se retenga cualquier can-

tividad de líquido proyectado o arrastrado. Disponer en la parte superior del microfiltro, sin algodón como soporte, un trozo de papel indicador (universal) humedecido, o bien un disco de papel de filtro humedecido en una solución preparada por mezcla de una gota de solución 2N de sulfato manganoso y otra de peróxido de hidrógeno al tres por ciento.

Poner en un tubo de ensayo cinco gotas del problema y diez de NaOH 2N; comprobar que la mezcla queda fuertemente alcalina, añadiendo más NaOH si es necesario. Calentar suavemente. Con cantidades grandes de NH_4^+ se nota enseguida olor a amoníaco (1). Montar el microfiltro con el papel indicador o con el reactivo manganoso. Reacción alcalina con el primero y color pardo oscuro con el segundo. Con pequeñas cantidades de amoníaco puede obtenerse un color pardo apenas perceptible. En este caso, añadir una gota de solución de bencidina a la mancha. Aparece un color azul o azul verdoso.

2. SODIO

Fundamento: Precipitado amarillo de un acetato triple de uranilo, cinc y sodio, tratando el problema con el reactivo de Kolthoff (acetato doble de uranilo y cinc).

Procedimiento: A dos gotas del problema claro, lo más neutro posible, neutralizando con amoníaco si está ácido o con clorhídrico si es alcalino y centrifugando el posible precipitado que se origine en la neutralización, se añaden diez del reactivo, agitando con una varilla de vidrio. Precipitado amarillo.

Todas las sales de sodio colorean de amarillo persistente la llama del mechero.

(1) En el tratamiento con carbonato sódico en el grupo primero, el amonio debe haber sido ya reconocido

3. MERCURIOSO

Fundamento: Precipitación del Cl_2Hg_2 y dismutación del precipitado por tratamiento con NH_4OH .

Procedimiento: Cuatro gotas del problema se tratan por gotas de CIH 2N. Si no aparece precipitado blanco no hay mercurioso. Un precipitado blanco puede ser de cloruros de este catión, de plata, de plomo o de oxiclорuros de antimonio o bismuto. Centrifugar, descargar el líquido y al precipitado añadir una gota de NH_4OH 2N. Color negro intenso en presencia de Cl_2Hg_2 .

4. MERCURICO

Fundamento: Del ensayo a) Reducción con cloruro estannoso en medio clorhídrico y precipitación de cloruro mercurioso blanco, mercurio metálico negro o mezcla de ambos, gris. Del ensayo b) Formación de amalgama blanca brillante sobre cobre metálico.

Procedimiento: A cuatro gotas del problema añadir otras de CIH diluido. Separar cualquier precipitado que pueda formarse. Comprobar que el líquido ya no precipita con más clorhídrico. Dividir en dos porciones para los respectivos ensayos el líquido claro.

a) A la parte mayor añadir dos gotas de cloruro estannoso (comprobar que el Sn^{2+} del reactivo no se ha oxidado, viendo si precipita con Cl_2Hg). Precipitado blanco, gris o negro inmediato.

En presencia de molibdatos puede obtenerse un color o precipitado azul en frío; con wolframatos, precipitado amarillo en frío, que se torna azul al calentar. Estos precipitados pueden perturbar. Cuando el Hg^{2+} se encuentra en forma de complejo iodurado o de tiocianato, no es reducido. (Véase nota al pie de la página 115).

b) Una gota de la solución se deposita sobre una moneda de cobre limpia. Esperar dos minutos. Lavar con agua y frotar con un paño. Mancha blanca brillante.

El catión Ag^+ da una mancha análoga, si bien desaparece al frotar; este catión debe estar precipitado con ClH .— Bi^{3+} y Sb^{3+} , $^{5+}$ dan manchas de color negro que toman brillo ace-
rádo al frotar. Tardan más al depositar y, en general, no per-
turban.

Véase en el número 7 del grupo primero, los ensayos para el caso en que el Hg^{2+} se encuentre formando complejo.

5. ESTANNOSO

Fundamento: a) Reducción del azul de metileno a la leucoforma incolora. b) Precipitación con Cl_2Hg . (Reacción inversa a la del mercuríco).

Procedimiento: Sobre una gota del reactivo (1), en placa, añadir otra del problema ácido (el Sn^{2+} no es estable al aire en medio alcalino). Decoloración más o menos rápida, según la cantidad de Sn^{2+} .

La reacción es específica, pues aún cuando otros muchos reductores (Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{2+} ; etc.), decoloran al reactivo, ninguno es estable al aire. Los demás cationes reductores estables al aire, (Fe^{2+} , V^{3+} , U^{2+}), no actúan sobre el reactivo. En un medio ambiente cargado de SH_2 la reacción resultará siempre lentamente positiva.

En presencia de mucho cromo o de cationes coloreados, diluir previamente el problema.

En presencia de Sn^{2+} , los iones del hierro, arsénico, antimonio, vanadio, molibdeno, wolframio y uranio, no pueden existir en su grado de valencia superior.

(1) Solución al 0.1 por 100 en ClH normal.

b) A dos gotas de la solución se añaden dos de Cl_2Hg . Precipitado blanco, gris o negro.

Naturalmente, si existen los iones mercurioso o mercúrico no puede haber estannoso.

6. FERROSO

Fundamento: Formación de dimetilglioximato ferroso, de color rojo.

Procedimiento: A dos gotas del problema, añadir dos de dimetilglioxima y luego amoníaco diluido hasta alcalinidad débil. Color rojo intenso. Si con el amoníaco precipitan otros cationes que puedan interferir por su color, centrifugar. El líquido que sobrenada es de color rojo. Este color se debilita con el tiempo a causa de la oxidación del ión ferroso en el complejo en medio alcalino.

El níquel puede interferir por el color de su precipitado con el reactivo. En caso de que exista este catión, añadir un ligero exceso de reactivo y calentar. Centrifugar. Se deposita el precipitado rojo rosado del níquel y sobrenada el color rojo oscuro del complejo ferroso. Si la reacción resultara incierta, añadir al problema gotas de amoníaco hasta alcalinidad, cuatro de CNK0.5N y, posteriormente, el reactivo. El níquel no precipita por formar complejo con el CNK.

RESUME

On propose une méthode analytique systématique de cations sans précipitation de sulfures, en employant, comme réactifs de séparation, le carbonate de sodium, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, le sulfate d'ammonium et l'hydroxide d'ammonium employés dans ce même ordre, résultant ainsi six groupes de cations: le soluble dans le carbonate de sodium, l'insoluble dans l'acide nitrique, celui des chlorures, celui des sulfates, celui des hydroxydes et celui des complexes ammoniacaux.

Dans chaque groupe on a choisi les réactions d'identification de telle sorte qu'autant que possible, d'autres séparations ne soient pas nécessaires.

En plus des cations d'investigation ordinaire, on a inclus les W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , U^{6+} et Ti^{4+} .

Le système a été essayé avec succès dans les laboratoires de la chaire et a des avantages non douteux sur la méthode classique du SH_2 , entre autres, le manque de gas toxiques et la rapidité dans la manipulation.

Aplicación de la Teoría de velocidades absolutas de reacción.

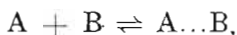
II. Cálculo del número de choques moleculares

POR

L. GARZÓN RUIPÉREZ

Los principios de la Teoría cinética de los gases permiten deducir las correspondientes expresiones para calcular el número de choques que tienen lugar entre dos especies A y B o bien entre una especie y los elementos de la pared que forman el recipiente en el que el gas está confinado. Una deducción más elegante de estas fórmulas utiliza los conceptos fundamentales que forman la piedra angular de la Teoría de velocidades absolutas de reacción (1). El razonamiento seguido (2) se basa en establecer la siguiente interpretación para el fenómeno de la colisión: Si en honor a la sencillez suponemos que las especies A y B son átomos, se considera que al chocar se forma un agregado A...B con una energía de enlace y una vida pequeñísimas. Como señala Hinshelwood (3) "the molecule AB is nothing but a pair of atoms in collision". Realmente el tiempo de vida de A...B es tan pequeño que dicho agregado debe disociarse al término de un solo período de vibración, existiendo solamente durante ese tiempo, por lo que el fenómeno de la colisión habrá

concluído al final de dicho período. Dado el estado de caos molecular, resulta que en todo momento y lugar deberá existir un equilibrio dinámico entre los átomos A y B y su agregado A...B, y como el factor determinante del choque es la destrucción de ese agregado, se infiere que puede ser considerado como el complejo activado AC. El número de colisiones por unidad de volumen y por unidad de tiempo podría obtenerse multiplicando la concentración de los agregados por su frecuencia de destrucción, es decir por $\frac{1}{2}[A...B]N$, siendo N la frecuencia de vibración de los átomos A y B en el CA según la línea de acción de la interacción que los une. De lo dicho se infiere que el fenómeno podrá representarse del siguiente modo:



teniendo la constante de equilibrio el valor:

$$K = \frac{A...B}{[A][B]} = \frac{\text{Producto funciones partición } A \ B}{\text{Producto } f_p \text{ de } A \times \text{Producto } f_p \ B} e^{-\frac{\epsilon}{KT}}$$

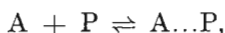
Si como parece plausible suponer, dada la débil interacción entre A y B, el efecto del choque no influye, al menos de una manera apreciable, sobre la naturaleza y clase de las energías implicadas, resulta que en el cómputo de las funciones de partición del CA deberán figurar las mismas contribuciones que para los átomos A y B libres, con las únicas salvedades de los térmicos rotatorios y vibratorios ausentes en éstos. Realizando el cálculo y teniendo presente $\epsilon \simeq 0$, se obtiene el resultado correcto para el número Z.

La deducción de la fórmula del número de choques sobre una pared puede realizarse por un procedimiento similar al que acabamos de exponer, si bien con un matiz diferencial debido al hecho de que en el caso actual se trata de un proceso heterogéneo debido a la intervención de los átomos o constituyentes de la pared. Dada la sencillez de esta deducción y habida cuenta de su interés en orden a la mejor comprensión de los razonamientos posteriores, la insertamos a continuación.

Choques sobre una pared.—Podemos formarnos una imagen del transcurso del fenómeno teniendo presente a) que el CA se forma entre el átomo colisionante y un átomo P de la

pared y b) que en todo momento existe un equilibrio dinámico entre los átomos "gaseosos" y los adsorbidos. Debe admitirse como hipótesis que los complejos adsorbidos poseen dos grados de libertad traslatoria, lo que en cierto modo resulta razonable suponer dada la débil interacción que no consiente la localización de aquéllos en puntos fijos de la superficie.

El equilibrio mencionado puede representarse por el esquema:



y por lo dicho anteriormente, $Z = [A \dots P]N$ siendo N la frecuencia de vibración de los átomos A y P según la línea de acción de la fuerza de interacción.

Con objeto de poder hallar la constante de equilibrio debemos determinar previamente las funciones de partición de las especies implicadas en el choque. Son éstas las siguientes:

Para $A \dots P$:

$$f_t = \frac{2\pi m K T}{h^2}; \quad f_v = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{K T}}\right)^{-1}; \quad f$$

Para A :

$$f_t = \frac{(2\pi m K T)^{3/2}}{h^3}; \quad f_v = 0 \quad f$$

Para P :

$$f_t = f_v = f = 1$$

f_t y f_v representan respectivamente las funciones de partición traslatoria y vibratoria; f incluye el producto de las demás, si las hubiere, comunes éstas, debido, como ya señalamos en otro lugar, a la débil interacción incapaz de modificar los niveles energéticos correspondientes. Para los átomos de la pared dichas funciones de partición pueden tomarse iguales a la unidad (del concepto de función de partición).

Desarrollando el cálculo, se obtiene:

$$Z = [A \dots P]N = [A][P] \left(\frac{K T}{2\pi m}\right)^{1/2}; \quad \text{como}$$

$$[A] = n \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3}; [P]=1, \text{ resulta}$$

$$Z = n \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

fórmula idéntica a la obtenida por el tratamiento clásico.

En la bibliografía que hemos podido consultar no hemos visto que este procedimiento de abordar los fenómenos de colisión se haya extendido al caso de un "gas bidimensional", siendo por esto que hemos realizado el estudio correspondiente a ese "estado" y obtenido diferentes fórmulas cuya validez ha podido ser comprobada utilizando el procedimiento clásico.

Antes de seguir adelante conviene que definamos el concepto "gas bidimensional". Se entiende por tal una colectividad de átomos o moléculas cuya característica más genuina es que poseen dos grados de libertad traslatoria según dos direcciones contenidas en la superficie asiento de los mismos. Se trata realmente de una película de adsorción unimolecular (unicapa) en la que las moléculas no están fijas a determinados puntos de la superficie y disponen además de la extensión suficiente para permitir los desplazamientos sobre la misma.

Para este modelo de gas bidimensional vamos a considerar fundamentalmente los dos casos siguientes:

- 1) Choques por cm^2 y por segundo Z_1
- 2) Choques por cm . y por segundo Z_2
- a) Tratamiento que se da en este trabajo para Z_1

El fenómeno del choque puede interpretarse como ya se ha indicado imaginando que en todo momento existe equilibrio entre el CA y los átomos que lo forman, viniendo determinado Z_1 por $\frac{1}{2} [A...A]N$ donde N es la frecuencia de vibración según la línea de acción de la interacción A...A. Podemos representar el fenómeno por el esquema:



Para hallar la constante de equilibrio hallemos primeramente las funciones de partición.

