

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN VII

NÚMERO I

OVIEDO
1 9 6 6



Depósito legal: O. 45 — 1958

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

SUMARIO

	<u>Páginas</u>
<i>Antonio y Demetrio Espurz Sánchez</i> : Capacímetro para la determinación de las constantes dieléctricas de los líquidos orgánicos	3
<i>José Pons</i> : Líneas dermopapilares en habitantes de Gran Canaria. I Muestras dactilares	23
<i>José Pons</i> : Morfología dermopapilar en areneses. Influencia del tipo pirenaico-occidental	31
<i>J. A. Martínez Alvarez y M. Torres Alonso</i> : Nuevo mapa geológico del noroeste de España	39
<i>J. A. Martínez Alvarez</i> : Rasgos geológicos de la zona oriental de Asturias	45
<i>Luis G. García de Figuerola</i> : Datos petrológicos de la sierra de Gata (Cáceres)	53
<i>Víctor Riera González</i> : Reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo	83

NOTA

Viaje de estudios fin de carrera 1966 de la Sección de Químicas.	197
--	-----

CAPACIMETRO PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DIELECTRICAS DE LOS LIQUIDOS ORGANICOS

POR

ANTONIO Y DEMETRIO ESPURZ SANCHEZ

Laboratorio de la Cátedra de Física Teórica y Experimental de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

SUMMARY

A description is given about the manufactured and application of a apparatus for the measurement of dielectric constants (dipole measurements). Essentially, the apparatus consist in the resonance method, a high-frequency alternating current is set up in a primary circuit which is loosely coupled to a secondary circuit containing capacity and inductance. Resonance is obtained by adjusting the capacity of a precision condenser in the secondary circuit until the current reaches a maximum, as shown by a detector circuit coupled to it. When this adjustment has been made, the cell to be measured is connected in parallel with the precision condenser. The detailed construction of dielectric constant cell has been described.

INTRODUCCION

La constante dieléctrica de una sustancia polar, y por tanto el valor de su polarización molar P , varía en función de la frecuencia del campo eléctrico alternativo empleado para su medición. Cuando dicha frecuencia está comprendida entre unos 10^6 y 10^7 ciclos por segundo, contribuyen al valor de P los tres sumandos siguientes:



a) La polarización electrónica P_e , originada por el desplazamiento relativo de los electrones con respecto a los núcleos atómicos.

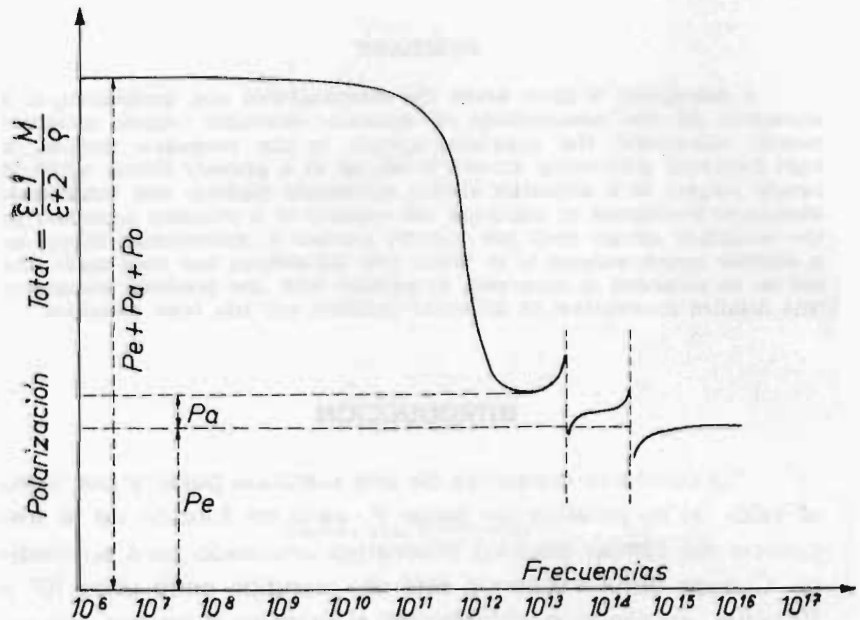
b) La polarización atómica o iónica P_a producida por una separación de átomos o grupos de átomos más o menos ionizados.

c) La polarización de orientación P_o debida a la tendencia de los dipolos permanentes a orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado.

Sumando estas tres polarizaciones, tendremos la polarización molar total, que de acuerdo con la conocida ecuación de Clausius-Mosotti, quedará expresada por

$$P = P_e + P_a + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$$

Examinando la curva de la fig. 1, se observará que a la frecuencia de una onda luminosa del espectro visible o del ultravioleta, los valores de P_a y P_o se anularán, quedando reducida



Variación de la polarización con la frecuencia

Fig. 1

la polarización al término P_e , debido al desplazamiento de los electrones. (Con frecuencias de este orden, los iones y los dipolos permanentes no pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico).

La polarización electrónica P_e , caracterizará por tanto, las propiedades ópticas de los átomos y moléculas, y recordando la ecuación de Maxwell para los dieléctricos: $\epsilon = n^2$ podremos calcular el valor de P_e mediante la refracción molar R , dada por la ecuación de Lorenz y Lorentz:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

Por otra parte, como el índice de refracción n y la constante dieléctrica ϵ deberán de medirse con la misma frecuencia; será necesario extrapolar el valor de R a una longitud de onda infinita, por ser relativamente baja la frecuencia empleada para medir ϵ .

Partiendo de las ecuaciones de Sellmeier (1) se obtiene para la región visible del espectro, la variación del índice de refracción con la frecuencia de la luz:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{B - \nu^2} + \frac{A'}{B' - \nu^2}$$

De donde, midiendo el índice de refracción a frecuencias diferentes, pueden determinarse las constantes A , B , A' , B' , para calcular el índice de refracción a una longitud de onda infinita, o sea, a frecuencia cero.

Otra fórmula conveniente es la utilizada por Bottcher (2) fundada en la dispersión:

$$R_\infty = \frac{\lambda_2^2 - \lambda_1^2}{\frac{\lambda_2^2}{R_2} - \frac{\lambda_1^2}{R_1}}$$

siendo R_1 y R_2 las refracciones molares medidas a las longitudes de onda λ_1 λ_2

Para estos casos, es conveniente que λ_1 y λ_2 representen las longitudes de onda de la raya D del sodio (5.893 Å) y la raya α del hidrógeno (6.563 Å) respectivamente. De donde, la fórmula anterior tomará el valor:

$$R_{\infty} = \frac{8,345}{\frac{43,073}{R_{\alpha}} - \frac{34,728}{R_D}}$$

La polarización electrónica quedaría entonces representada así:

$$R_{\infty} = P_e = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

La polarización atómica P_a dependerá de las vibraciones características de la región infrarroja, lo cual hace difícil su determinación experimental; pero, en las sustancias **no polares**, donde la polarización de orientación es nula, vendrá dada por la diferencia:

$$P_a = P - P_e = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} - \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

Pero, cuando las sustancias son polares la obtención del valor de la polarización atómica P_a presenta serias dificultades. Sin embargo, aquellas moléculas que tienen una polarización de orientación relativamente grande, presentan experimentalmente para P_a el valor muy aproximado de $0,05 p_e$, cuando se toma para la refracción molar la línea D del sodio.

De acuerdo con la ecuación de Debye (3) para gases y vapores:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha + \frac{4}{3} \pi N \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

La polarización total de una molécula dipolar es la suma de dos términos: el primero representa la polarización deforma-

tiva de la molécula, llamada polarización de distorsión P_D , y el segundo representa el momento permanente dipolar propio de la molécula, denominado polarización de orientación P_O . Evidentemente, la polarización de distorsión será la suma de las polarizaciones electrónica y atómica:

$$P = P_D + P_e = P_D + 0,05 P_e = 1,05 P_e \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

La polarización de orientación P_O podrá obtenerse así, hallando la diferencia entre la polarización total y la de distorsión: $P_O = P - P_D$.

Calculando el valor de P_O a una temperatura determinada T e identificado con el segundo término de la ecuación de Debye, resulta para el momento dipolar μ :

$$\mu = \sqrt{\frac{9k}{4\pi N}} \sqrt{P_O T} = 0,01281 \sqrt{(P - P_D) T}$$

También, la ecuación de Debye podrá escribirse así:

$$P = A + \frac{B}{T}$$

donde, $A = P_D = \frac{4\pi N \alpha}{3}$ y $B = \frac{4\pi N \mu^2}{9k} = P_O T$

Luego, el diagrama de la polarización molar total de un gas o vapor, con respecto a la inversa de la temperatura absoluta, será una línea recta. La ordenada en el origen dará el valor de $A = P_D = P_e + P_a$ y la pendiente de la recta dará el valor de B , deduciéndose la fórmula:

$$\mu = 0,01281 \sqrt{B}$$

Este método gráfico de la variación de la polarización total con la temperatura de los gases o vapores, dará lugar a la determinación de la polarización de distorsión P_D y también a la polarización atómica: $P_a = A - P_e$.