Para los átomos A:

$$f_r = \frac{2\pi m KT}{h^2}; \quad f$$

Para el CA:

$$f_r = \frac{2\pi 2m KT}{h^2}; \quad f_r = \left(1 - e^{-\frac{hr}{KT}}\right)^{-1}; \quad f_{rot}; \quad f$$

donde, como de costumbre, las “efes” se refieren en todos los casos a la unidad de superficie. f representa las demás funciones de partición si fuese preciso considerarlas, las cuales serían las mismas para los átomos y para el CA, pues debido a la débil interacción A...A, no parece plausible imaginar una modificación de los niveles energéticos como consecuencia del choque. Cabe, no obstante, considerar en el CA una rotación alrededor de un eje perpendicular a la línea de unión de los átomos y a la superficie, siendo esta la razón de que hallamos incluido en la relación de funciones de partición del CA, la correspondiente a una rotación como la que acabamos de mencionar.

Cálculo de f_{rot} .—Se demuestra la energía de un rotador viene dada por la expresión

$$\epsilon_{rot} = \frac{J^2 h^2}{8\pi^2 I KT}$$

(en la Mecánica cuántica en lugar de J^2 se pone $J(J+1)$).

y como aquí sólo cabe considerar una sola orientación del plano de la órbita de giro, el grado de degeneración no será $2J+1$ sino 1, pudiéndose por tanto escribir:

$$f_{rot} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I KT} J^2} dJ = \frac{(8\pi^2 I KT)^{1/2}}{h}$$

El momento de inercia I es, para una molécula homonuclear, $I = \mu r_A^2 = m r_A^2/2$, donde r_A es la distancia interatómica. Sustituyendo este valor de I en f_{rot} , se obtiene:

$$f_{rot} = \frac{2(\pi^2 KT m)^{1/2} r_A}{h}$$

Por otra parte

$$K = \frac{[A \dots A]}{[A]^2} = \frac{\text{Producto de } f \text{ de } p \text{ para el } CA}{(\text{Producto de } f \text{ de } p \text{ para } A)^2} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}$$

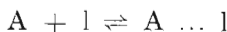
Sustituyendo los valores de las "efes" y poniendo $\varepsilon \cong 0$, resulta

$$Z_2 = \frac{[\overset{\Delta}{A} \dots \overset{\Delta}{A}]_v}{2} = \pi^2 r^A \left(\frac{\pi K T}{m} \right)^{1/2}$$

b) **Tratamiento clásico.**—La fórmula que acabamos de deducir ha sido obtenida siguiendo un razonamiento paralelo al utilizado para el gas ordinario por cuya razón no lo vamos a insertar aquí (3).

2. **Chocos por cm. y por segundo.**—En el gas bidimensional esta magnitud es análoga al número de choques por cm^2 y por segundo en el gas ordinario. Sobre la superficie donde está localizado el gas bidimensional cabe considerar un recinto limitado por una línea cerrada, dentro de la cual quedaría confinado el gas. Se trata de calcular el número de impactos de las moléculas del mismo sobre un cm. de longitud por segundo.

El proceso puede ser representado por el esquema:



donde l representa un átomo de esa línea. Si el átomo A enlazado a l posee movilidad, la función traslatoria poseerá un solo grado de libertad. Para los átomos de l las funciones de partición son iguales a la unidad. Además deberemos considerar la función vibratoria de $A \dots l$, según la línea de acción de la interacción $A \dots l$.

Se tiene:

$$K = \frac{[A \dots l]}{[A][l]} = \frac{(2\pi m K T)^{1/2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}} \right)^{-1}}{\frac{2\pi m K T}{h^2} \cdot 1} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}$$

$$Z = N[A \dots l] = [A][l] \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2} \text{ y como } [A] = n ; [l] = 1 ;$$

$$\text{resulta } Z_2 = n \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Tratamiento clásico.—Supongamos que existan n moléculas por cm^2 . De éstas una fracción dn_u moléculas/ cm^2 , poseerán una velocidad comprendida entre u y $u+du$. Aquéllas que alcanzan la línea de 1 cm. y cuyas direcciones de movimiento están contenidas en el ángulo $d\alpha$ limitado por dos rectas infinitamente próximas que pasan por la normal a dicha línea vendrán dadas por la expresión

$$dn_u, \alpha = \frac{dn_u \cdot d\alpha}{\pi} \quad \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^2}$$

de las cuales llegarán a la citada línea en un seg. todas las contenidas en una superficie paralelogramica de base un cm. y de altura u los O , valor de la proyectado de la velocidad u sobre la perpendicular a la base; es decir

$$\begin{aligned} \frac{dn_u \cdot d\alpha}{\pi} \quad \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^2} \times u \cos \alpha \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} &= \\ = \frac{u \cdot dn_u \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}{\pi} \quad \frac{\text{moléculas}}{\text{seg.}} \end{aligned}$$

Para tener el total de las que percuten en 1 seg. debemos integrar para todas las velocidades, entre 0 e ∞ y para todos los ángulos entre 0 y $\pi/2$, es decir

$$\begin{aligned} \text{N.}^\circ \text{ de choques} &= \int_0^\infty \frac{u \cdot dn_u}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \alpha \cdot d\alpha = \\ &= \frac{n \bar{u}}{\pi} \quad \text{pues} \quad \bar{u} = \int_0^\infty u \cdot cn_u \end{aligned}$$

Por otra parte aplicando la ley de distribución de Maxwell para un gas bidimensional y calculando el valor de u , resulta

$$\bar{u} = \left(\frac{\pi K T}{2 n m} \right)^{1/2}, \text{ que sustituido en el resultado anterior conduce a la expresión } Z_2 = n \left(\frac{K T}{2 \pi m} \right)^{1/2}$$

que coincide con la hallada anteriormente.

BIBLIOGRAFIA

(1) *The Theory of Rate Processes*, Glasstone, Laidler, and Eyring, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. N Y and London, 1941.

(2) *The Kinetics of Chemical Change*, Hinshelwood, Oxford at the Clarendon Press, 1940, pág. 35.

(3) *Tratado de Química-Física*, Glasstone, Aguilar, 1957, pág. 153.

SUMMARY

Applying the Theory mentioned in the title it has been possible to deduce the equations which permit to calculate the number of molecular collisions for different cases having reached to identical results as with, the classical treatment. Special mention is made in the case of collisions which may be considered in a bidimensional gas.

B) SECCION DE CIENCIAS GEOLOGICAS

Ha fallecido el Excmo. Sr. D. Maximino San Miguel

El 19 de mayo del año 1961 falleció en Cartagena el excelentísimo señor don Maximino San Miguel de la Cámara, perdiendo con ello la geología española uno de los hombres que más ha contribuído a su desarrollo. Doctor en Ciencias Naturales a los veintitrés años y catedrático de la Universidad de Barcelona a los veinticuatro, puede decirse que es un ejemplo de toda una vida dedicada a la enseñanza y la investigación científica. A lo largo de ella fue muy extensa la labor realizada, varios los cargos de responsabilidad a que ascendió, pocos los honores obtenidos...

Pero nosotros no queremos hacer aquí una reseña histórica, ni enumerar sus publicaciones, ni dibujar su semblanza humana. Nos proponemos únicamente recordar, y hacer resaltar, dos características de su labor que han de ser ampliamente consideradas cuando en el futuro se enjuicie la historia de la geología española. Nos referimos a la formación de nuevos geólogos, y a su capacidad de comprensión para las nuevas ideas científicas.

La difícil, y a veces ingrata tarea de formar nuevos valores fue uno de los objetivos que se impuso a San Miguel de la Cámara desde sus primeros tiempos en Barcelona y no lo abandonó hasta el final de su vida docente. De aquí que encontremos hoy gran número de sus antiguos alumnos convertidos en cate-

dráticos u ocupando cargos de responsabilidad en distintos organismos. Son los ayudantes, adjuntos y auxiliares que se doctoraron bajo su dirección o simples postgraduados a los que prestó ayuda, difícil de conseguir en muchos sitios. Para esta labor nunca supo decir que no, y se merece con tanta propiedad como el que más, el título de Maestro.

Asimismo, fue también ejemplar en la comprensión de nuevas hipótesis científicas o en la adopción de nuevos métodos de trabajo. Trató siempre de estar al día. De no adocenarse viviendo y repitiendo lo tomado como cierto en su juventud. "Nunca acaba uno de formarse", nos dijo muchas veces, dándose cuenta del movedizo campo en que se desenvuelven los conceptos científicos. Y también: "Las nuevas ideas son como puertas que se abren en el callejón sin salida en que a veces nos encontramos. Hemos de asomarnos a ellas para ver si conducen a alguna parte y en caso afirmativo, seguirlas".

Su trayectoria científica en el terreno concreto de la Petrología puede dividirse en tres etapas que nos dan la pauta del desarrollo de esta disciplina en nuestra Patria. La primera es eminentemente descriptiva que culmina con la publicación de "Estudio de las rocas eruptivas de España", en 1933. Es la síntesis de todo el conocimiento petrográfico de España hasta ese momento, al mismo tiempo que establece la clasificación mineralógico-estructural de todas las rocas hispanas conocidas.

Tres años más tarde se inicia el apogeo de la química aplicada a las cuestiones genéticas y a la sistemática de las rocas no sedimentarias. Monta entonces un laboratorio de geoquímica en la antigua Universidad Central de Madrid, donde se realizaron gran número de análisis petroquímicos, lo que motiva la publicación de trabajos encaminados a cuestiones de índole petrogenética.

Alrededor del año cincuenta las tendencias transformistas, que ya venían desarrollándose en la década anterior, adquieren fuerza y se produce la controversia más virulenta de toda la historia de la geología. San Miguel de la Cámara no permanece indiferente ante los hechos planteados. Estudia con cuidado las nuevas corrientes e interviene de forma decisiva en la lucha, apoyándolas. Quizás los no geólogos no se den cuenta

de la importancia del hecho del cambio de conceptos. Era nada menos que admitir que no son las rocas las que se mueven en el interior de la corteza terrestre, sino los fenómenos. La secuela que esto implica en la geología es enorme, al mismo tiempo que obliga a gran parte de esta ciencia a hacerse "más química" y "más física" que antes.

Tal cambio en un hombre, formado en las ideas divulgadas por Rinne, Rosenbusch, Ossan, Michel-Levy, etc., supone una mentalidad abierta y comprensiva que pocas veces se da en los maestros ya consagrados.

Estos son los dos aspectos de su vida que queremos recordar con más fuerza pensando que le tocó vivir en una época de crisis en los conceptos científicos, y de crecimiento de la geología. En ambos dejó bien impresa su huella con signo positivo.

L. G. F.

El cuaternario español y su fauna de mamíferos

Ensayo de síntesis (1)

POR

M. CRUSAFONT PAIRÓ

Los terrenos cuaternarios ocupan en España una extensión considerable, pero su estudio sistemático ha sido emprendido muy recientemente. La constitución de la Asociación para el estudio del Cuaternario (AECUA) y la celebración del Vº Congreso del INQUA (1957) han sido jalones muy importantes para el progreso de su conocimiento. El estudio del conjunto de las faunas de mamíferos escalonadas a lo largo del Pleistoceno no ha sido tampoco abordado, causa por la que los conocimientos zoológicos concernientes a nuestro Cuaternario son muy incompletos y bastante defectuosos. Sin embargo, la existencia de un gran número de yacimientos paleontológicos acompañados de industrias paleolíticas permitiría interesantísimos estudios a este respecto.

(1) Este trabajo fué publicado en francés en la revista "Anthropos". (del Moravské Museum de Brno (Checoslovaquia) en su volumen de 1960 (*Mammalia Pleistocaenica*). Traducción de M. Barrero García. Instituto de Geología Aplicada. Universidad, Oviedo.

Sin tener en cuenta la importancia capital de la fauna ibérica del Terciario, la fauna del Cuaternario presenta una serie de problemas no resueltos por el momento y del más alto interés. Es necesario como punto de partida hacer un inventario de las especies citadas por los diversos autores, desde los primeros hallazgos en el valle del Manzanares realizados por Prado, Lartet y Verneuil en 1862 hasta la actualidad. Se trata de una auténtica necesidad, puesto que desde el año 1910 que aparece el catálogo de Harle —época anterior al descubrimiento de los yacimientos más importantes del Cuaternario español— no existe ningún trabajo de conjunto (salvo algunos Catálogos regionales) que reúnan los numerosísimos hallazgos dispersos que han sido realizados durante la última mitad de nuestro siglo. La tarea es ciertamente delicada puesto que las determinaciones han sido realizadas, en la mayor parte de los casos, por arqueólogos y no por paleontólogos, y esto hace que a veces sean bastantes vagas e imprecisas. La nota presente no es más que un primer ensayo de síntesis bajo la luz de nuestras recientes ideas sobre el Cuaternario, de esta fauna de mamíferos y de su repartición en el espacio y en el tiempo.

A lo largo del Pleistoceno la Península Ibérica ha sufrido transformaciones climáticas debidas a su situación geográfica muy particular. Las huellas de las grandes glaciaciones cuaternarias aparecen en las diversas cadenas montañosas, de una manera especial en los Pirineos; pero a pesar del carácter continental de la Península, su baja latitud debió atenuar considerablemente las duras condiciones climáticas que reinaban en la mayoría de los terrenos europeos.

Durante el Pleistoceno inferior, la Península Ibérica se mantuvo completamente aparte del medio glacial. Las condiciones climáticas eran las de un régimen árido con características esteparias más próximas a las del dominio pluvial africano que a las del dominio boreal europeo. Más tarde, los cambios de clima producidos por los episodios glaciares del Pleistoceno medio y superior dejaron sentir sus efectos sobre la Península, pero solo la glaciación del Würm pudo afectar plenamente el área total del país, sea por las manifestaciones nivales, sea por los fenómenos de tipo periglacial. A pesar de todo, el carácter fronte-

rizo entre ambos dominios climáticos, tuvo una influencia decisiva sobre la evolución de la Península durante los últimos tiempos del Pleistoceno, determinando hechos diferenciales muy acusados entre las áreas nórdica y meridional de nuestro país.

Los cambios climáticos han quedado perfectamente registrados en las características de la fauna de mamíferos que nos informan con facilidad sobre las diferencias que habíamos invocado, de tal manera que la variedad regional actual del territorio peninsular tuvo que ser más marcada aún durante los tiempos cuaternarios.

PLEISTOCENO INFERIOR

VILLAFRANQUIENSE INFERIOR

Los terrenos cuaternarios más antiguos de la Península Ibérica corresponden a las masas de fanglomerados muy extendidas y abundantes en todo el área de la Meseta Castellana, en relación con los pediments marginales y los "inselbergen" propios de unas condiciones climáticas de gran aridez. Estos materiales que se conocen generalmente con el nombre de "rañas" (Hernández Pacheco) no presentan restos fósiles; no obstante han sido situadas en el límite Plio-pleistocénico por su relación con las formaciones marinas portuguesas del Plioceno (Ribeiro y Cotelo Neiva). La rica biocenosis de Villaroya en la Baja Rioja (Logroño, Cuenca del Ebro) de edad Villafranquiense, está contenida en materiales en perfecta relación con las "rañas" ibéricas, por lo que se pueden datar éstas con certeza. (Fig. 1).

El yacimiento de Villaroya, el más importante del Villafranquiense ibérico, fue descrito por Carvajal en 1928. Este autor sitúa las siete especies descritas en el Plioceno inferior, es decir, en el nivel del Rosellón. Las excavaciones realizadas posteriormente por Villalta y el autor de estas líneas dieron un conjunto muy importante de piezas cuyo estudio parcial (carnívoros, roedores, perisodáctilos y proboscídeos) fue el tema de la tesis del primero (Villalta 1952). Este autor había situado el biotopo de Villaroya en el Villafranquiense en la época inmedia-

tamente anterior a la glaciación del Günz. Durante estos dos últimos años las nuevas excavaciones que he comenzado en la localidad de Villaroya han suministrado un precioso cúmulo de piezas nuevas. Sobre la base de este material (colecciones del Museo de Sabadell), el autor de esta nota está realizando en colaboración con J. Viret, de Lyon, una revisión de la fauna de Villaroya teniendo como fin la redacción de una monografía paralela a la de Saint-Vallier de la misma época y publicada recientemente por mi querido colega francés.

Por el momento, y de acuerdo con esta revisión, se puede señalar en Villaroya las especies siguientes: *Ursus etruscus*,

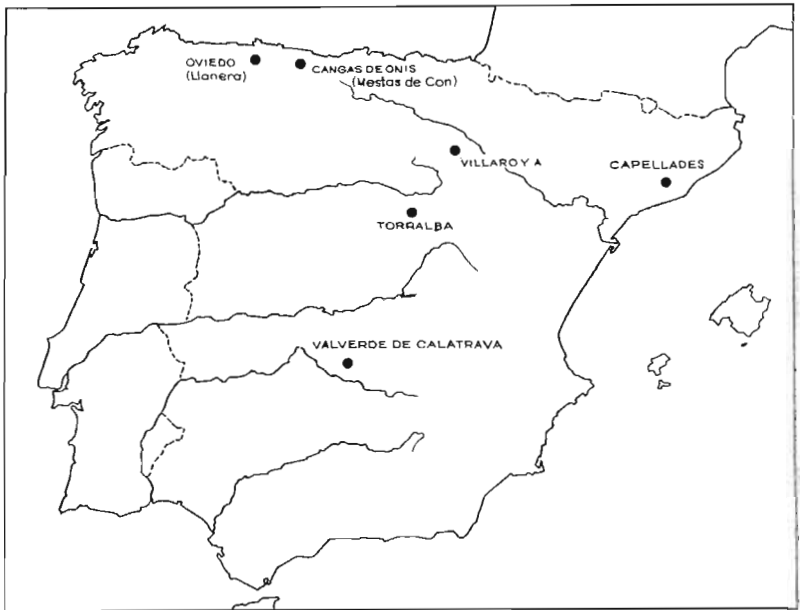


Fig. 1.—Los yacimientos de mamíferos del Villafrankiense español.

Nyctereutes megamastoides, *Vulpes alopecoides*, *Canis* sp., *Pannonictis ardea*, *Crocota perrieri*, *Euryboas lunensis*, *Meganthereon meganthereon*, *Homotherium crenatidens*, *Felis* (*Lynx*) *issiodorensis*, *Acinonyx pardinensis*, *Mimomys pliocaenicus*,

**Hystrix refossa, Castor plicidens, Dicerorhinus etruscus, Hippa-
rion crusafonti, Gazellospira torticornis, Gazella borbonica, Cer-
vus ramosus, Cervus cfr. cingulifer, Hesperoceras merlae, ? Me-
galovis sp., Leptobos stenometopon, ? Anancus arvernensis.** Lo más notable de esta asociación es su gran analogía con la de Saint-Vallier, de la cual difiere solamente por dos o tres formas. Por esto se debe fijar su edad como del Villafranquiense típico —niveles inferiores— a pesar de la presencia de un **Hippa-
rion** que en España representa un endemismo análogo a los numerosísimos que se encuentran en la Península durante el Terciario. Esta semejanza, apenas disfrazada por la presencia de alguna forma de origen africano como el **Hesperoceras** es tanto más sorprendente en cuanto que Saint-Vallier se encuentra en el loess periglaciario y Villaroya en un dominio estepario de aridez climática muy acusada. La fauna de los dos yacimientos nos muestra, pues, una euritermia muy notable que le permitía adaptarse a condiciones muy diferentes sin graves dificultades.

Aparte de la biocenosis de Villaroya, una de las más importantes del Villafranquiense del occidente europeo, otros restos diseminados por todo el dominio de la Península permiten certificar la presencia de este piso en algunos lugares con seguridad. Parece ser que la extensión de los depósitos Villafranquienses es en España bastante considerable. Una gran parte de los materiales atribuidos antiguamente al cuaternario “diluvial” deberá ser sin duda incorporada al Villafranquiense “sensu lato”. Algunos restos de mamíferos aislados, procedentes de las formaciones detriticas situadas al pie de las alineaciones orográficas importantes, nos permiten fijar esta edad. En los Pirineos orientales por ejemplo, la presencia de restos de **Mastodon** en los depósitos rojos de piedmont en la cuenca terciaria de Cerdeña nos prueba ciertamente esta antigüedad. Así, en la Cadena Prelitoral Catalana los travertinos de Capellades contienen en su base **Elephas (Paralephas) trogontherii** que se puede datar probablemente como del Villafranquiense. Algunas citas aisladas de **Equus stenorhis** (Rubí, Tarrasa, etc., en la cuenca Prelitoral de Cataluña) no nos ofrecen una garantía absoluta.

VILLAFRANQUIENSE SUPERIOR (1)

Por encima de los materiales del Villafranquiense antiguo, el Pleistoceno inferior está también representado por depósitos que contienen elementos faunísticos arcaicos. La asociación del **Elephas meridionalis** con especies diversas de origen terciario justifica su atribución a los estadios del Villafranquiense superior que representan probablemente el interglaciar Gunz-Mindel. Como no es muy propio hablar de una primera interglaciación en un territorio como el de la Península Ibérica completamente alejado del dominio de las glaciaciones boreales, prefiero utilizar el término de Villafranquiense superior.

Debe trasladarse probablemente a esta época la asociación faunística de Valverde de Calatrava, al oeste de la Mancha, en relación con las erupciones volcánicas de Ciudad Real. La fauna descubierta por E. Hernández-Pacheco (1921) estaría compuesta de **Elephas (Archidiskodon) meridionalis**, **Hippopotamus major**, **Cervus dicranus**, **Leptobos etruscus** y **Equus cfr. mosbachensis**, según la revisión hecha por Schlosser (1921). Aunque Hernández-Pacheco había colocado esta biocenosis en la segunda interglaciación; el conjunto parece indicar mejor un interglaciar Gunz-Mindel.

También es posible atribuir a la misma época la biocenosis del yacimiento de Torralba (Soria) situado como el anterior en la Meseta Castellana. Se trata de un yacimiento muy rico que contiene gran cantidad de restos de elefante; fue descubierta por el Marqués de Cerralbo. El yacimiento de Torralba presenta según este último **Elephas (Hesperoloxodon) antiquus**, **E. (Archidiskodon) meridionalis**, "**Rhinoceros**" sp., **Bos.**, de gran talla; **Cervus elaphus**, y **Equus caballus** de tipo arcaico. Las piezas de **Elephas** pertenecen en la mayor parte de los casos al tipo **antiquus** (alrededor de 30 individuos), pero algunos otros parecen indicar un **meridionalis** evolucionado hacia el anterior.

(1) Los yacimientos que situamos aquí en el Villaranquiense superior corresponden al Cromerense y, como decimos en un trabajo reciente (1960) de acuerdo con puntos de vista más modernos, deben ser considerados como postvillafanquienses.

Harle (1910) admitía dos formas en coexistencia; pero podía tratarse de una transición entre las dos. La revisión de este precioso conjunto ha sido comenzada por Aguirre. Esta fauna está acompañada de una industria de tipo chelense evolucionado. Su edad debe corresponder al mismo interglaciar Gúnz-Mindel aunque durante los últimos años haya habido una tendencia a rejuvenecer este horizonte al que el Marqués de Cerralbo consideraba como quizás el más antiguo de Europa con industria lítica.

De esta época es probablemente también la iniciación de relleno de algunas cuevas del área cantábrica. Algunas en efecto contienen depósitos que se pueden atribuir posiblemente a los últimos tiempos del Villafranquiense. La caverna de Mestas de Con (Cangas de Onís, Asturias) descrita por Llopis y por Fraga (1955) contiene una biocenosis propia del interglaciar Gunz-Mindel o de la segunda glaciación.

Fraga ha citado *Machairodus* clasificado por Villalta y Crusafont, así como *Dicerorhinus etruscus* y *Cervus elaphus*. Recientemente he hecho una revisión de los materiales de esta procedencia y he establecido la lista siguiente: *Homotherium crenatidens*, *Ursus* cfr. *etruscus*, *Oryctolagus* sp., *Equus* cfr. *sussenbornensis*, *Dicerorhinus etruscus*, *Orthogonoceros* sp. *Cervus* cfr. *elaphus*, *Capreolus capreolus* y *Bison priscus*. Esta fauna presenta una gran similitud con las de Sussenborn y Voigtstedt en Alemania y la de los niveles inferiores del Forest Bed de Norfolk. Es la más rica del Villafranquiense después de la de Villaroya.

Es preciso aún, hacer notar la presencia de la mutación *andrewsi* del *Elephas antiquus* en la cueva de Llanera (Oviedo) según los restos que hemos descrito hace algunos años.

Algunas menciones aisladas del *Elephas meridionalis* en Andalucía (Lachar, Pantano de Cubillas y Cortes de Baza, en Granada; Cuevas de Vera, en Almería y Horta en Barcelona) aunque dudosas, podrían quizás indicar una mayor extensión de los depósitos del Villafranquiense superior. Asimismo la mención del *Dicerorhinus etruscus* señalada en los Tejares de Málaga por Falconer sería de gran interés si pudiera ser confirmada, dada la presencia en este dominio de niveles de una cierta extensión del Plioceno marino.

PLEISTOCENO MEDIO

Existen en España numerosas citas faunísticas que corresponden a épocas anteriores a la última glaciación y que se pueden sin duda referir al Pleistoceno Medio. Sin embargo es difícil establecer el nivel exacto de su procedencia. En algún caso no hay industria o, si existe, no es suficientemente explícita para determinar la situación estratigráfica de la biocenosis. En otros casos, la biota en cuestión es bastante pobre en especies y no se ha utilizado hasta este momento el método de la fluorita para llegar a cronologías absolutas. A pesar de todo, se llega a veces a conclusiones bastante claras.

Parece en efecto, que algunas terrazas desarrolladas a lo largo de los ríos españoles más importantes deben incluirse en el Pleistoceno medio. El nivel de base de algunas cuevas de la zona cantábrica y de algunas del Levante y del Sur de la Península pueden probablemente pertenecer a esta misma época. Finalmente, los suelos rojos y las costras calcáreas ("caliche") propias de regímenes climáticos cálidos, pueden ser atribuidos a momentos determinados del Pleistoceno medio.

Las terrazas del Manzanares (Madrid), subafluente del Tajo, han suministrado documentos paleomastológicos muy abundantes a través de casi un siglo de trabajos. Estos restos se encuentran generalmente asociados a una industria lítica que ha sido objeto de numerosos estudios por lo que no existen graves problemas respecto a su cronología.

Se deben los primeros estudios a Prado, Vilanova y otros (San Isidro); pero los trabajos básicos sobre la industria y la cronología de las terrazas del Manzanares han sido realizados por Obermaier, Wernert y Pérez de Barradas; recientemente (1957) una revisión de la geología y la cronología de estas formaciones es debida a Riba.