Sin embargo, este procedimiento sencillo, conduce a que tanto los valores del momento dipolar μ , como los de la polarización de distorsión P_D sean independientes de la temperatura lo cual no es cierto en aquellas moléculas que presentan rotaciones libres alrededor de determinados enlaces.

Aunque la ecuación de Debye es correcta para el caso de los gases, también puede aplicarse satisfactoriamente a soluciones diluidas, en las que las moléculas polares estén ampliamente separadas entre sí por intermedio de las moléculas no polares del disolvente. Pero, como es inevitable el "efecto inductivo" entre las moléculas del soluto y del disolvente, que conduce a un momento dipolar aparente que difiere ligeramente del valor correcto para el gas, al variar este efecto con la temperatura, daría lugar a errores inaceptables en la pendiente de la recta, que representa la variación de la polarización total con la inversa de la temperatura ($P, 1/T$), por lo que este método resulta inaplicable al caso de las disoluciones.

La polarización molar P_{12} de una mezcla binaria de líquidos podrá expresarse por

$$P_{12} = c_1 P_1 + c_2 P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{\rho}$$

siendo c_1 y c_2 , P_1 y P_2 , M_1 y M_2 las fracciones molares, las polarizaciones molares y los pesos moleculares de los componentes 1 y 2 respectivamente.

Teniendo en cuenta que: $c_1 + c_2 = 1$ tendremos:

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1$$

Siendo P_1 la polarización molar del disolvente puro no polar, la polarización molar P_2 del soluto podrá calcularse conociendo los valores de la constante dieléctrica y la densidad de la solución, para lo cual se trazará una gráfica, tomando como ordenadas los valores de P_2 y como abscisas los de c_2 , resultando una curva que extrapolada a dilución infinita ($c_2 = 0$) dará el valor de P_{200} para las moléculas del soluto, equiparables en este caso a las de los gases.

Midiendo el índice de refracción n_2 del soluto, obtendremos su refracción molar R_2 para la raya D del sodio, de donde el valor de la polarización de distorsión del soluto será:

$$P_{2D} = 1,05R_2$$

Pudiendo hallarse el momento dipolar de las moléculas del soluto, mediante la fórmula de Debye adaptada al caso de las disoluciones:

$$\mu = 0,1281 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_2 \infty - P_{2D}) \bar{T}}$$

expresado en unidades Debye (1 Debye = 10^{-18} u. e. s.).

Varios autores, fundándose en la teoría de Debye, han dado métodos de extrapolación para el cálculo del momento dipolar en las disoluciones. Así, tenemos los métodos de Hedesstrand (4), de Halverstadt y Kumler (5), de Guggenheim y Smith (6). Otras teorías existentes, emplean métodos diferentes basados en el campo interno, tal como la de Onsager (7) que conduce a la fórmula de Huyskens (8), la teoría de Kirkwood (9) que presenta grandes dificultades experimentales, y finalmente la teoría de Higasi (10) con la fórmula de Srivastava (11).

Para el cálculo del momento dipolar molecular, los procedimientos experimentales pueden reducirse a tres:

a) La determinación de la polarización de orientación a partir de las medidas de la constante dieléctrica, índice de refracción, densidad, etc.

b) La aplicación del "Efecto Stark" en la espectrografía con microondas.

c) El método de los rayos moleculares.

El método experimental, primero, emplea artificios de medida más sencillos que los requeridos en los dos métodos restantes, debiendo de medirse la constante dieléctrica de la sustancia en la zona cuasi estática de frecuencias (10^6 a 10^7 c/s), y el índice de refracción ha de calcularse partiendo de una fórmula de dispersión para una longitud de onda infinita. Aunque, sin embargo, al aplicar las fórmulas de ciertas teorías, será suficiente medir el índice de refracción para la línea D del sodio.

CIRCUITO ELECTRONICO DE RESONANCIA PARA LA MEDIDA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LOS LIQUIDOS

Para los líquidos que presentan conductividades eléctricas pequeñas, se suelen emplear indistintamente en la medida de sus constantes dieléctricas, los métodos de la "resonancia" y del "heterodino".

Con el propósito, de hallar los momentos dipolares de moléculas orgánicas, fue construído por nosotros, en los laboratorios de Física de la Facultad de Ciencia de Oviedo, un circuito electrónico de resonancia capaz de medir con la suficiente precisión para la determinación de momentos dipolares, las constantes dieléctricas de líquidos orgánicos.

Este método de la resonancia, consiste en establecer una corriente alternativa de alta frecuencia en el circuito primario del dispositivo, acoplado a un circuito secundario formado por una capacidad C y una autoinducción L. La intensidad de la corriente alternativa en el circuito secundario se puede variar a voluntad, bien cambiando el valor de la capacidad o el de la autoinducción, alcanzándose un valor máximo de la intensidad cuando se cumpla la condición de resonancia:

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

siendo ν la frecuencia de la corriente.

Si se mantienen fijos los valores de ν y L, se obtendrá la resonancia ajustando la capacidad de un condensador variable de precisión montado en paralelo con la autoinducción en el circuito secundario, hasta lograr que la intensidad de la corriente alternativa alcance el valor máximo, lo cual se puede acusar, bien con un miliamperímetro de válvulas o con otro detector sensible conectado al circuito.

Una vez lograda la resonancia, se conecta en paralelo la célula de medida con el condensador de precisión, debiendo disminuirse su capacidad hasta que el detector señale nuevamente el máximo de corriente. La diferencia de las dos lecturas en el condensador de precisión dará la capacidad de la célula.

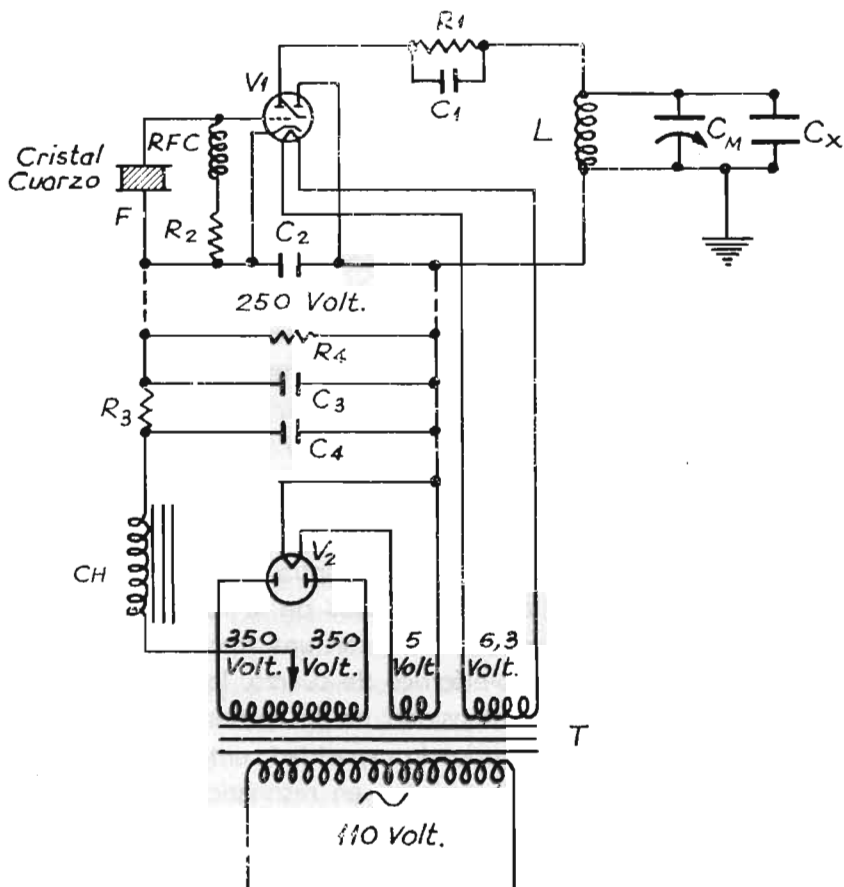
De acuerdo con este método, construimos el siguiente aparato de resonancia, que modifica a los propuestos por F. C. Alexander (12) y P. C. Henríquez, A. W. Renaud (13).

La corriente estabilizada de la red, es recibida a través de un transformador de voltaje constante, y después de rectificadas y filtradas de modo parecido a lo que se hace en los receptores de la "radio", pasa al circuito oscilante, alejado unos 30 cm. y blindado.

Este circuito está controlado por un cristal piezoeléctrico de cuarzo (se emplearon cristales de 2 megaciclos/s y 1,5 megaciclos/s) y por una válvula electrónica E. M. 71 ("ojo mágico") que cumple el doble papel de oscilador y detector de resonancia. Fig. 2.

Cuando se va aumentando suavemente la capacidad del condensador de medida (que se encuentra en el circuito modulado de la placa) en las proximidades de la resonancia, se establece en el circuito una oscilación con una frecuencia muy próxima a la del cristal piezo-eléctrico de cuarzo, lo cual conduce a una disminución de la intensidad de la corriente de placa. Si ahora, aumentamos muy poco la capacidad, entonces el circuito modulado de placa dejará de estar en resonancia con el cristal, cesando bruscamente la oscilación, lo cual va acompañado de un salto repentino de la corriente de placa, y por consiguiente, el ángulo de sombra del "ojo mágico" crecerá instantáneamente, análogo a un disparo.

El "ojo mágico" sigue fielmente el fenómeno eléctrico, pues al ir aumentando la capacidad del condensador de medida hasta el valor crítico de la resonancia, veremos disminuir el ángulo de sombra hasta un mínimo, seguido del disparo o ensanchamiento repentino, lo que significa, que se acaba de pasar por el punto de resonancia, cesando la oscilación. La medida de la capacidad deberá de hacerse en el momento del disparo, para reducir al mínimo los errores accidentales en la medida de la constante dieléctrica.



CIRCUITOS DE RESONANCIA Y DE ALIMENTACION

Fig. 2

DESCRIPCION DE SIMBOLOS DE LOS CIRCUITOS

T.—transformador de alimentación.

V₁.—ojo mágico. E. M. 71.

R₂.—resistencia fija de 150.000 ohm.

C₁.—condensador fijo de 0,001 μ, F-450w. v.

R. F. C.—bobina de choque de 2,5 milihenrios.

- R_2 —resistencia fija de 40.000 ohm.
 F_1 —cristal de cuarzo piezoeléctrico de 2.000 kc/s
 (C. H. 30 pF-105-151).
 F_2 —cristal de cuarzo piezoeléctrico de 1.500 kc/s
 (C. H. 30 pF- 36-253).
 C_2 —condensador fijo de 0,01 μ F-450 w. v.
 L_1 —autoinducción (solenoides de 35 espiras de hilo n26
 sobre tubo de plástico de 3 cm. de diámetro).
 C_M —condensador de medida "Philips" G. M. 4352.
 C_X célula de medida de la constante dieléctrica.
 R_3 —resistencia fija de 2.000 ohm-2 watt.
 R_4 —resistencia fija de 15.000 ohm.
 C_3 —condensador fijo de 8 μ F-450 w. v.
 C_4 —condensador fijo de 8 μ F-450 w. v.
 $C. H.$ —bobina de choque de 7 henrios-55ma.
 V_2 —válvula rectificadora 5Y3-GT.

Para comprobar la bondad del circuito, utilizamos prime-
 ramente un condensador variable "Sterling Telephone & Electric
 Co Ltd" de 500 pF con una precisión de 0,1 pF con escala cuadrá-
 tica, pero en vista de las dificultades de esta escala al hacer las
 medidas, nos decidimos a reemplazarlo por el condensador
 "Philips G. M. 4352" de escala lineal y de lectura directa, con
 una zona de capacidades de 60 a 360 pF y con una precisión de
 0,05 pF, habiéndose comprobado que sus pérdidas son inferiores
 a $2 \cdot 10^{-4}$ pF para 2Mc/s, y que su coeficiente de temperatura es
 de $23 \cdot 10^{-6}$ pF/°C.

CELULA DE MEDIDA PARA LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LOS LIQUIDOS

La otra parte fundamental del aparato es la "célula de me-
 dida", que constituye un verdadero condensador.

Como es sabido, la constante dieléctrica de una sustancia
 vendrá dada por la relación entre las capacidades eléctricas que
 presenta la célula cuando dicha sustancia forma el dieléctrico, y
 cuando las armaduras de ella están separadas en el vacío (Expe-

rimentalmente en lugar del vacío se toma el aire, cuya constante dieléctrica vale 1,00058 c. g. s. e.)

Puesto que el condensador de medida y la célula están unidos en paralelo, sus capacidades eléctricas se sumarán, dando la diferencia de lecturas la capacidad introducida.

Llamando L_0 a la lectura inicial en el condensador de medida, estando desconectado el conductor de tierra de la célula y conectado el activo; L_1 la lectura en el condensador de medida, estando conectados los dos polos de la célula, cuando ésta contiene aire, y L_2 a la lectura en el mismo condensador, conectados los dos polos de la célula, conteniendo el líquido, cuya constante dieléctrica ϵ se trata de determinar. Evidentemente, de no intervenir otras causas, ésta vendría dada por

$$\epsilon = \frac{L_0 - L_2}{L_0 - L_1}$$

Pero, realmente no sucede así, pues la capacidad de la célula se incrementa con el valor C_1 , debido a la perturbación de los pequeños aisladores que separan y fijan las armaduras del condensador y a la propia de los conductores. Así, cuando la célula contiene aire, idealmente debería de dar la capacidad C_0 , pero lo que en realidad se mide es la capacidad $C_0 + C_1$, y cuando contiene el líquido de constante dieléctrica ϵ , lo que se mide es $\epsilon C_0 + C_1$; por tanto

$$\begin{aligned} L_0 - L_1 &= C_0 + C_1 \\ L_0 - L_2 &= \epsilon C_0 + C_1 \end{aligned} \quad (1)$$

restando las dos ecuaciones se deduce:

$$L_1 - L_2 = C_0 (\epsilon - 1)$$

Siendo la capacidad de la célula vacía: $C_0 = \frac{L_1 - L_2}{\epsilon - 1}$

Y la capacidad correctiva: $C_1 = (L_0 - L_1) - C_0$

Para determinar con estas ecuaciones los valores de C_0 y de C_1 se procede experimentalmente con un líquido de cons-

tante dieléctrica bien conocida. El líquido patrón comúnmente empleado por los investigadores en esta especialidad, es el benceno purísimo exento de humedad, al que recientemente se le asigna la constante dieléctrica $\epsilon = 2,273$ a 25°C . También, suele emplearse el tetracloruro de carbono en las mismas condiciones que el anterior, con constante dieléctrica $\epsilon = 2,2267$ a 25°C .

De la segunda de las ecuaciones (1) se deduce:

$$\epsilon = \frac{L_0 - L_2 - C_1}{C_0} \quad (2)$$

Examinando esta ecuación, se ve la importancia de la determinación con la máxima precisión de los valores de C_0 y C_1 . De aquí, lo delicado de esta parte del aparato en la medida de constantes dieléctricas. Por este motivo, se fueron ensayando previamente varios modelos de células, todas ellas fundadas en el condensador cilíndrico, cuya capacidad se calcula en electricidad con la fórmula:

$$C = 0,2416 \frac{L}{\log r_1 - \log r_2}$$

siendo L la longitud de los cilindros coaxiales, r_1 y r_2 los radios respectivos de ellos. (Expresando estas magnitudes en centímetros, se obtendrá la capacidad en microfaradios).

Los dos tipos de condensador cilíndrico usados por los especialistas, son el de dos y el de tres armaduras coaxiales. Después de haber estudiado las ventajas y los inconvenientes en ambos tipos de condensadores optamos por el de dos armaduras; pues, si bien el de tres cilindros presenta la ventaja de proteger la armadura media, que es la activa, mediante las otras dos conectadas a tierra, en cambio, presenta la desventaja de exigir una mayor precisión de ajuste al montar los cilindros. Por otra parte, se reduce el número de aisladores que perturban la homogeneidad del campo eléctrico entre las armaduras.

Las características del condensador construido cuidadosamente por nosotros en el laboratorio de Física, son las siguientes:

longitud del cilindro externo 6 cm y su diámetro interior 12 mm; longitud del cilindro interno 5,8 cm y su diámetro exterior 10,9 mm. Que presenta una capacidad suficiente para lograrse una buena resonancia en el circuito.

Los cilindros recibieron un baño electrolítico de oro, para evitar posibles ataques de los líquidos, y la misma protección se aplicó a las soldaduras y a los conductores.

Los cilindros interior y exterior del condensador, fueron montados y ajustados coaxialmente mediante seis pequeños "diamantes de bisutería", formando dos grupos de a tres equidistantes entre sí, en las inmediaciones de los extremos del condensador. El montaje de los diamantes asegura la separación de las armaduras, apoyándose las partes cónicas en los correspondientes orificios sobre la armadura interna, mientras que las pequeñas bases de los cristales sirven de topes a la armadura externa. Consideramos preferible este tipo de montaje al que describen otros especialistas, que utilizan tiras de mica o delgadas varillas de vidrio, que evidentemente, al presentar mayor superficie extraña entre los cilindros, perturban apreciablemente la distribución de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

Este condensador va instalado dentro de un recipiente especial de vidrio, fig. 3, que remata por la parte superior en un tubo vertical, y por la parte inferior con otro tubo de doble codo, que actúa como un sifón. También, la pared de vidrio de la vasija tiene unas estrangulaciones que ajustan al condensador impidiendo cualquier desplazamiento del mismo. Los dos conductores salen del recipiente por dos tubitos, taponados con cemento dental.

Para llenar esta célula con el líquido se procede de la manera siguiente: el líquido problema desecado y contenido en un pequeño frasco de vidrio, se le succiona a través del sifón aspirando por el tubo superior, hasta alcanzar el nivel señalado, quedando sumergido el condensador en el líquido.