La terraza superior contiene una variedad arcaica de **Elephas (Hesperoloxodon) antiquus** denominada **platyrhynchus** por Graelis asociada a **Cervus elaphus**, **Megaceros**, **Bos**, **Equus** y **Dicerorhinus mercki** con una industria clacto-abbeyllense. Su edad debe ser considerada como del Mindel o quizás aún del primer interglaciador, ya que la fauna podría corresponder a las

dos épocas. La terraza media del Manzanares presenta **Elephas (Archidiskodon) meridionalis** representada por su variedad santprestiense evolucionada, según Villalta y Aguirre, E. (**Hesperoloxodon**) **antiquus** **Dicerorhinus mercki**, **Bos primigenius**, **Cervus elaphus**, **Bison priscus**, **Equus caballus** y otras formas asociadas a una industria achelo-tayaciense, que puede representar un conjunto segundo Riss-interglaciar. De todas maneras la presencia de **Elephas meridionalis** es bastante sorprendente. La terraza baja pertenece ya con seguridad al Pleistoceno superior.

Las terrazas del Jarama, vecino del Manzanares, contienen también restos que se pueden llevar a estos mismos horizontes. La superior no presenta ninguna fauna; pero la media ha suministrado como la correspondiente del Manzanares, E. (**Hesperoloxodon**) **antiquus** que nos demuestra la misma edad.

Los diversos ríos de la Meseta tienen un sistema de terrazas comparables a las de los ríos de Madrid. Su estudio se debe sobre todo a Hernández-Pacheco E. y F. y a Aranegui. Sin embargo los documentos paleontológicos son escasos y no permiten una datación segura, y de hecho la relación de sus terrazas superior y media con el Mindel y el Riss respectivamente ha sido establecida sobre todo por analogía.

Alguna cosa semejante debe decirse a propósito de la vertiente mediterránea. El río mejor conocido a este respecto es el Llobregat que proviene de las vertientes de los Pirineos orientales. En Manresa, su afluente el Cardoner ha dado, en su terraza superior una fauna muy demostrativa con **Elephas (Archidiskodon) meridionalis**, **Dicerorhinus etruscus**, **Hippopotamus major** y **Equus** sp. (Masachs y Villalta, 1953); en Esparragera presenta **Hippopotamus major** (Crusafont) y en Hospitalet de Llobregat E. (**Archidiskodon**) **meridionalis**. Esta asociación revela una edad mindeliana por lo menos, igual que en el caso de la terraza superior del Manzanares. En la terraza media se ha encontrado en Martorell E. (**Hesperoloxodon**) **antiquus** y por esto se le puede atribuir con certeza una edad rissense. La inferior debe ser emplazada también en el Wurn.

La cuenca del Besós presenta un sistema de dos terrazas en el Congost y sus afluentes. La superior contiene en su tri-

butario el Ripoll, **E. (Hesperoloxodon) antiquus** y **Equus** sp. en Sabadell (Crusafont y Truyols), el primero según un hallazgo reciente y todavía inédito; la inferior como la de Llobregat es también Wurmiense.

En otros ríos de la vertiente mediterránea no se encuentran asociaciones tan demostrativas como en el Llobregat. Sin embargo algunos hallazgos aislados nos permiten la generalización de las edades ya enunciadas para las diferentes terrazas fluviales. El río Ebro, por ejemplo, presenta a su paso por Logroño y en una de sus terrazas altas, **E. (Hesperoloxodon) antiquus** según Del Pan y la misma especie ha sido señalada en el curso inferior del Gállego, en Villanueva del Gállego, cerca de su confluencia con el Ebro, según Harle. Así pues parece verosímil suponer una edad Mindel para esta terraza, puesto que el ejemplar de Logroño presenta caracteres arcaicos que le ligan a **E. (Archidiskodon) meridionalis**.

Algunos hallazgos aislados de **E. antiquus** permiten suponer que el Pleistoceno medio está representado en otros tipos de formaciones en el dominio de la Península. Las citas de Las Corts, en Barcelona (subespecie **itálicus**) y en Tarrasa (con dudas) en lo que concierne a Cataluña, y de Cantillana y Rinconada (Sevilla) referente al sur (también dudoso) son los datos que parecen apoyar esta suposición. Pueden también pertenecer al interglaciar Riss-Wurm las diversas localidades con **Hippopotamus** en Cataluña (Reus, Tarrasa, Sarriá y Usall) ya que no se puede descartar la posibilidad de su atribución a algún intermedio caliente o templado del Wurm.

La caracterización estratigráfica de niveles inferiores de cuevas de la zona Cantábrica nos presenta un problema interesante. En algunas de ellas, sea por el hecho de encerrar una industria antigua (anterior al Musteriense), sea por sus propios elementos faunísticos, el pleistoceno medio parece estar representado. Sin embargo la atribución de niveles inferiores es delicada cuando no hay industria, por el hecho de que las capas eventuales con una fauna caliente, situadas en la parte inferior, pueden pertenecer al último interglaciar o bien a algún intermedio del Wurm. La célebre Cueva del Castillo (Puente-Viesgo, Santander) una de las más notables del Pleistoceno europeo,

descubierta por Alcalde del Río y estudiada por el padre Breuil y Obermaier, contiene en su base niveles con **Ursus Spelaeus** y **Rangifer tarandus**, inferiores a otros con **Dicerorhinus mercki** y **Cervus elaphus** con industria achelense y musteriense. En este caso se puede aceptar una edad rissense para las capas inferiores, y del interglaciario Riss-Wurm para la fauna de tipo caliente. Este mismo interglaciario parece presentarse en otras cuevas cantábricas como la de Cueva Morín (Villaescusa) y la de Pendo (Camargo), en la provincia de Santander, con un Musteriense con **Dicerorhinus mercki**, ya que su atribución a un período templado del Wurm no es imposible.

Fuera de la región cantábrica se observan hechos análogos en otras cuevas. En la cueva navarra de Olazagutía (Ruiz de Gaona, 1951), la asociación **Rhinoceros megarhinus-Hippopotamus** sugiere también el último interglaciario aunque esta fauna esté mezclada con elementos posiblemente más modernos. En la zona catalana, la Cueva de Toll (Barcelona) explorada metódicamente por Thomas y Villalta (1957), y en la que la fauna ha sido analizada con detalle por Kurten (1958), ha mostrado también en las capas inferiores la asociación "caliente" de **Dicerorhinus mercki-Hippopotamus** por debajo de los niveles francamente wurmienses, aunque sin industria, puede también situarse en el último interglaciario, tal como indican los autores mencionados.

Pero la fauna más original de este período es la de las cuevas de Baleares. Las Islas Baleares, separadas de la Península antes del Cuaternario o en los primeros momentos de esta era, muestran una serie de endemismos extremadamente notables, cuya edad no pudo determinarse con exactitud hasta hace poco tiempo por el descubrimiento de algunos de sus restos en una playa tirreniense (Cuerda y Muntaner, 1956). Se trata de los elementos siguientes, bastante frecuentes en las diversas cuevas de Mallorca (Porto Cristo, Porto Colom, Cala Figuereta, Campanet, etc.): **Myotragus balearicus**, **Hypnomys morphaeus**, **Nesiotites hidalgo**, y en Menorca: **Hypnomys mahonensis**. También algunos reptiles. Esta fauna ha sido estudiada por D. Bates (1909, etc.) y por Andrews. Estos autores nos muestran la semejanza de algunas de estas formas con otras especies análogas.

encontradas en Córcega y en Cerdeña, lo que estaría de acuerdo con la idea de que todas estas islas del Mediterráneo occidental mantuvieron relación con una masa emergida única, la Tirrénida. Esta fauna es contemporánea a la de **Elephas antiquus** del continente: pero no se ha encontrado hasta el presente ninguna forma característica asociada a estas extrañas formas del Tirrenense balear.

PLEISTOCENO SUPERIOR

Los primeros tiempos del Pleistoceno superior se caracterizan por un enfriamiento muy marcado del clima en la Península Ibérica. Sus manifestaciones son muy visibles por la impronta dejada por la glaciación del Wurm en los Pirineos y, en

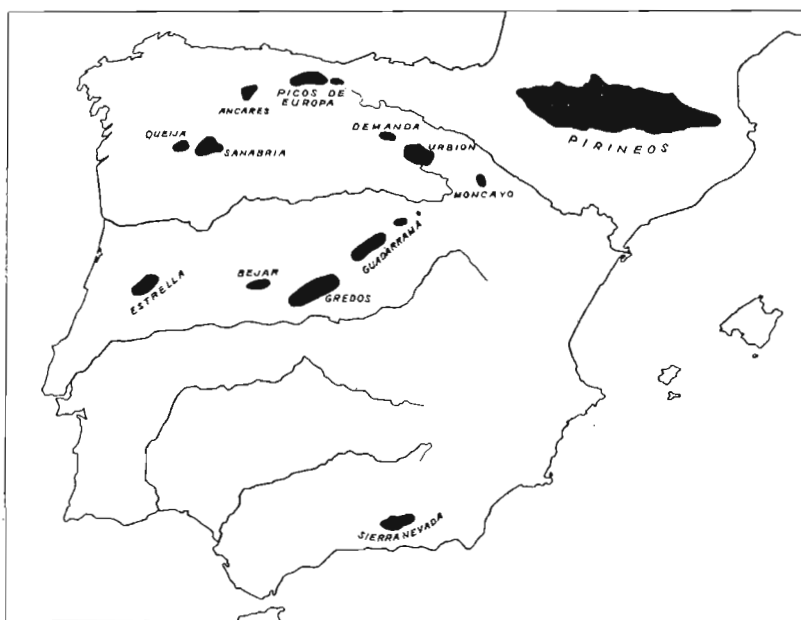


Fig. 2.—Focalidad glaciaria máxima del Cuaternario español.

grado menor, en otras cadenas montañosas (Fig. 2). Por primera vez se puede hablar estrictamente de la llegada a España de una fauna fría. Faunas árticas y alpinas con otras típicas

de un estepa fría hicieron su entrada en el país y algunas de ellas se mantienen todavía en asilos montañosos de los que desaparecen poco a poco.

La fauna fría aparece en las terrazas inferiores de los ríos de la Península; sus materiales no están ya rubeficados. La terraza inferior del Manzanares contiene, en efecto, **Elephas (Mammontheus) primogenius astensis**, **Equus**, **Cervus**, **Capra**, etcétera, y, aunque se haya citado en la terraza homóloga del Jarama **E. Archidiskodon meridionalis** (;), no hay ninguna duda sobre la edad de estas formaciones, que además presentan una industria musteriense-solutriense (matritense).

Algunos restos fragmentarios permiten también atribuir al Wurmiense la terraza inferior de varios ríos de la Península. En lo concerniente a los ríos de la vertiente mediterránea, el hallazgo de **Elephas (Mammontheus) primigenius astensis** en Granollers (Congost) descrito por Crusafont, nos prueba que la terraza inferior del Besós, así como la del Llobregat, puede ser datada del Wurmiense, como la del Manzanares.

Otros hallazgos aislados han sido de gran interés para el estudio de la extensión de los depósitos pertenecientes al Pleistoceno superior. **Elephas primigenius** es conocido desde hace mucho tiempo en el Vall de Vianya (Gerona) en depósitos relacionados con las erupciones volcánicas de Olot y quizás con la terraza baja del Fluviá. **Rhinóceros tichorhinus**, que, como la especie anterior, detecta las condiciones frías, ha sido citado procedente de depósitos de Arenys del Mar (Barcelona) y al Norte de España en una trinchera abierta en Unquera (San Vicente de la Barquera, Santander). Las formaciones límnicas de Pámenes, cerca de esta última localidad, contienen **E. (Mammontheus) primigenius**.

Pero la fauna wurmiense no tiene en España, de una manera absoluta, carácter de fauna fría. Las cuevas, y en particular las de la zona cantábrica, son de un interés estratigráfico extraordinario, por el hecho de registrar las oscilaciones climáticas del Pleistoceno superior, dado que contienen restos en la mayor parte de sus capas. En algunas de ellas se encuentran, en efecto, faunas de tipo caliente, puesto que presentan **Dicerorhinus mercki**, **Hippopotamus** y otras formas caracterís-

ticas. Sin embargo, no nos está permitido atribuir las a la glaciación Riss-Wurm, tal como hemos indicado antes, más que cuando contienen una industria anterior al Musteriense. Por el hecho de que la mayoría de las cuevas presentan solamente una industria del Paleolítico superior, las fases con fauna caliente pueden ser atribuidas frecuentemente a los períodos calientes del Wurm.

Por lo que se refiere a las cuevas del Levante o del Sur de la Península, el fenómeno aparece aún más enmascarado. En estas regiones las faunas presentan un carácter caliente; pero de este hecho no puede deducirse las que pertenecen al último periglaciario, puesto que algunas de las más importantes contienen una industria o restos humanos del Musteriense o del Paleolítico superior, (Parpalló, Cova Negra, Piñar). La fauna de estas cuevas representa un Paleolítico superior con facies caliente diferente a la de las cuevas del Norte. Este hecho diferencial era ya previsible, tal como dice Solé, puesto que al Sur del paralelo de Valencia las manifestaciones periglaciares están ausentes y las costas calcáreas mediterráneas, que indican un clima cálido, sufren un desarrollo extraordinario a partir de Campo de Tarragona.