Una vez realizadas las lecturas correspondientes en el condensador de medida, se expulsa el líquido a través del sifón, soplando suavemente con una pera de goma enlazada al tubo

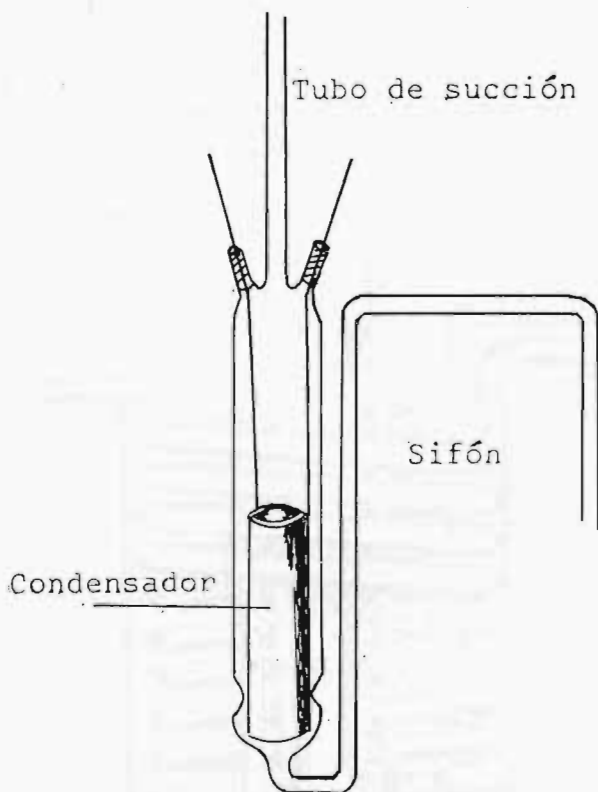


Fig. 3

superior. Los residuos del líquido que no pudieron expulsarse de la célula, se eliminarán insuflando una corriente de aire, y con lavados sucesivos de alcohol etílico absoluto y de acetona pura, expulsando finalmente sus vapores mediante una corriente de aire caliente, quedando así la célula limpia para realizar otra medida.

La temperatura de la célula se regula mediante un baño de queroseno (el agua no es conveniente porque influye eléctricamente sobre el condensador), contenido en un vaso de vidrio en cuyo eje va colocada la célula, a la que envuelve coaxialmente un serpentín de cobre, por el que circula una corriente de agua

procedente de un ultratermostato "Hoppler". La temperatura del baño de queroseno se mide con un termómetro de mercurio que aprecia $1/50$ de $^{\circ}\text{C}$ (Warmbrunn Quilitz), lográndose de este modo la estabilidad de temperatura que requiere la alta sensibilidad de la célula.

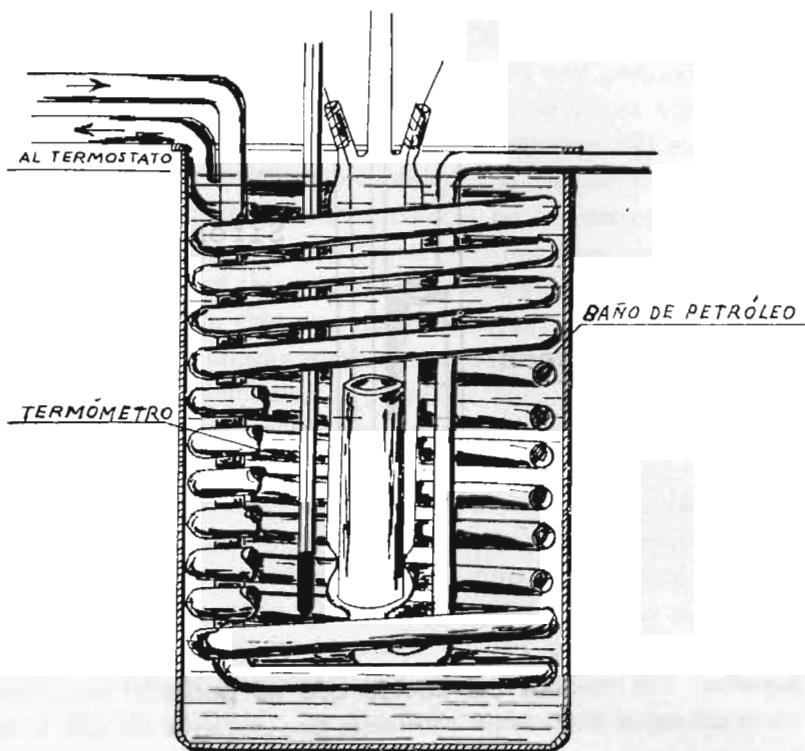


Fig 4

METODO SEGUIDO EN LA MEDIDA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LOS LIQUIDOS

De acuerdo con la precisión de $0,05$ pF del condensador variable de medida, se hallan previamente los valores de la capacidad de la célula vacía C_0 y de la capacidad de corrección C_1 calculables con las ecuaciones (1), tomando como valor patrón

el de la constante dieléctrica del disolvente puro a la temperatura de trabajo, y empleando también una determinada frecuencia del campo eléctrico alternativo.

Estos dos valores no pueden considerarse como constantes instrumentales fijas, pues pueden variar ligeramente de una determinación a otra, al cambiar el disolvente y al variar la frecuencia del campo eléctrico. De aquí, que lo que hemos considerado como más conveniente, es determinar los valores de las dos constantes a partir de las lecturas obtenidas con el disolvente puro, y realizar a continuación las medidas para el líquido cuya constante dieléctrica se trata de hallar, empleando para calcularla los dos valores C_0 y C_1 recién obtenidos:

$$\epsilon' = \frac{L'_0 - L'_2 - C_1}{C_0}$$

Aunque las constantes C_0 y C_1 varían ligeramente en cada determinación, damos el ejemplo siguiente para los disolventes: benceno y tetracloruro de carbono.

BENCENO

Temperatura 25°C

$$\epsilon = 2,273$$

Frecuencias en Kc/s

Lecturas en pF

	L_0	L_1	L_2
2.000	166,10	137,40	108,35
1.500	308,75	280,10	251,15

$$(C_0)_{2000} = \frac{137,40 - 108,35}{1,273} = 22,82 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{2000} = 166,10 - 137,40 - 22,82 = 5,88 \text{ pF}$$

$$(C_0)_{1500} = \frac{280,10 - 251,15}{1,273} = 22,74 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{1500} = 308,75 - 280,1 - 22,74 = 5,91 \text{ pF}$$

TETRACLORURO DE CARBONO

Temperatura 25°C

$\epsilon = 2,2267$

Frecuencias en Kc/s

Lecturas en pF

	L_0	L_1	L_2
2.000	166,10	137,55	109,55
1.500	309,00	280,55	252,70

$$(C_0)_{2000} = \frac{137,55 - 109,55}{1,2267} = 22,82 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{2000} = 166,10 - 137,55 - 22,82 = 5,73 \text{ pF}$$

$$(C_0)_{1500} = \frac{280,55 - 252,70}{1,2267} = 22,70 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{1500} = 309,00 - 280,55 - 22,70 = 5,75 \text{ pF}$$

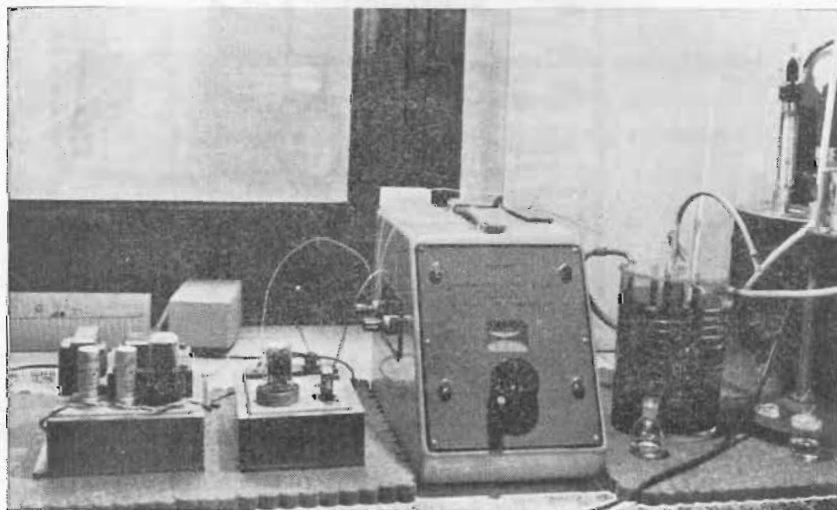


Fig. 5

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. W. SMITH.—*Electric Dipole Moments*, p21. Butterworths. London (1955).
- (2) C. J. F. BOTTCHEER.—*Theory of Electric Polarisation*, p256. Elsevier, New York (1952).
- (3) P. DEBYE, Z. PHYSIK, 13,97. (1912).
- (4) G. HEDESTRAND, Z. PHYSIK.—*Chem.* B2, 428 (1929).
- (5) I. F. HALVERSTADT, W. D. KUMLER.—*J. Am. Chem. Soc.* 64, 2988 (1942).
- (6) E. A. GUGGENHEIM.—*Trns. Farad. Soc.* 47, 573 (1951).
- (7) L. ONSAGER.—*J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
- (8) P. HUYSKENS, F. CRACCO.—*Bull. Soc. Chim. Belg.* 69, 422 (1960).
- (9) J. G. KIRKWOOD.—*J. Chem. Phys.* 7, 911 (1939).
- (10) K. HIGASI.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* 22, 805 (1943).
- (11) S. C. SRIVASTAVA, P. CHARANDAS.—*J. Chem. Phys.* 30, 816 (1959).
- (12) F. C. ALEXANDER.—*J. Electronics*, 18, 116 (1945).
- (13) P. C. HENRIQUEZ, A. W. RENAUD.—*Physica*, 2, 429 (1935).

LINEAS DERMOPAPILARES EN HABITANTES DE GRAN CANARIA

I. MUESTRAS DACTILARES

POR
JOSE PONS

Las impresiones dermopapilares que aquí se estudian, proceden de la campaña organizada por el Museo Canario durante el año 1961. El material fue recolectado en diferentes localidades del norte, centro y sur de la isla de Gran Canaria por el personal del Museo Canario de Las Palmas, cuya valiosa colaboración agradecemos sinceramente.

La serie consta de un total de 471 varones pertenecientes a las poblaciones de Galdar, Agaete, Artenara, Tejeda, Mogan, Veneguera, Tirajana y Aldea de San Nicolás.

En este trabajo se procede únicamente al análisis de las muestras dactilares; las palmares serán objeto de publicación aparte. Como quiera que la serie sólo contiene datos de varones, no puede atenderse al estudio del dimorfismo sexual. En cambio, si se consideran las diferencias bimanuales por disponer de las impresiones de ambas manos.

FRECUENCIAS DE LOS TIPOS DE MUESTRAS DACTILARES

a) **Frecuencias generales y de cada dedo.**—Los distintos tipos de muestras se agruparon como es habitual en las cuatro categorías de torbellinos, presillas radiales, presillas cubitales y arcos. En primer lugar se atiende a las frecuencias de muestras en el conjunto de los diez dedos. Según puede comprobarse en el cuadro número 1, la distribución de frecuencias se acomoda al esquema usual, es decir, la proporción de arcos es exígua frente a la de torbellinos y, aún más, de presillas. Entre éstas, las cubitales son mayoría mientras que las radiales son más escasas aún que los arcos.

Cuadro núm. 1.—Distribución porcentual de muestras en el conjunto de los diez dedos de 471 individuos de Gran Canaria.

n	P R E S I L L A S				
	Torbellinos	Cubitales	Radiales	Frec. glob.	Arcos
471 ♂	32,2	58,4	3,5	61,9	5,9

En el cuadro número 2 figura, a su vez, la distribución porcentual de muestras en cada uno de los cinco pares de dedos. Se observa que los torbellinos son más abundantes en el dedo I con poca diferencia respecto el dedo IV. Las presillas cubitales frecuentes en todos los dedos lo son especialmente en el V, mientras

Cuadro núm. 2.—Distribución porcentual de muestras en cada uno de los cinco pares de dedos.

	I	II	III	IV	V
Torbellinos	44,0	38,5	19,2	42,4	16,7
Presillas { cubitales	52,5	32,6	70,8	54,1	81,8
{ radiales	—	16,1	1,2	0,6	—
{ frecuencias globales	52,5	48,7	72,0	54,7	81,8
Arcos	3,5	12,8	8,8	2,9	1,5

que las radiales muy escasas se localizan principalmente en el dedo II. Los arcos son también más frecuentes en el índice (II).

Por otra parte, si se atiende a la seriación de frecuencias decrecientes en cada tipo de muestra, resulta para la serie de Gran Canaria aquí estudiada la siguiente ordenación:

Tipos de muestras	Dedos
Torbellinos	I, IV, II, III, V
Presillas cubitales	V, III, IV, I, II
Presillas radiales	II, III, IV, V, I
Arcos	II, III, I, IV, V

En lo esencial, esta ordenación concuerda con la habitualmente hallada por otros investigadores en la mayoría de los grupos humanos. Anotemos únicamente, en la seriación de los torbellinos, la discrepancia con la seriación más frecuente (IV, I, II, III, V) por mayor proporción de torbellinos en el dedo I que en IV si bien la diferencia es muy pequeña.

b) **Diferencias bimanuales.**—Como es sabido, la sucesión arco-presilla-torbellino expresa el resultado de una complejidad creciente en los fenómenos de diferenciación dermopapilar. Comprobándose que en la mayoría de los grupos el sexo masculino tiende a muestras dactilares más complicadas que el femenino y lo propio sucede en la mano derecha respecto a la izquierda, si bien se dan excepciones. Careciendo aquí de datos de mujeres no podemos analizar el dimorfismo sexual. En cambio, sí podemos concluir acerca de las diferencias bimanuales en esta serie masculina de Gran Canaria. Comprobándose que, de acuerdo con la regla, abundan más los torbellinos en la mano derecha que en la izquierda, en tanto que para los arcos sucede lo contrario. Esto se aprecia muy bien si se considera el conjunto de los cinco dedos de cada mano (véase el cuadro número 3) y también aparece en cada dedo en particular, con la excepción de la frecuencia de torbellinos en el dedo medio.

Cuadro núm. 3.—Distribución general de frecuencias porcentuales en la población de Gran Canaria.

	I		II		III		IV		V		I-V
	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D
	456	462	446	457	461	464	467	468	456	461	2286
Torbellinos	50,9	37,2	41,9	35,2	18,0	20,5	45,4	39,3	19,1	14,3	35,0
Presillas { cubitales	46,9	58,0	30,5	34,6	74,2	67,4	51,6	56,6	79,6	83,9	56,7
{ radiales	—	—	15,7	16,4	1,3	1,1	0,6	0,6	—	—	3,5
{ frec. globales.	46,9	58,0	46,2	51,0	75,5	68,5	52,2	57,2	79,6	83,9	60,2
Arcos	2,2	4,8	11,9	13,8	6,5	11,0	2,4	3,4	1,3	1,7	4,8

Si en vez de las frecuencias de muestras se atiende al promedio de deltas (pattern intensity) de cada mano, que expresa con mayor sencillez la complicación de las líneas dactilares, se observa también el antes mentado dimorfismo (mano derecha = = 13'02; mano izquierda = 12'24). También es indicativo el índice de Dankmeijer (relación porcentual entre las frecuencias de arcos y de torbellinos) que presenta habitualmente valores más altos en la mano izquierda (en nuestra serie se tiene: mano derecha = 13'71; mano izquierda = 23'55).

COMPARACION CON OTRAS POBLACIONES

Para comparar con otras poblaciones resulta apropiado el número de trirradios individual que resulta de sumar los trirradios de las muestras de los diez dedos de cada individuo, obteniéndose para la serie de Gran Canaria un promedio de $12'60 \pm 0'17$ trirradios. Puesto que la sucesión arco-presilla-torbellino muestra paralelismo con el aumento del número de trirradios (prescindiendo de casos particulares, podemos considerar desprovistos de trirrudio los arcos, con un trirrudio las presillas y con dos los torbellinos), dicho índice tiene la ventaja de expresar mediante una sola cantidad la complicación de las muestras dactilares en la serie analizada y resulta especialmente apropiado para la Sistemática racial. Véase a este propósito las razones expuestas en publicaciones precedentes (Pons 1957 y 1958).

Interesa naturalmente la comparación con otras series españolas. Se dispone de los datos de Olóriz (cit. por Abel, 1940; pág. 424) referentes a 10.000 varones y de los obtenidos por Pons (1958) en una serie de individuos pertenecientes especialmente a provincias del nordeste de España, así como, los correspondientes a una serie vasca (Pons, 1954) y los de la población endógama del Valle de Arán en la provincia de Lérida (Pons, 1962). En el cuadro número 4 se disponen estos datos según valores crecientes del número de tirradios individual.

Cuadro núm. 4.—Número de tirradios individual en varias poblaciones.

	n	Promedios
Araneses (Pons, 1962)	103 ♂	11,68 ± 0,38
Españoles (Oloriz, 1908)	10000 ♂	12,37
Españoles del NE. (Pons, 1958)	200 ♂	12,46 ± 0,24
<i>Gran Canaria</i>	468 ♂	12,60 ± 0,17
Vasccs (Pons, 1954)	102 ♂	12,89 ± 0,34

Prescindiendo, por razones obvias, de la serie pirenaica endógama del Valle de Arán que presenta el promedio más bajo, se comprueba que la población de Gran Canaria no difiere estadísticamente de las restantes series de españoles y queda, por tanto, incluida dentro del ámbito de variación de los európidos. Véase a este propósito la compilación de datos sobre európidos que figura en una publicación sobre universitarios barceloneses (Pons, 1952).

DIFERENCIAS GEOGRAFICAS DENTRO DE LA SERIE

En trabajos anteriores realizados por Fusté (1959a y 1959b) relativos a la tipología de las poblaciones prehistóricas y actual de Gran Canaria, se comprobó la existencia de una heterogeneidad biogeográfica que se puso de manifiesto al distribuir el material en varias series, procurando que correspondiesen en lo posible a distintas regiones naturales, cosa nada fácil como señala el autor, especialmente en una isla de solo unos 50 Km. de diá-

metro. No obstante, dichos estudios demostraron la existencia de claras diferencias para el color del iris, estatura e índice cefálico, entre las cinco agrupaciones geográficas establecidas por Fusté.