Los elementos más representativos de la fauna fría hicieron, sin embargo, su entrada en la Península, pero quedaron reducidos al área de los Pirineos y de la Cadena Cantábrica. (Figura 3). Las cuencas de la región catalana señalan en algunos casos el límite meridional de la expansión de varias especies. **E. (Mammontheus) primigenius** se encuentra, aparte de los depósitos que hemos citado ya, en algunas cuevas del Cantábrico. (Udías en Santander, Cueto de la Mina en Asturias, etc.), y en otras de Cataluña (Sant Juliá de Ramis en Gerona, etc.) Su compañero habitual, **Rhinoceros tichorhinus**, se encuentra en España hasta ahora mal representado. Además de los yacimientos ya indicados, se puede señalar su presencia en la cueva de Toll (Moyá, Barcelona), así como su existencia sorprendente en Arenys del Mar, tal como habíamos dicho antes. Otra forma típica del Wurm y de la fauna ártica, **Rangifer tarandus**, está mejor representada. Se cita esta especie como procedente de Serinyá (Gerona) y de distintas cuevas cantábricas (Aitzbitarte

en Guipúzcoa, Armiñán en Vizcaya y Valle, Ojévar y particularmente Castillo en Santander).

Los elementos de tipo alpino han adquirido un "habitat" más extenso. **Rupicapra pyrenaica** ha sido citada no sólo en las cuevas cantábricas de Guipúzcoa, Santander y Asturias y las de la región catalana, sino también en las cuevas castellanas (Cueva del Caballón en Oña, Burgos) y en algunas de Levante

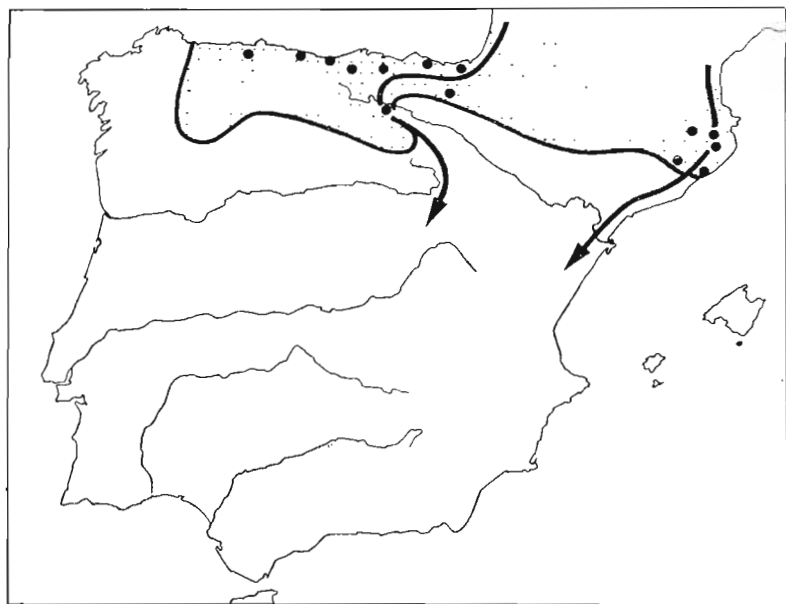


Fig. 3.—Area con fauna boreal dominante durante el Wurmense (en puntillado). Los puntos indican los principales yacimientos con fauna fría. Las flechas las vías de penetración principales

(Parpalló en Gandía, Valencia). **Capra pyrenaica** ha sido también citada en cuevas cantábricas, en algunas de los Pirineos occidentales (Olazagutía en Navarra) en Castilla (Caballón) y en algunas del litoral mediterráneo (Parpalló) y en el mismo Gibraltar. **Marmotta marmotta** está presente solamente en algunos abrigos del Cantábrico (Candamo, en Asturias) y de los pirineos occidentales (Olazagutía en Navarra). La existencia de **Alca impennis** y de **Monachus albiventer** en Gibraltar no puede

presentar ningún argumento en favor de un clima frío en esta región durante el período del Wurm. Se trata de inmigrantes por vía marítima que no justifican, con solo su nombre, condiciones climáticas precisas.

Los elementos calientes procedentes en su mayor parte de la interglaciación Riss-Wurm, a consecuencia de una supervivencia euritérmica, o por emigración. La presencia de **Dicerorhinus mercki** en algunas cuevas cantábricas (Castillo en primer término, y otras), en niveles pertenecientes por su industria al Paleolítico superior, muestra bien su persistencia en la Península durante el Wurm. También el **Hippopotamus** se encuentra asociado a la fauna wurmiense. Las dos formas están mejor representadas en los yacimientos del Sur. Seguramente asilos durante las épocas frías del Wurmiense.

Las formas banales desde el punto de vista climático son muy abundantes. Algunas se encuentran representadas por restos fósiles (**Ursus spelaeus** en Troskaeta-Kobeá, Guipúzcoa, **Equus** en Piñar, Granada) y otras, maravillosamente reproducidas en las pinturas rupestres realistas de la zona cantábrica (Altamira, Castillo, La Pasiéga, Candamo) del paleolítico superior y en los ábrigos de Levante (Calapatá, Agua Amarga, Valltorta, Minateda) del Paleolítico y Epipaleolítico (más esquemáticas). Algunas representan un medio estepario como la pretendida representación del **Equus hemionius** de Albarracín o del **Equus prejewalskii**, quizá representado en Candamo (2). No faltan formas de bosque como las de **Sus scropha** (Altamira y Agua Amarga), **Eliomys quercinus**, **Lynx pardellus** y de pradera tales como **Bison priscus** (Altamira), **Bos primigenius** (Albarracín), **Equus caballus**.

Los fundamentos para el conocimiento de esta fauna se encuentran en el estudio de esas cuevas, algunas de importancia decisiva. Se debe señalar sobre todo la de Castillo en Puente-Viesgo con trece horizontes que comprenden capas que se extienden desde el Acheuliense inferior hasta el Epipaleolítico. La del Cueto de la Mina en Llanes (Asturias), estudiada por el Conde de la Vega del Sella comprende todo el Paleolítico superior y el Asturiense. La de la Puebla de Candamo en San Esteban de Pravia (Asturias), descubierta por Pacheco y Wernert,

presenta conjuntos muy interesantes del Paleolítico superior. Otras cuevas del Levante tales como las de Serinyá en Gerona (Paleolítico superior), del Parpalló en Valencia (Auriñaciense-Magdalenense) exploradas por Pericot, Piñar en Granada por Spahni y Gibraltar (Musteriense) por Busk, Falconer, Garrod, miss Bate y otros, son fundamentales para el conocimiento del Pleistoceno superior ibérico.

No debe olvidarse aún la fauna de Castelldefels estudiada por Crusafont y Villalta y la del Caballón determinada por Schlosser.

Durante el Paleolítico medio, el Hombre de Neanderthal hizo su expansión por el país. Sus restos han sido encontrados en Levante y en el Sur de la Península. En Bañolas (Gerona) una mandíbula completa fue descubierta por Alsus y estudiada por Hernández-Pacheco, E. y Obermaier y revisada modernamente por Alcobe. En Játiva (Valencia) un parietal descubierto en Cova Negra ha sido estudiado por Fuste. En Piñar (Granada) algunos huesos encontrados por Spahni han sido descritos por García-Sánchez; pero los hallazgos más antiguos del Hombre de Neanderthal en España fueron realizados en 1848 en Gibraltar (Forbes Quarry) antes de que la especie fuera caracterizada definitivamente. En el año 1928 Garrod describía los nuevos restos procedentes del Peñón (Devil's Tower).

HOLOCENO

La fauna postglaciar (Epipaleolítico, Mesolítico, etc.) y subfósil la conocemos de una manera bastante defectuosa; pensemos en la escasez de turberas en España, por ejemplo. Existen algunos yacimientos pobres que son además mal conocidos.

(2) Del examen atento de la morfología de los animales representados en las pinturas rupestres cantábricas. PACHECO ha deducido la presencia de dos tipos de caballos en el Wurmiense español, que ha denominado *E. caballus celticus* y *E. caballus lybicus*. La observación de algunas pinturas cantábricas (Cándamo) sugiere la existencia de algún tipo de caballo que quizá pueda atribuirse a *E. przewalskii*, tal como FRECHKOP ha pensado recientemente para Lascaux.

Algunas cuevas nos registran episodios correspondientes a los tiempos holocenos: asturiense,, aziliense, etc. La fauna de estos niveles, así como la procedente de necrópolis neolíticas o de los rellenos cársticos recientes, se encuentra emparentada con la fauna actual. Las formas de tipo frío, supervivientes del Wurm, tienen aún una extensión bastante considerable, truncada en los tiempos históricos, más que por la persistencia de condiciones climáticas desfavorables, por la acción humana. La caza implacable que se hizo de varias especies salvajes desde la Edad Media (vid. el "Libro de la Montería" de Alfonso XI) y la regresión paralela de los bosques, limitaron el "habitat" de las especies alpinas de procedencia wurmiense a algunos pequeños asilos montañosos.

El *Castor*, hoy ausente de nuestro país, es citado todavía por Estrabón, que nos señala además que el rebeco era todavía muy abundante en su época.

De las diversas especies propias de la fauna actual de mamíferos, varias de ellas pueden ser apreciadas ya en las biocenosis wurmienses y postglaciares. Algunas son simples especies geográficas, otras endemismos insulares (*Eliomys gymnesicus*, *Crocidura balearica*), pero otras tienen una raíz cuaternaria evidente. *Rupricapra* aparece ya en la base del último interglaciar y *Capra* (aunque frecuentemente citada como *C. ibex* es evidentemente, según Stehlin, *C. pyrenaica*) es también frecuente a partir del Musteriense. *Lunx pardellus* es más antigua; su habitat actual es mucho más restringido que en el Pleistoceno superior, en cuya época ocupaba una gran parte de Europa occidental *Pitymys mariae* y algunas especies de *Microtus* pueden pasar desapercibidos entre otros restos de la microfauna cuaternaria española, en la que se encuentran formas atribuidas a algunas especies imprecisas de *Microtus*. Por lo que concierne a *Mungos widdringtoni* se puede afirmar dado su parentesco directo con las formas norteafricanas, que se trata de un emigrante, colonizador de una parte de la Península en tiempos relativamente recientes. Lo mismo puede decirse del macaco de Gibraltar, cuyo origen no puede establecerse con precisión.

RESUME

L'étude d'ensemble de la faune quaternaire des mammifères d'Espagne n'avait jamais encore été abordée. L'auteur réalise un essai de synthèse de la distribution faunistique d'après les récentes études géologiques du quaternaire péninsulaire. Les associations fossiles se distribuent entre le Pléistocène inférieur (Villefranchien inférieur et Villefranchien supérieur ou Cromérien). Pléistocène moyen, Pléistocène supérieur et Holocène. Quelques biocénoses subsistent des changements d'attribution stratigraphique (Torralba, Valverde de Calatrava et quelques associations de la base du remplissage des grottes cantabriques); d'autres ont une situation discutable ou imprécise.

Le problème est assez complexe, étant donné la position géographique de la Péninsule soumise peut-être seulement à l'influence directe de la glaciation Würm et aux traditionnels phénomènes endémiques —hérités du Tertiaire— de la faune ibérique des mammifères.

SUMMARY

The study of the whole of the Quaternary fauna of mammals in Spain, has not been made yet.

This is an essay of the synthesis of the fauna distribution, taking in consideration the recent geological studies on the peninsular Quaternary.

Fossil associations are distributed as follows: Lower Pleistocene (lower Villafranchiense and higher Villafranchiense or Cromeriense), Middle Pleistocene, Higher Pleistocene and Holocene.

Some biocenosis show changes of stratigraphic character (Torralba, Valverde de Calatrava and some associations with the base of the refilling of the Cantabrian caves); not all of them have been accurately located as the geological picture is complex, taking in consideration the geographic position of the Peninsula, subjected perhaps to the direct influence of the Wurm glaciation and to the traditional endemic phenomena, inherited from the Tertiary, of the Iberian fauna of mammals.

Las formas periglaciares del Port de la Bonaigua y del circo de Els Erculls (Pirineo de Lérida)

POR

VALENTIN MASACHS ALAVEDRA y JOAQUIN MONTORIOI. POUS

El presente trabajo es el fruto de una campaña, realizada durante el verano de 1955, en los confines del Alto Pallars y el Valle de Arán. El objetivo de las investigaciones, que fueron subvencionadas por la Sección de Geomorfología del Instituto Lucas Mallada (C. S. I. C.), lo constituía la cabecera del valle de la Bonaigua (afluente del Noguera Pallaresa), pero, en vista de la riqueza y variedad de las formaciones localizadas, decidimos extender las prospecciones a alguna zona colindante. Comprobado que las formas periglaciares se desarrollaban a unas alturas superiores a los 1.800 metros, escogimos el vecino circo de Els Erculls y el vallecito que constituye su prolongación, ya que el conjunto se desarrolla a una altura siempre superior a los 2.100 metros. Por otra parte, tal zona presenta la ventaja de ofrecer una naturaleza litológica y edáfica diferente de la del Port de la Bonaigua, lo cual permite el desarrollo de formas periglaciares de otros tipos.

No guardando relación alguna los dos conjuntos estudiados, ya que además de su diferente constitución litológica se

desarrollan a alturas diferentes y con distintas orientaciones, hemos dividido el presente trabajo en dos partes, a fin de llevar a cabo su descripción ordenadamente.

I. PORT DE LA BONAIGUA

A) CARACTERES GENERALES

El Port de la Bonaigua (2.072 metros) constituye la cabecera del valle del mismo nombre y forma parte de la línea divisoria de las aguas atlánticas (Valle de Arán, río Garona) y mediterráneas (Pallars, río Noguera Pallaresa). El collado es sumamente amplio, presentando una topografía mal definida, con extensas zonas horizontales en las que se encharca el agua. Su disposición es notablemente asimétrica: hacia el E., se inicia con un descenso suave el valle de la Bonaigua, que se desarrolla longitudinalmente a partir del collado; hacia el W, el puerto forma balcón que se asoma lateralmente sobre la artesa glaciar del Garona de Ruda, cuyo fondo domina desde 500 metros de altura. Las laderas descienden con una muy fuerte pendiente, de tal manera que la carretera de Viella, que cruza el puerto, ofrece un espectacular trazado para poder ganar el fondo del valle.

La anterior disposición hace sospechar que el puerto funcionó como collado de difluencia del antiguo glaciar de Ruda, que se iniciaba en el circo de Saburedo. Durante las prospecciones llevadas a cabo pudimos hallar una prueba concluyente de tal funcionamiento. En efecto, cerca de la cabecera del valle de la Bonaigua existen algunos grandes bloques erráticos de granito, de los que se encuentran más ejemplares a parecida altura en la vertiente del Garona de Ruda. Este granito es el que forma el circo de Saburedo, presidido por la esbelta aguja del Tuc de Saburedo (2.830 metros), pero que no se halla en absoluto en la zona alta del valle de la Bonaigua, formada exclusivamente por pizarras, calcoesquistos y calizas. Así pues, tales bloques tuvieron que ser aportados por una difluencia glaciar que cabalgaba sobre la línea divisoria de las aguas atlánticas y me-

diterráneas. Ello implicaba para el glaciar de Ruda un espesor de hielo no inferior a los 500 metros.

Debido a la disposición anteriormente descrita, la casi totalidad de las formas periglaciares se han desarrollado en el alto valle de la Bonaigua. Su límite inferior lo constituye el refugio de la Verge de les Ares (1.800 metros). La mayoría de las formaciones que se van a describir se hallan desarrolladas sobre un substrato pizarroso.

B) VERTIENTE DE LA BONAIGUA (PALLARS)

a) **Formas periglaciares desarrolladas en las vertientes orientadas al N. (derecha hidrográfica).**

1. **Cuencas cerradas crionivales** (pseudokarst, cryo-karst, termikarst).

Son las formas que se hallan a mayor altura (entre 2.200 y 2.250 metros) habiéndose reconocido tres ejemplares: el primero desarrollado sobre el puerto y, aunque lo citemos aquí, ligeramente orientado hacia el valle de Ruda; los otros dos, netamente sobre el valle de la Bonaigua. Su fondo se halla siempre ocupado por un pequeño lago que no llega a superar los 20 metros de diámetro.

Se hallan desarrolladas sobre rocas no karsticas (pizarras) y su forma es parecida en los tres casos. Monte arriba presentan un desarrollo embudiforme regular, mientras que en el extremo opuesto existe un pequeño umbral parcialmente entallado por un surco emisario. Como es natural la capacidad máxima de estas cuencas viene determinada por la profundidad del surco emisario, que funciona como rebosadero en época de fusión y de grandes lluvias.

Aún suponiendo que el desarrollo de estas cuencas se continuara en la actualidad, es evidente que prospera con mucha menor velocidad que el encajamiento del surco emisario, por lo que su capacidad disminuye rápidamente, ya que dicho surco se ve fuertemente encajado en una incisión aguda que diseña

la roca fresca; debido a esto ninguna de las tres cuencas retiene hoy más de dos metros de profundidad de agua.

2. Escalones con clasificación hídrica.

Se trata de unas curiosas formaciones que se hallan agrupadas en un único campo, desarrollado a 2.150 metros. Forman una serie de superficies casi horizontales delimitadas por cordones herbosos, dispuestas de tal manera que forman un conjunto escalonado. Su mayor dimensión, que es siempre ortogonal a la línea de máxima pendiente, no acostumbra a superar los 1,50 metros. El salto entre los escalones es muy reducido, del orden de los cinco centímetros.

Las diferentes superficies se hallan ocupadas por materiales pizarrosos de pequeño tamaño, cuyas dimensiones disminuyen en función de su menor distancia al borde inferior del escalón. Como es natural, tal clasificación no puede haber sido gravitatoria, cosa por otra parte lógica dada la disposición subhorizontal. Se trata, por lo tanto, de una acción hídrica débil que ha actuado preferentemente sobre los materiales de tamaño reducido.

Al comienzo de su génesis los diferentes escalones debieron de ser notablemente más estrechos, con una disposición heterométrica de todos los materiales en el poco espacio disponible. Luego, su superficie aumentó debido a la soliflucción, y las aguas de fusión fueron llevando a cabo lentamente la clasificación descrita.

3. Lenguas de soliflucción (loupes de soliflucción).

Son las formas de mayor tamaño halladas en el valle de la Bonaigua, hasta el punto que las cuatro unidades observadas, todas ellas con parecida orientación y características y magnitudes semejantes llegan a imprimir carácter al paisaje. El frente de todas ellas se halla a una altura común de 2.000 metros. Constan de dos porciones fundamentales: la lengua, que forma la parte convexa o de acumulación, y las raíces, que constituyen la porción cóncava o de arrancamiento. La primera se asienta en zonas subhorizontales cerca ya del eje del valle,

mientras que las segundas se hallan sobre las vertientes, llegando a formar pendientes de hasta 35° y aún más. El límite entre ambas zonas lo constituye la línea de ruptura de pendiente.

La longitud de la lengua puede llegar a superar los 200 metros, mientras que su anchura suele oscilar alrededor de 1/3 de la longitud. Tanto su porción horizontal como los bordes que se unen con las raíces presentan su porción interna en contrapendiente, de tal manera que se forma una ligera depresión en su interior, en cuyo centro suele elevarse un montículo alargado formado por parecidos materiales. Estos se hallan formados por una matriz limosa que engloba materiales clásticos extraordinariamente heterométricos. (Fotos 3 y 4).

Las raíces forman una zona cóncava a manera de cono invertido con fuertes pendientes, sobre las que se han desarrollado algunos abarrancamientos por acción de las aguas salvajes que se precipitan por ellas. En numerosos puntos se aprecian muestras de solifluxión así como algunas terracitas pobremente desarrolladas.

4. Terracitas (terrassettes, sol a gradins, Girlandenboden).

Las terracitas se desarrollan más o menos extensamente en numerosos puntos, hallándose en forma discontinua, a lo largo de todas las vertientes. Son las formas estudiadas que se desarrollan a menor altura, ya que aparecen a 1.900 metros.

5. Conos de gravedad

Inmediatamente encima del Refugio de la Verge de les Ares (1.800 metros), existe el frente de un enorme cono de derrubios. Este avanza por encima de una morrena frontal que consideramos corresponde a un estadio de la lengua de difluencia. El frente del cono se extiende sobre 250 metros desarrollándose a lo largo de un desnivel de unos 350 metros. Los bloques, de agudas aristas, que lo constituyen se hallan dispuestos según una perfecta clasificación gravitacional, aumentando su volumen en función de la menor altitud.

b) Formas periglaciares desarrolladas en las vertientes orientadas al S. (izquierda hidrográfica)

1. Vertientes uniformizadas (versants réglés)

Se observan, en magnífico ejemplo, a la derecha de la carretera en Cap del Port de la Bonaigua entre los kilómetros 161 y 165, así como ascendiendo al mismo entre los kilómetros 161 y 163.

La parte superior de la pared del valle aparece con numerosos espolones rocosos subparalelos, según la máxima pendiente, degradados, separados por anchas canales invadidas por detritos de gelivación que en la parte baja constituyen un mandil de conos coalescentes. (Foto 5).

2. Derrubios ordenados (éboulis ordonnés)

Dos cortes hechos en la carretera, kilómetros 164,5 y 163,8, nos han permitido ver cómo el material de gelivación procedente de la uniformización de la vertiente está constituido por conos coalescentes de derrubios ordenados en lechos finos y subparalelos, de pizarras.

3. Lenguas de soliflucción (loupes de solifluxion)

Se observan en estos mismos materiales de gelivación, hasta tres minúsculas lenguas que demuestran una soliflucción activa en los mismos. Son apreciables claramente en la anterior fotografía pero no admiten comparación con las notables formas de la otra vertiente del valle de la Bonaigua; sus materiales, además, son sólo productos de gelivación finos, de escasa heterometría.

4. Terracitas

Todos estos conos de gelivación de la base de la vertiente y aun los materiales de idéntico origen de la parte alta de la misma, están plagados de terracitas. Es fácil darse cuenta cómo estas formaciones se inflexionan hacia las canales y se compri-

men, lo que evidencia también, por su parte, una soliflucción activa.

5. Morrena de nevé

En la vertiente meridional de la Punta de Comial, un circo en sillón se ha excavado en pizarras fuertemente nodulosas; sus materiales los encontramos abajo en el valle de la Bonaigua. Este circo contrasta por sus modestas dimensiones con los grandes circos —Gerbé, Cabanes— del otro lado del valle. Los materiales que de él proceden se encuentran dispuestos en dos unidades distintas a las que ahora nos referiremos brevemente:

a) **Morrena lateral.**—Un gran amontonamiento de ingentes bloques de pizarra nodulosa, de aristas vivas, en openwork, se sigue paralelo a la vertiente, unos 700 metros valle abajo a partir de la junción del circo de Comials con el valle principal. Tal amontonamiento constituye un alargado cerro con una altura de unos 15 metros, por encima de la depresión que le separa de la pared del valle. La constitución interna de esta acumulación nos es desconocida. Esta singular disposición nos conduce a considerarla como morrena del circo de Comials, desarrollada cuando la lengua de difluencia ocupaba el valle de la Bonaigua y bloqueaba los aportes laterales. La morrena de Comials se alargaría y extendería paralelamente al glaciar que ocupaba el valle principal. Desde luego, aguas arriba de la confluencia circo-valle no hay rastro alguno de tal formación.

β) **Arcos morrénicos.**—En el comienzo de la morrena lateral acabada de señalar y frente mismo de la desembocadura del circo, se ven cinco o seis arcos morrénicos regularmente desarrollados en semicírculo, concéntricos, de pequeño radio, con su centro en la pared del valle e invadiendo a éste. Están constituidos por el mismo material que la morrena lateral, pero la decapitan en su arranque y se introducen más que aquélla en el valle. Interpretamos este dispositivo como una manifestación posterior del nevé de Comials, cuando el valle de la Bonaigua estaba

libre de la lengua de difluencia, por lo menos en el punto de confluencia circo-valle. La morrena lateral habría sido destruida en su arranque por ese depósito posterior.

Los vallums tienen una pendiente de 25°, con grandes bloques en la superficie, si bien cortes de la carretera dejan ver una parte interior con matriz muy heterométrica.

c) Formas periglaciares desarrolladas en el fondo del valle

1. Montículos herbosos (buttes gazonnés)

La carretera, en el kilómetro 162, cobija, en una cerrada curva, un hermoso campo de montículos herbosos en el que se cuentan aproximadamente un centenar. Los hay domiformes y otros, en número notable, crateriformes (fotos 6 y 7). Sus dimensiones oscilan entre 1,5 metros y 0,30 metros de diámetro, con una altura muy regular de unos 0,30 metros. El campo se desarrolla sobre la matriz de la morrena de fondo de la lengua de difluencia, de la que sobresalen abundantes cantos de granito alterado y muy redondeados. El suelo está saturado de humedad en verano y con abundantes pequeños cursos de agua en las inmediaciones.

Las cavidades intermedias (sol bosselé) son generalmente combadas, y sólo unas pocas son de hundimiento.

2. Suelos ondulados

En el propio campo, junto a la carretera, en lugar de cierto desnivel, se observan peldaños herbosos de un metro de longitud por 0,30 metros de ancho y otro tanto de alto. Su aspecto es el de peldaños de una escalera, completamente ocupados por la hierba. Sin duda se trata de un estiramiento y fracturación del suelo por soliflucción.

Los peldaños se desarrollan, desde luego, ortogonalmente a la mayor pendiente.

3. Suelos acanalados

Aguas arriba del campo de montículos herbosos se en-

cuentran suelos herbosos acanalados casi según la línea de mayor pendiente. Ignoramos su génesis si bien sospechamos una notable intervención de las aguas salvajes en la misma. Los citamos, sin embargo, para dejar constancia de ellos.

d) **Observación final sobre el valle de La Bonaigua**

En la introducción se ha hecho observar la disimetría longitudinal del valle y el papel de collado de difluencia del Port.

Ahora, después de las investigaciones sobre las formas periglaciares, que hemos practicado, resalta una disimetría transversal que no sabríamos dejar de citar.

Unas vertientes umbrías con grandes lenguas de soliflucción, niches de arrancamiento y cuencas cerradas crionivales, sin hablar de los grandes circos, se oponen a unas vertientes solanas, uniformizadas, con un trabajo fino de gelivación y soliflucción.

Húmedas y frías las primeras, con alternancias térmicas ni muy acusadas ni muy frecuentes, se oponen a las segundas, con alternancias de humedad y térmicas muy frecuentes y fuertes (deshielo diurno).

Las consecuencias morfológicas de ello están a la vista.

C) **VERTIENTE DEL GARONA DE RUDA (ARAN)**

Esta vertiente forma, al nivel del Cap del Port de la Bonaigua, una estrecha hombrera que pronto se despeña por la vertical pared de la artesa del glaciar de Ruda.

Las formas periglaciares en ella observadas son escasas en variedad si bien abundantes en número.

1. **Terracitas**

Comunes a toda la hombrera en la zona en cuestión y también en alturas mayores.