En el presente trabajo se ha seguido el mismo criterio y para cada una de las cinco agrupaciones indicadas resultan las frecuencias y promedios del número de trirradios individual que se detallan en el cuadro número 5.

Cuadro núm. 5.—Número de trirradios individual en las diferentes agrupaciones geográficas de Gran Canaria.

Agrupaciones Geográficas	n	Promedios
Norte (Galdar y Agaete)	119	12,88 ± 0,31
Centro (Artenara y Tejeda)	129	11,78 ± 0,35
Sudoeste (Mogán, Veneguera)	63	13,89 ± 0,40
Sudeste (Iirajana)	58	11,43 ± 0,43
Oeste (Aldea de San Nicolás)	99	13,18 ± 0,36
	468	12,60 ± 0,17

Puede verse que con los promedios más bajos en las series del Sudeste y del Centro se pasa a valores poco diferentes del promedio general en la serie del Norte, mientras que en el Oeste y Sudoeste se tienen los mayores promedios de trirradios. Esta heterogeneidad resulta ampliamente significativa según demuestra el adjunto análisis de la varianza:

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón de varianza	Probabilidad
Entre poblaciones	313,04	4	78,26	6,09	P<0'1%
Dentro poblaciones ...	5945,44	463	12,84		
	6258,48	467			

Interesa averiguar las causas que determinaron las diferencias que acabamos de señalar. Entre las varias que pueden esgrimirse parece poco probable la intervención efectiva de la deriva genética (genetic drift) por tratarse de una característica multifactorial. Tampoco parece probable la intervención de fenómenos selectivos. Por otra parte la selección que pudiera derivarse de la asociación entre dermatoglifos y determinadas ano-

malías patológicas (en especial las que aparecen relacionadas con anomalías cromosómicas) afecta a un número muy reducido de la población. Más efectiva parece una heterogeneidad establecida al correr del tiempo por diversas oleadas de inmigración acaecidas en distintas partes de la isla y conservadas por aislamiento.

RESUMEN

Las impresiones dactilares estudiadas corresponden a 471 individuos de Gran Canaria. Se analizan las frecuencias generales de muestras, así como las parciales para cada dedo y mano. Para la comparación con otras poblaciones se atiende al número de trirradios individual, comprobándose que los canarios quedan incluidos en el ámbito de variación de los európidos. El análisis de la varianza señala heterogeneidad entre las distintas poblaciones que componen la serie general y cuya posible causa se discute.

SUMMARY

This article deals with finger prints of 471 individuals of Gran Canaria (Canary Islands, Spain). The general frequencies of patterns, as well as the partial ones for each finger and hand were analyzed. Using the number of triradii per individual (index of pattern intensity) is observed that canarian values are in accordance with the variability of the europoid populations. The analysis of variance shows heterogeneity between different rural villages, which possible reasons are discussed.

PUBLICACIONES CITADAS

ABEL, W. (1940).—“Die Erbanlagen der Papillarmuster”. *Handbuch der Erbologie des Menschem*. Vol. III: 407-440. Springer, Berlin.

FUSTE, M. (1959a).—Contribution a l'anthropologie de la Grande Canarie”. *L'Anthropologie*, T. 63, núm. 3-4: 295-318. Paris.

FUSTE, M. (1959b).—“Algunas observaciones acerca de la Antropología de las poblaciones prehistórica y actual de Gran Canaria”. *El Museo Canario*, núms. 65-72, págs. 1-27. Las Palmas de Gran Canaria.

PONS, J. (1952).—“Impresiones dermopapilares en estudiantes universitarios de otras poblaciones”. *Trab. Ins. Bernardino de Sahagún de Antropología y Etnología*, Vol. 13, núm. 2: 87-131. Barcelona.

PONS, J. (1954).—“Impresiones dermopapilares en vascos y su relación con otras poblaciones”. *Trab. Inst. Bernardino de Sahagún de Antropología y Etnología*, Vol. 14, núm. 3: 57-78. Barcelona.

PONS, J. (1957).—“Relaciones entre grupos sanguíneos y líneas dermopapilares en negros de la Guinea española”. Instituto de Estudios Africanos, 32 págs. Madrid.

PONS, J. (1958).—“El número de trirradios digitales. Contribución a la genética de los caracteres dermopapilares”. *Genética Ibérica*, Vol. 10, núms. 1-2: 87-98. Madrid.

PONS, J. (1962).—“Über das Hautleistensystem der Bevölkerung des ‘Valle de Arán’ (Pyrenäen, Spanien)”, *Z. Morph. Anthropol.* Vol. 52, núm. 1: 68-75. Stuttgart.

Este trabajo se ha beneficiado de la ayuda concedida para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

MORFOLOGIA DERMOPAPILAR EN ARANESES. INFLUENCIA DEL TIPO PIRENAICO-OCCIDENTAL

POR
JOSE PONS

Como es bien sabido, el tipo pirenaico-occidental actualmente centrado en el país vasco-navarro ha tenido en otras épocas una difusión mucho mayor. Hoy en día aún puede comprobarse su influencia a lo largo de la cordillera pirenaica hasta el Valle de Arán, donde se acusa débilmente su presencia según demostró previamente Alcobé (1941-42) para diversas características somáticas. En el presente trabajo se atiende al estudio de este problema mediante el análisis de las líneas dermopapilares, las cuales, reúnen la doble ventaja de ser muy poco influenciadas por la acción del ambiente y, además, por tratarse de un carácter de herencia polímera, resultan muy estables a la acción de deriva genética.

La serie analizada consta de 103 varones araneses. Para la elección de los individuos se procuró que sus cuatro abuelos fueran de ascendencia aranesa. Se estudiaron los siguientes caracteres: tipos de muestras y número de trirradios o deltas en los dedos, y líneas principales y frecuencia de muestras en las cinco áreas configuracionales en la palma.

Atendiendo en primer lugar a las frecuencias de los distintos tipos de **nuestras dactilares** para el conjunto de los diez de-

dos y para cada mano por separado, se obtienen las frecuencias porcentuales que se detallan en el cuadro número 1. Tanto la distribución general de frecuencias como las diferencias bimanuales se acomodan al esquema más usual entre los európidos, o sea, exigua proporción de arcos, mayor de torbellinos y aún más de presillas; y para las diferencias bimanuales se encuentra predominio de torbellinos en la mano derecha, en tanto que los arcos y las presillas son más frecuentes en la izquierda.

Cuadro núm. 1.—Distribución porcentual de muestras dactilares en araneses.

	Torbellinos	PRESILLAS			Arcos
		Radiales	Cubitales	Frec. globales	
Mano derecha	27,1	5,3	59,4	64,7	8,2
Mano izquierda	23,8	6,8	60,6	67,4	8,8
Derecha + izquierda ...	25,5	6,0	60,0	66,0	8,5

Para comparar con otras poblaciones se ha considerado apropiado el número de trirrادیos individual (pattern intensity) que resulta de sumar los trirrادیos de las muestras de los diez dedos. En esta comparación y en las siguientes, se utilizan como datos comparativos los de una serie vasca integrada por 102 valores a fin de comprobar la influencia pirenaico-occidental entre los araneses, y los de una serie de españoles del NE. teniendo en cuenta su proximidad geográfica con la población de Aragón (cuadro número 2).

Cuadro núm. 2.—Número de trirrادیos individual.

	n	Promedios
Araneses	103 ♂	11,68 ± 0,38
Vascos (Pons, 1954b)	102 ♂	12,89 ± 0,34
Españoles NE. (Pons 1959b)	157 ♂	12,50 ± 0,26

Se comprueba que los araneses son los de promedio más bajo, si bien no difieren estadísticamente de los españoles ($t = 1,78$; $P = 10\% - 5\%$, para 258 grados de libertad); en cambio, la diferencia con los vascos es significativa ($t = 2,37$; $P \approx 2\%$ para 203 grados de libertad).

Pasando ahora al estudio de las **impresiones palmares**, analicemos en primer lugar la oblicuidad de las **líneas principales** de la palma deducida de las terminaciones de las líneas A, B, C y D. Dejando aparte la consideración detallada de cada una de estas terminaciones, parece más adecuado para el cometido de este trabajo atender al análisis de aquellas características que resultan más eficientes desde el punto de vista raciológico. Se trata de las terminaciones de la línea D y del "índice de las líneas principales de Cummins" (Cummins y Midlo, 1943). Para la línea D sus terminaciones pueden reunirse en los tres tipos modales de Cummins y Midlo obtenidos para cada mano por separado, lo que permite el análisis del dimorfismo bimanual y lo propio cabe hacer con el índice de las líneas principales. En el cuadro número 3 se comprueba que las líneas principales manifiestan la asimetría habitual, o sea, direcciones más transversales en la mano

Cuadro núm. 3.—Índice de las líneas principales de Cummins y terminaciones de la línea D (reunidas según los tres tipos modales de Cummins y Midlo) en araneses.