2. **Bloques con movimiento diferencial**

Son bloques de granito de tamaños diversos, de aristas

redondeadas, procedentes del circo de Saburedo y varados en la hombrera. A la mayoría de ellos se les aprecia rodeados de una depresión del terreno por la parte alta de la pendiente y de un reborde saliente por la parte baja; atribuible todo ello a los efectos de desplazamiento por razón de deshielo (foto 8).

Faltan las grandes formas periglaciares y no hemos acertado a identificar otras formas clasificables que las descritas, en esta estrecha hombrera.

II. CIRCO DE ELS ERCULLS

A) CARACTERES GENERALES

El circo de Els Erculls se halla desarrollado en las vertientes del Valle de Arán, de tal manera que el vallecito que en él se inicia es tributario del Garona de Ruda. La cuerda que lo limita por el N. se halla presidida por la puntiaguda cima del Tuc de la Llança (2.656 metros), de la cual se desprende una accidentada cresta que, constituyendo el borde superior del circo, se extiende hasta el Muntanyó d'Arreu (2.626 metros). Su límite occidental lo forma la alineación que se desarrolla desde el pico últimamente citado hasta la Punta de Comial (2.480 metros); mientras que por el E. queda cerrado por la loma que va del Tuc de la Llança hasta la cima de Els Erculls (2.410 metros).

La cuerda que constituye sus límites septentrionales se halla formada por rocas graníticas en su porción occidental y por rocas pizarrosas en su porción oriental. La región central del circo, así como los extremos de sus límites E. y W., están constituídos por calizas. Gracias a ello, la zona plana o en contrapendiente del fondo del circo, muestra una génesis mixta glaciár y kárstica.

B) FORMAS DESARROLLADAS EN EL CIRCO

a) Formas no kársticas

1. Glacis de derrubios

Se hallan tapizando toda la zona alta de las vertientes,

desde 2.450 metros hasta 2.575 metros, extendiéndose hasta cerca de las cuerdas superiores y estando formados, como es natural, por los mismos materiales que éstas. Según su constitución presentan notables diferencias morfológicas, por lo que los describiremos separadamente.

α) **Derrubios graníticos.**—Formados por cantos angulosos con cierta heterometría y forma más o menos isodiametral. La pendiente del glacis puede llegar a 35° y su inclinación se mantiene constante en extensas áreas, sin formar nunca ondulaciones. A lo largo de su desarrollo en altitud se aprecia la clasificación gravitatoria.

β) **Derrubios pizarrosos.**—Constituidos por cantos isométricos de desarrollo laminar. La superficie de las laminillas oscila entre 9 y 18 centímetros cuadrados, no apreciándose la menor clasificación gravitatoria a lo largo de su desarrollo altitudinal.

La máxima pendiente registrada en tales formaciones fue de 23°. Pero lo verdaderamente interesante es que el glacis no se halla dispuesto según una pendiente uniforme, sino que forma una serie de olas ortogonales respecto a la línea de máxima pendiente. El desarrollo de las ondulaciones es tal que, en general, su amplitud vale un tercio de la semilongitud de onda.

En su parte más alta, tales formaciones aparecen formadas exclusivamente por las láminas pizarrosas, pero en su terminación inferior aparece, en varios puntos, una matriz limosa que las engloba. Algo más arriba, bajo una capa de 30 centímetros de laminillas sueltas, aparecen éstas mezcladas con la matriz limosa. Ello nos hace suponer que, a medida que nos vamos elevando, la tal matriz va hallándose a una profundidad cada vez mayor, pero sin desaparecer por completo. Así pues, creemos que las ondulaciones observadas serían debidas a los movimientos de soliflucción que los fenómenos de hielo-deshielo provocarían en la descrita capa subyacente.

2. Escalones en guirnalda

Se hallan desarrollados a partir del colladito que separa

el Tuc de la Llança del pico anónimo 2.590 metros, que se encuentra inmediatamente al W. del mismo. Comparados con las formaciones similares situadas en el vallecito que se desarrolla a partir del circo, se presentan pobremente desarrollados, por lo cual dejamos su descripción para el apartado correspondiente.

3. Terracitas

Se hallan algunos ejemplares, poco extensos, en las vertientes NW de la Punta de Comial.

b) Formas kársticas.

Toda el área ocupada por las calizas se halla más o menos kárstificada. Fuera del circo se observa una karstificación normal que se manifiesta principalmente en forma de una serie de pérdidas escalonadas, rigurosamente alineadas sobre el talweg de los torrentes. En lo que hace referencia a la zona del circo se trata de un karst crionival.

1) Karst crionival

Ya hemos citado que en la génesis del circo de Els Erçulls ha habido una superposición de agentes glaciares y kársticos. En efecto, el fondo del mismo aparece como un pequeño polje, alargado según la dirección NW-SE, cuya máxima longitud alcanza casi un kilómetro. La depresión es disimétrica, presentando mayor inclinación las vertientes orientales al NE. Aparte de la influencia glaciaria, ello es debido a que la karstificación se ha desarrollado sobre calizas que buzan 30 a 35° al S20W.

La roca se halla cuarteada por multitud de diaclasas pertenecientes a dos sistemas que se alinean respectivamente sobre los rumbos base N40E (sistema longitudinal) y N20W (sistema transversal). Su declinación es de 10 a 15° y los planos de diaclasa son más o menos perpendiculares a la estratificación. Las aguas de fusión provenientes de las grandes cantidades de nieve que se acumulan en el fondo del circo, al actuar preferentemente sobre los puntos de intersección de las diacla-

sas, han dado lugar a una fantástica cantidad de dolinas. Su número es tal que se hallan materialmente unas al lado de otras, habiéndose engendrado numerosas uwalas por coalescencia. Se pueden observar unos pocos hum parcialmente desmantelados.

Con la excepción de alguna dirección predeterminada por el rumbo de las diaclasas, las dolinas se hallan distribuidas de una manera anárquica, lo cual pone de manifiesto que toda la zona absorbe de una manera difusa el agua de fusión de las nieves.

En el fondo de muchas dolinas se aprecian microconductos, pero no hemos hallado ninguna sima penetrable.

2. Karst cubierto

Se trata de un curioso fenómeno, muy localizado, formado por la superposición de las formas kársticas crionivales y los glaciés de derrubios graníticos. En efecto, estos últimos, en su progresión, han invadido la cuenca kárstica extendiéndose por encima de las calizas. Ocurre entonces que la masa de derrubios graníticos presenta una extraña topografía kárstica, con sus típicas depresiones doliniformes, que no es más que el reflejo de la morfología de la roca subyacente.

A nuestra manera de ver, la karstificación ha sido posterior a la invasión, pues de otra manera es difícil de ver cómo los materiales graníticos se han instalado en las zonas que aparecen en contrapendiente respecto a su dirección de propagación. Ello es perfectamente posible ya que la masa de cantos angulosos es fácilmente atravesable por el agua de fusión.

C) FORMAS DESARROLLADAS EN EL VALLE

1. Terracitas

Pueden observarse algunos pequeños ejemplares en su derecha hidrográfica (orientada al SE).

2. Escalones en guirnalda

Se hallan localizados en la parte superior del vallecito, después de la salida del circo, a unos 2.300 metros de altura.

Aparecen como unas formas semilunares de 25 a 30 centímetros de radio, desarrolladas sobre pendientes de 40°. Sus bordes aparecen constituídos por un cordón herbáceo, mientras que su superficie interior se halla ocupada por cantos angulosos. El salto de escalón acostumbra a ser de unos 15 centímetros por lo cual las superficies se hallan inclinadas en el sentido de la pendiente.

La anterior disposición ha tenido dos consecuencias: a) Los materiales angulosos han resbalado hacia abajo echándose encima del cordón herbáceo, que por tal razón aparece con todos los individuos inclinados hacia abajo; b) Se ha producido una clasificación gravitatoria de los materiales dentro de cada arco (foto 10). (Algunas veces se hallan cantos de tamaño grande en la parte superior de los escalones, pero ello es debido a que han caído recientemente del escalón superior.)

Así pues, en la génesis de la disposición actual de los escalones han intervenido dos factores: 1.º) La soliflucción que ha dado lugar a la formación de los arcos; 2.º) La clasificación gravitatoria que ha provocado la distribución de los materiales de la superficie.

3. Domos de soliflucción.

Aparecen como unas formas de gran tamaño alargadas según el sentido de la pendiente (foto 11). De hasta tres metros de altura y cuatro o cinco metros de anchura, pueden alcanzar una longitud de 20 metros. Algunas veces se unen entre sí dejando unas pequeñas depresiones cerradas.

Su situación es claro indicio de su génesis. En efecto, se hallan en un punto en que el vallecito se estrecha considerablemente, por lo cual la colada de soliflucción que ocupa el fondo del mismo se ve obligada a comprimirse lateralmente entre las paredes, dando lugar a los domos alargados.

RESUME

Le vaste pas du Port de la Bonaigua (2.072 m.) qui, au cours de la dernière glaciation a fait fonction de vallée de diffluence du glacier de Ruda, sépare la région du Pallars (versant

méditerranéen), de la vallée d'Aran (versant atlantique). La faible pente initiale de la vallée qui commence à l'E. même du port, aussi que le relatif vaste développement de ses sols et de ses diverses orientations, ont facilité le développement de nombreuses formes périglaciaires. On y décrit des bassins fermés crionivaux des échelons à classification hydrique, des loupes de solifluxion, des sol a gradins, des cônes de gravité, des versants réglés, des éboulis ordonnés, des morraines de névé, des monticules herbeux (domiformes et cratériformes) des sols ondulés, des sols cannelés et des blocs à mouvement différentiel.

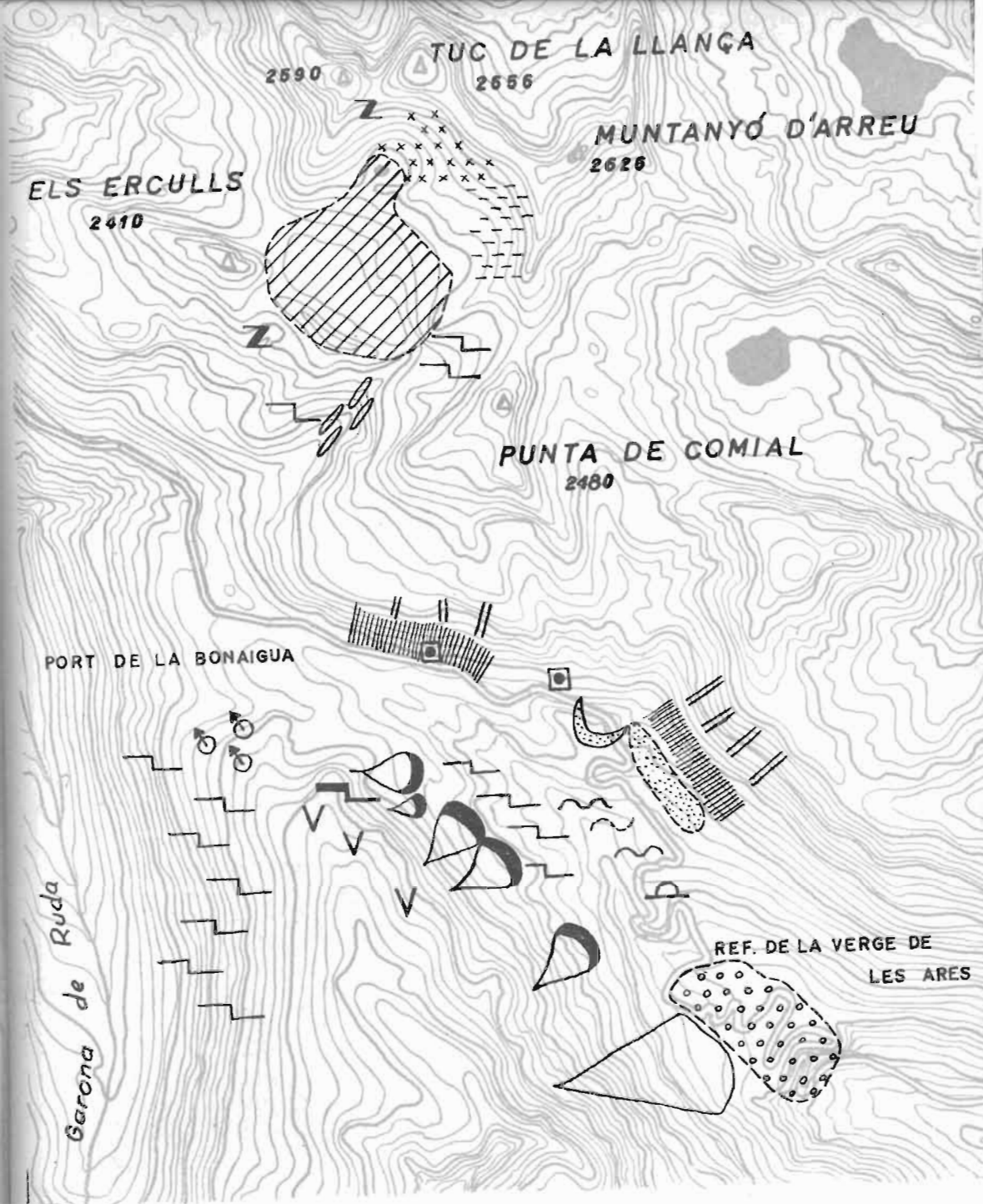
Le cirque de Els Erculls, développé au pied du Tuc de la Llança (2.655 m.) présente aussi des formes périglaciaires (glacis de éboulis granitiques et ardoiseux, échelons en guirlande, terracites, dômes de solifluxion) mais son plus grand intérêt reside dans le Karst crionival, développé dans les calcaires qui forment son fond et qui offre en partie un curieux caractère de Karst couvert, dû à l'invasion des dépôts provenant des hautes crêtes non calcaires.