		Derecha	Izquierda
Tipos modales de la línea D	Tipo 7	7,8%	16,5%
	Tipo 9	28,4%	48,5%
	Tipo 11	63,7%	34,9%
Índice de las líneas principales		$9,35 \pm 0,19$	$7,88 \pm 0,20$

derecha que en la izquierda. Esta asimetría resulta estadísticamente significativa tanto al atender al índice de las líneas principales ($t = 5,3$; $P < 0,1\%$, para 203 grados de libertad) como a los tres tipos modales de la línea D ($\chi^2 = 17,1$; $P < 0,1\%$ para

dos grados de libertad), donde se comprueba que el tipo 11 es mucho más frecuente en la mano derecha, mientras que el 7 predomina en la izquierda.

Para la comparación con los vascos y los españoles del NE. se atiende únicamente al índice de las líneas principales y como dato individual utilizamos el que resulta de sumar los índices de ambas manos (cuadro núm. 4) de acuerdo con el criterio expuesto en otras publicaciones (Pons, 1954a y 1959a). Se pone de manifiesto que con características netamente europeas, los araneses se aproximan más a la serie vasca ($t = 0,83$; $P \simeq 40\%$, para 200 grados de libertad) que a la de los españoles del NE. de los que difieren estadísticamente ($t = 2,29$; $P \simeq 2\%$, para 256 grados de libertad), con lo que se aprecia aquí opuesta tendencia a la señalada para las muestras dactilares.

Cuadro núm. 4.—Índice de las líneas principales de la palma (derecha + izquierda).

	n	Promedios
Araneses	102 ♂	17,21 ± 0,33
Vascos (Pons, 1954b)	100 ♂	16,81 ± 0,35
Españoles NE. (Pons, 1959b)	156 ♂	16,19 ± 0,30

También es muy importante el análisis de las frecuencias de **muestras palmares** en cada una de las cinco áreas configuracionales de la palma, a saber: hipotenar, tenar y áreas interdigitales segunda, tercera y cuarta. Para el área **hipotenar** y como en la mayoría de grupos investigados hasta la fecha, las muestras abundan más en la mano derecha que en la izquierda (véase el cuadro núm. 5) pero la diferencia no está asegurada estadísticamente ($t = 1,70$; $P > 5\%$, para 203 grados de libertad).

Cuadro núm. 5.—Frecuencias porcentuales de vestigios y muestras verdaderas en las cinco áreas palmares de araneses.

	Mano derecha	Mano izquierda
Hipotenar	41,7 ± 4,87	30,4 ± 4,51
Tenar y primer área interdigital ...	5,8 ± 2,31	16,5 ± 3,66
Segunda área interdigital	5,9 ± 2,33	1,9 ± 1,35
Tercera área interdigital	63,3 ± 4,87	33,0 ± 4,70
Cuarta área interdigital	41,8 ± 4,99	69,0 ± 4,63

Aparte del estudio dentro de cada mano por separado y para comparar con la serie vasca y con la de los españoles del NE., se analizan las frecuencias dentro de los individuos atendiendo a la presencia o ausencia de vestigios y muestras verdaderas. Para ello, los distintos individuos fueron clasificados según las siguientes categorías: ausencia de muestra, presencia de muestra en una mano y presencia de muestra en ambas manos. En el cuadro número 6, figura la correspondiente distribución de frecuencias. Para comparar los araneses con los vascos y con los españoles del NE. se atiende a la prueba de la χ^2 . Dicha prueba pone de manifiesto que mientras las diferencias con los españoles del NE. quedan dentro de los límites del azar ($\chi^2 = 3,33$; $P \approx 20\%$ para 2 grados de libertad), las halladas con los vascos son estadísticamente significativas ($\chi^2 = 6,35$; $P \approx 3\%$ para 2 grados de libertad).

Cuadro núm. 6.—Distribución de frecuencias de muestras en las distintas áreas palmares (A = ausencia de muestras; P = presencia en una o ambas manos; P₁ = presencia en una mano; P₂ = presencia en ambas manos).

	Araneses	Vascos (Pons, 1954 b)	Espa. del N.E. (Pons, 1959 b)
HIPOTENAR	A	48	84
	P ₁	35	37
	P ₂	19	34
		<hr/> 102	<hr/> 98

		Araneses	Vascos	Espa. del N.E.	
			(Pons, 1954 b)	(Pons, 1959 b)	
TENAR + I	{	A	85	84	127
		P ₁	13	8	14
		P ₂	5	7	8
			103	99	149
AREA II	{	A	96	91	144
		P	6	11	11
			102	102	155
AREA III	{	A	32	22	63
		P ₁	34	34	50
		P ₂	30	40	38
			96	96	151
AREA IV	{	A	25	27	31
		P ₁	36	36	53
		P ₂	35	33	70
			96	96	154

En el área **tenar** (considerada conjuntamente con la primera área interdigital) la proporción de vestigios y muestras verdaderas calculadas para cada mano separadamente (cuadro número 5)

resulta, como en los demás grupos európidos, inferior a la consignada para la eminencia hipotenar y también, como de ordinario, las muestras son más abundantes en la mano izquierda ($t = 2,46$; $P = 2\% - 1\%$, para 204 grados de libertad). Al atender a la presencia o ausencia de muestras dentro de los individuos (cuadro número 6) la prueba de la χ^2 no señala diferencias significativas con ninguna de ambas series comparativas (Vascos: $\chi^2 = 1,45$, $P \approx 50\%$; Españoles del NE: $\chi^2 = 0,67$, $P \approx 70\%$).

Para la **segunda, tercera y cuarta áreas interdigitales** se aprecia (véase el cuadro número 5) como de ordinario, que las

frecuencias en la segunda área son muy bajas mientras que en las áreas tercera y cuarta las frecuencias de muestras son francamente superiores. Al igual que en la casi totalidad de grupos investigados por otros autores, el dimorfismo bimanual es muy claro en las tres áreas; en la II y en la III las muestras son más frecuentes en la mano derecha y lo contrario sucede en la IV. No obstante, la diferencia del área II no resulta significativa en nuestra serie (área II: $t = 1,49$, $P > 10\%$; área III: $t = 4,48$, $p < 0,1\%$ área IV: $t = 4,00$, $P < 0,1\%$). Según se deduce del análisis del cuadro número 6 no se advierten diferencias significativas con ninguna de las dos series comparativas empleadas, pero mientras en el área II las tres series muestran frecuencias relativamente parecidas, en la III los araneses se aproximan a la exigua proporción de muestras de los españoles del NE. y en la IV es junto con los vascos que exhiben una más reducida frecuencia de muestras.

En resumen, se observa que los araneses se orientan ya hacia los vascos, ya hacia los españoles del NE. según el carácter dermopapilar considerado, lo cual, está de acuerdo con la notable independencia existente entre la mayor parte de las formaciones papilares (Pons, 1956).

Conviene destacar, asimismo, que entre los caracteres no métricos analizados en la población aranesa (Alcobé et al., 1960), solamente ciertas características dermopapilares de la palma muestran aproximación a los vascos (cuyo tipo somático predominante, ya hemos dicho aparece en cierta proporción entre los araneses), en tanto que, ciertos caracteres no métricos monómeros estudiados (como los grupos sanguíneos del sistema ABO y Rh y la sensibilidad a la feniltiocarbamida) más expuestos, por tanto, a las variaciones por deriva genética, se desvían claramente de los vascos y muestran concordancia con la población del NE. de España más próxima geográficamente.

PUBLICACIONES CITADAS

ALCOBE, S. (1941-42).—*Estudios antropológicos en tres altos valles de los Pirineos*. Anales de la Universidad de Barcelona. Crónica, Discursos, Memorias y Comunicaciones, págs. 239-305.

ALCOBE, S., PREVOSTI, A., PONS, J., FUSTE, M. y SIRGES, L. (1960).—*Études sur la biologie de la population d'une haute vallée pyrénéenne (Val d'Aran, Espagne)*. Actas del VI Congr. Int. de Ciencias Antrop. y Etnol. Paris.

CUMMINS, H. y MIDLO, C. (1943).—*Finger Prints, Palms and Soles*. Blankiston Co. Filadelfia.

PONS, J. (1954a).—*Herencia de las líneas principales de la palma. Contribución a la genética de los caracteres dermopapilares*. Trab. Inst. "B. de Sahagún" (C. S. I. C.), 14: 35-50. Barcelona.

PONS, J. (1954b).—*Impresiones dermopapilares en vascos y su relación con otras poblaciones*. Trab. Inst. "B. de Sahagún" (C. S. I. C.), 14: 57-78. Barcelona.

PONS, J. (1956).—*Análisis de las relaciones pleiotrópicas entre distintos caracteres dermopapilares*. Genética Ibérica, 8: 117-132. Madrid.

PONS, J. (1959a).—*Quantitative Genetics of Palmar Dermatoglyphics*. American Journal of Human Genetics, 11: 252-256.