SUMMARY





















The wide col of the Bonaigua Pass (2.072 m.), which during the last glaciation acted as a col of diffuence of the Ruda glacier, splits the Pallars regions (Mediterranean slope) and Aran Valley (Atlantic slope). The initial slight gradient of the valley which starts at the E. and the relatively wide development of the soils and their varied shifts in location, have favoured the development of the numerous periglacier forms. A description is as follows: crionival closed basins, steps with hydric classification, solifluxion necks of land, terracites, gravity cones, uniform slopes, well disposed alluviums, morrenas of névé, grassy monticules (domiform and crateriform), undulant and channelled soils and blocks with differential movement.

The cirque of Els Ercullus, developed at the foot of the

Tuc de la Llança (2.656 m,) shows likewise periglacier forms (glacis of granitic and slaty alluviums, garland-shaped steps, terracites and solifluxion domes) but its main interest is in the crionival Karst developed among the limestones that form its base which partly shows a peculiar character of covered Karst, due to the irruption of alluviums proceeding from the non-limy summits.



0 500 1000 1500m.

- | | | | |
|--|-------------------------------------|---|------------------------------------|
|  | Cuencas cerradas crionivales |  | Morrena glaciar (difluencia) |
|  | Escalones con clasificación hidrica |  | Monticulos herbosos |
|  | Lenguas de solifluxión |  | Suelos ondulados |
|  | Terracitas |  | Suelos acanalados |
|  | Conos de gravedad |  | Bloques con movimiento diferencial |
|  | Vertientes uniformizadas |  | Glacis de derrubios (graníticos) |
|  | Glacis de solifluxión |  | Glacis de derrubios (pizarrosos) |
|  | Derrubios ordenados |  | Escalones en guirnalda |
|  | Morrena de nieve |  | Cuencas kársticas |
|  | Morrena de nieve (arcos) |  | Damos de solifluxión |

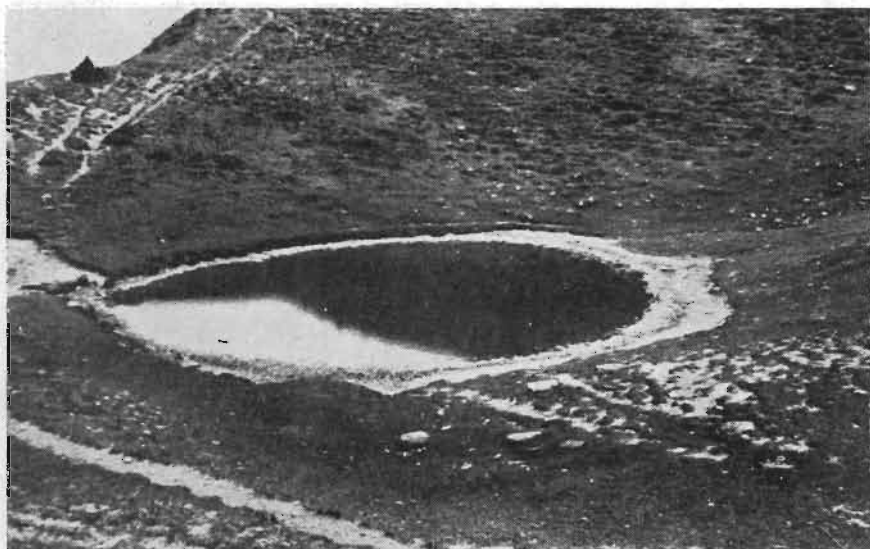


Foto 1.—Cuenca cerrada crinival (alto valle de la Benaigua). (foto J. Montoriol).

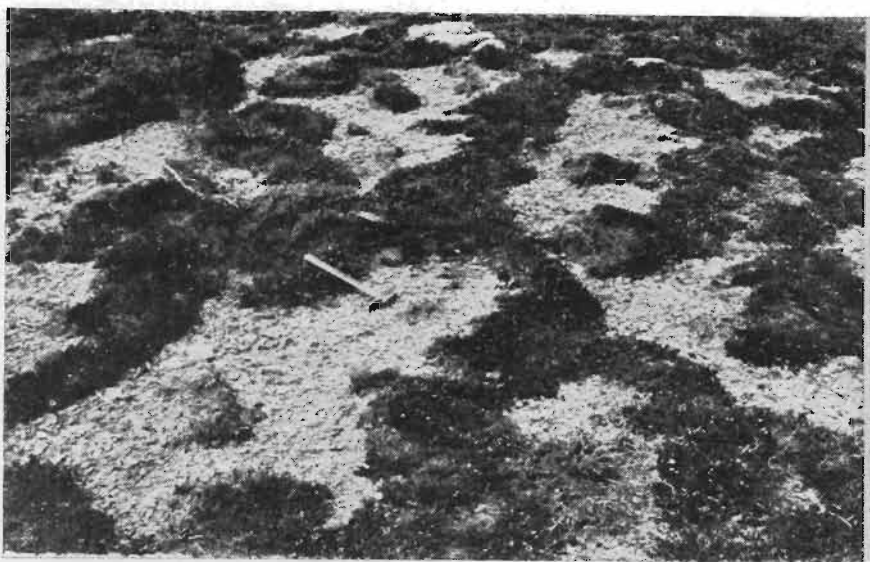


Foto 2.—Escalones con clasificación hidrica (alto valle de la Bonai-gua). (Foto J. Montoriol).



Foto 3.—Lengua de solifluxión (parte alta del Port de la Bonaigua, frente al km. 164). (Foto J. Montoriol).



Foto 4.—Lengua de solifluxión (inmediaciones del refugio de la Verge de les Ares, frente al km. 161). (Foto V. Masachs).



Foto 5.—Vertientes uniformizadas (vertientes orientadas al S., en el Cap. del Port de la Bcnaigua). Se observa además parte del circo glaciar de la Punta de Comial, desarrollado en calizas. (Foto V. Masachs).



Foto 6.—Montículo herboso domiforme (campo de montículos herbosos del km. 162). (Foto V. Masachs).

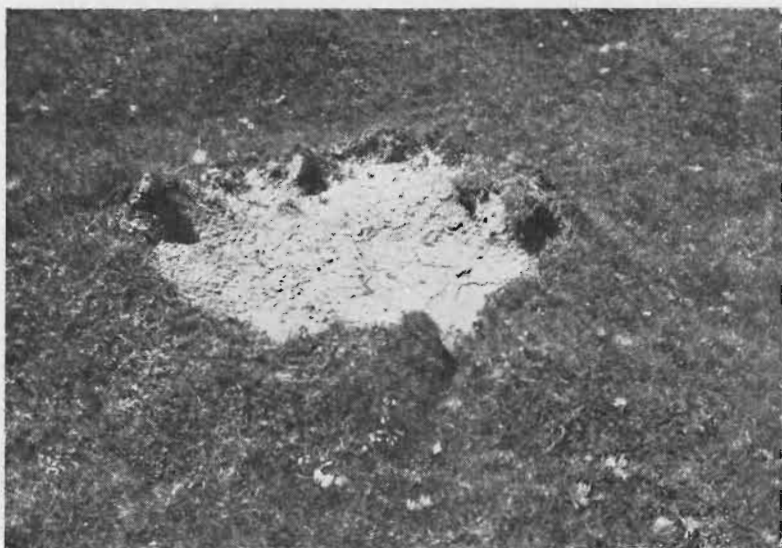


Foto 7.—Montículo herboso crateriforme (campo de montículos herbosos del km. 162). (Foto V. Masachs).



Foto 8.—Suelo acanalado (parte centra del alto valle de la Bonagua). (Foto V. Masachs).

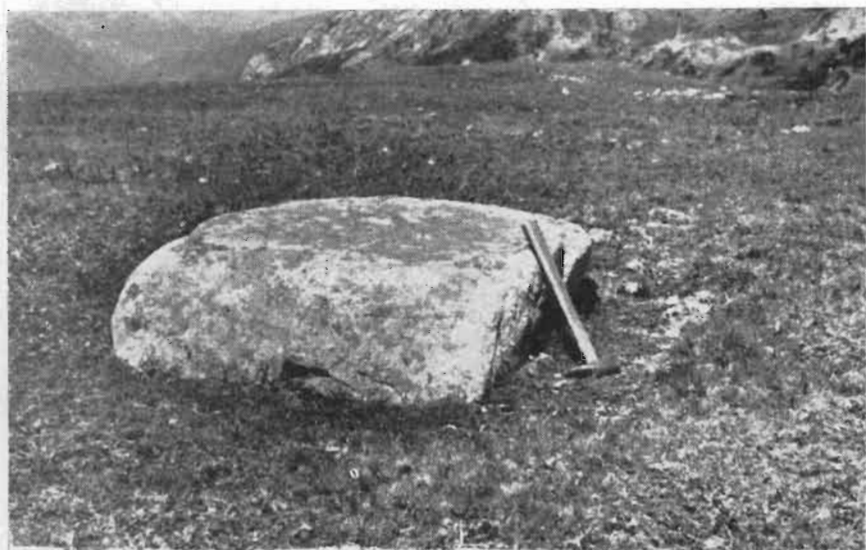


Foto 9.—Bloque con movimiento diferencial (velocidad mayor que la cclada de solifluxión). Port de la Bonaigua, vertiente del Garona de Ruda). (Foto J. Montoriol).



Foto 10.—Escalones en guirnalda (valle de Els Erculls). (Foto J. Montoriol).

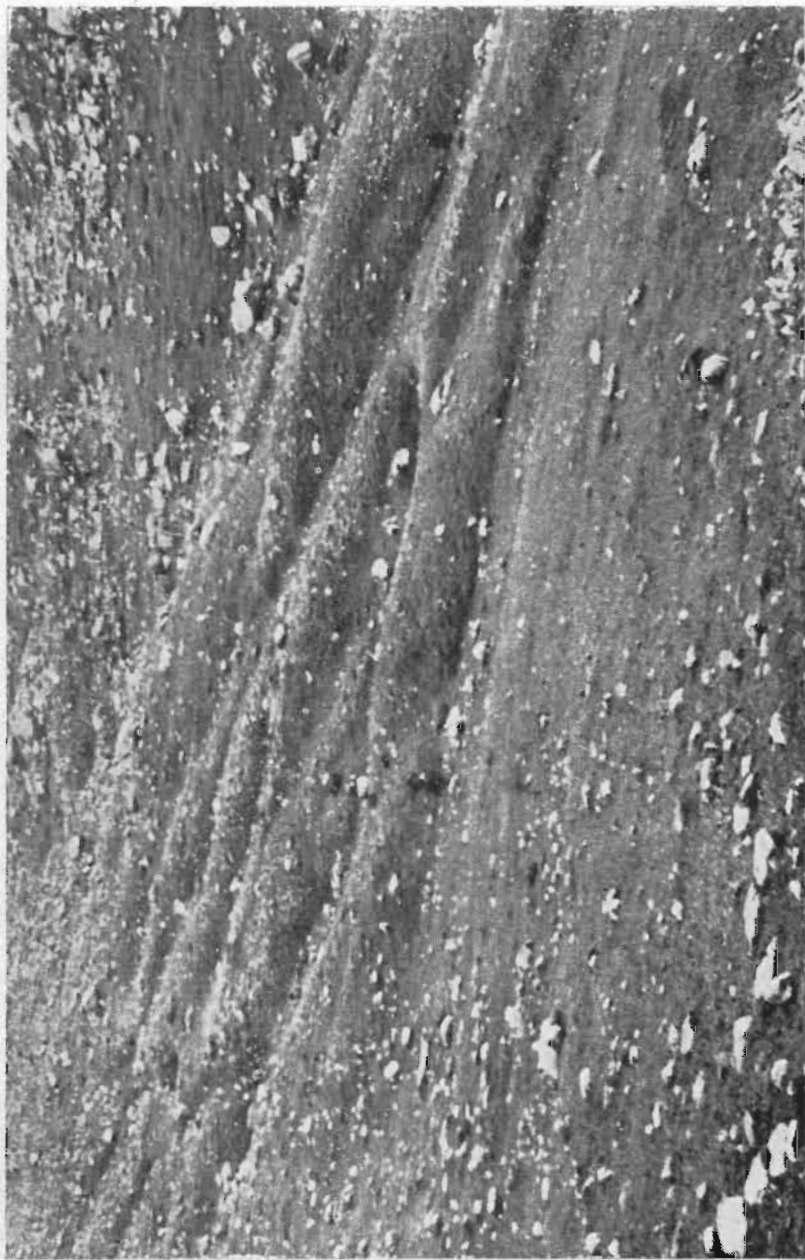


Foto 11.—Domos de solifluxion (valle de Els Erculls). (Foto J. Montcriol).

REVISTA
DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

REDACCION:

SECCION DE QUIMICAS

DIRECCION: *Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno.*

SECRETARIA: *Srta. C. Alvarez Bartolomé.*

SECCION DE GEOLOGICAS

DIRECCION: *Prof. Dr. M. Crusafont Pairo.*

SECRETARIA: *Dr. J. A. Martínez Alvarez.*

La suscripción anual es de 100 pesetas para España y de 150 pesetas para el extranjero (comprendidos los gastos de envío).