PONS, J. (1959b).—*Relaciones entre esquizofrenia y líneas dermopapilares*. Genética Ibérica 11: 1-22. Madrid.

NUEVO MAPA GEOLOGICO DEL NOROESTE DE ESPAÑA

POR

J. A. MARTINEZ ALVAREZ Y M. TORRES ALONSO

Con el material en posesión del Departamento de Geología de la "Oficina Regional de Proyectos" de Oviedo y el correspondiente del "Seminario Geológico del Noroeste" de la Escuela de Minas de Oviedo, se procedió a la preparación de un trabajo de síntesis cartográfica sobre Asturias, Galicia, León y Zamora.

La pretensión substancial del mismo fue, en principio, disponer de un documento actualizado de este importante aspecto de la Geología, que nos permitiese orientar mejor las investigaciones teóricas y prácticas dentro del dominio de constante desenvolvimiento de nuestra actividad. A la sugerencia de los patrocinadores de este trabajo, se debe la publicación con fines de divulgación y servicio a todos los preocupados por los problemas geológicos-geotécnicos de esta zona del noroeste peninsular.

Existe la intención de seguir completando este mapa mediante sucesivas ediciones, en la medida en que el perfeccionamiento de los conocimientos geológicos lo vaya requiriendo. Agradeceríamos el envío de todos los trabajos que los distintos autores realicen sobre este ámbito. De la misma forma la comprensión para una labor tan árdua, difícil y forzosamente heterogénea, pero no por eso menos necesaria y útil.

CARACTERISTICAS DEL MAPA

a) **Generales.**—La base planimétrica está tomada del mapa de carreteras a escala 1:400.000, al que se superpuso la cuadrícula determinada por la subdivisión establecida para el mapa topográfico 1:50.000. El ámbito representado corresponde a las regiones políticas de las provincias Gallegas, Asturias, León y Zamora.

El criterio seguido en la representación geológica fue especialmente el litológico y cronológico, con una concesión destacada a los pormenores estructurales de índole más general y orientador. El sistema de presentación está sustentando sobre coloraciones diversas, a las que se superponen signos distintos de subdivisión litoestratigráfica y otros tendentes a destacar el aspecto estructural.

La escala de presentación de la reproducción del mapa es una reducción, a la que se consideró que podía ser eficazmente representativa dados los conocimientos que se poseen actualmente. Esta es la 1:500.000.

La documentación de referencia para esta síntesis está constituida por todos los trabajos cartográficos aparecidos hasta el año 1965. Se consultaron, también, los documentos no específicamente cartográficos, habiéndose integrado la mayor parte de ellos. Buen número de datos inéditos de los autores se encuentran compendiados con todos los anteriores.

b) **Específicas geológicas.**—No obstante la meticulosa labor realizada y como es lógico esperar en un trabajo de este tipo, la cartografía no resulta homogénea en los diversos aspectos destacados.

La zona astur-leonesa alcanza una notable precisión basada en el cúmulo de trabajos existentes y en el conocimiento más preciso de los autores sobre esta región y sus problemas geológicos. El dominio septentrional galaico consideramos que contiene una muy aceptable valoración de sus complejos aspectos, de acuerdo con los notables progresos que estos últimos años se viene realizando en el conocimiento de esta zona. La provincia

de Zamora y correspondiente zona meridional de Galicia, en contacto con Portugal, resultan evidentemente las más desequilibradas de todas. Con todo, son no pocas las precisiones recogidas de los escasos datos de base existente.

El mapa en su concepción tiene una marcada tendencia geotécnica de índole litológico, lo que nos inclinó a resaltar, en lo posible, la importancia de los sedimentos más recientes integrados en el cuaternario.

El silúrico y devónico están tratados con evidente criterio de simplificación. En ambos casos, como consecuencia de la escasez y divergencia de las consideraciones respecto a los mismos, que precisan ineludiblemente del contraste entre las diversas y parciales nomenclaturas establecidas.

El progreso advertido en el conocimiento del dominio geológico del noroeste de España es evidente a todas luces. En el aspecto stratigráfico por la enorme matización de los conjuntos ígneo-metamórficos y paleozóicos. En lo que se refiere a los pormenores estructurales a consecuencia de las puntualizaciones originales, respecto al estilo de las estructuras del dominio hercínico, particularmente.

Estamos persuadidos que esta puesta al día de nuestros conocimientos geológicos regionales, ha de rendir evidentes servicios a las necesidades de desarrollo diversas de este importante área hispana. De la misma forma consideramos que será infinitamente útil a cuantos tengan planteados o deseen plantearse problemas de investigación geológicos.

Si el éxito, constatado por la necesidad de sucesivas y rápidas ediciones de perfeccionamiento, está de nuestra parte nos daremos por bien pagados del esfuerzo realizado en este siempre delicado aspecto.

En otro sentido, si contribuimos a una mayor claridad en el planteamiento de los problemas diversos geotécnicos, mineros, edafológicos e hidrogeológicos habremos colmado la otra vertiente de nuestra limitada ambición.

Agradecemos sincera y particularmente la amabilidad de los distintos colegas nacionales y extranjeros que respondieron, con todo género de facilidades, a nuestras peticiones de separatas de sus interesantes trabajos. A esta inapreciable colaboración se debe, no poco, el acierto que pueda representar este trabajo.

Oviedo, 6 de marzo de 1966

Precio de venta: 300 ptas., mural; 350 ptas., plegado en formato de bolsillo.
Pedidos: J. A. Martínez Álvarez - Escuela de Minas - Oviedo.

RASGOS GEOLOGICOS DE LA ZONA ORIENTAL DE ASTURIAS*

POR

J. A. MARTINEZ ALVAREZ

RESUMEN

En el presente trabajo se estudian los rasgos geológicos correspondientes a la zona oriental de Asturias comprendida al este del meridiano de Gijón. Se destacan los aspectos litoestratigráficos, estructurales y anotaciones respecto a los derivados de éstos de índole minero hidrogeológico y geotécnico.

I. Los materiales.—La parte basal de la serie litoestratigráfica de la región está representada por un conjunto de materiales cuarcíticos con algunas intercalaciones de pizarras e incluso de calizas en su parte más baja. La denominamos "complejo de la cuarcita". En el mismo se identificó el cámbrico (medio, probablemente) el ordovícico (Arenigiense) y algunos residuos de probable devónico (Fameniense?). La distinción entre estas zonas es difícil en el momento actual. Tal dificultad es causa de que en el esquema cartográfico resaltemos el criterio litológico, prescindiendo de representar las zonas devónicas y destacando las pocas en que conocemos, con cierta certeza, la relación con el cámbrico.

* — Resumen del trabajo leído en el acto de recepción como miembro del Instituto de Estudios Asturianos. 23 de diciembre 1965.

En la zona occidental existen algunos muy reducidos afloramientos de dificultosa identificación, que se considera puedan corresponder con el devónico medio. Son, estos retazos, con los ya apuntados como probables del "complejo de la cuarcita", los que, hoy, podemos juzgar como únicos representantes de esta unidad cronológica.

El carbonífero comienza con una serie, no siempre constante, de pizarras negruzcas atribuidas al Tournaisiense. Sigue con un nivel de gran constancia detrítico-calcáreo de color rojizo (serie griotte), en el que se encuentra representado el Viseense inferior y superior. Continúa con un conjunto calcáreo potente (caliza de montaña), que se integra en la parte baja del Namuriense. Sobre estos importantes bancos calizos aparece un considerable espesor de sedimentos rítmicos detríticos, calcáreos y carbonosos, determinando la aparición de complejas y múltiples secuencias ciclótémicas, que se juzga representan el Namuriense superior y gran parte del Westfaliense (A-B?, C y D). Normalmente dentro de este conjunto se distinguen los siguientes tramos de valor local probado: Improductivo pizarroso; Productivo entrecalizas; Productivo pizarroso. Los conglomerados basales, pizarras, areniscas y capas de carbón que —en muy pocos lugares— aparecen discordantes sobre la serie descrita, parecen ser Estefanienses (Estefaniense B, con cierta probabilidad).

Los sedimentos rojizos que de forma confusa están superpuestos al carbonífero, se consideran Pérmicos (Autuniense?) y Triásicos. La diferenciación de estas unidades no está aún esclarecida con suficiente precisión y criterio. Esto, nos obliga a introducir los términos de Permotriásico y Triásico.

El Jurásico tiene una reducida pero característica representación. La base eminentemente calcáreo-dolomítica corresponde al Lías (Retiense-Toarciense). La parte superior intensamente detrítica al Malm (Kimmeridgiense-Portlandiense) con probable, pero no probada presencia del Dogger.

El cretáceo presenta marcadas diferencias litológicas de O a E. Detrítico calcáreo, se torna hacia el E. en ampliamente cal-

cáreo y residualmente detrítico. No se encuentra bien estudiado en sus detalles. La parte basal se considera Aptiense-Albiense y la superior Cenomanense y Turonense.

El terciario está mal diferenciado. Con características faiológicas continentales en los afloramientos occidentales, se juzga que sus sedimentos pertenecen al Eoceno (Ludiense) y, probablemente, incluso al Oligógeno. Los depósitos marinos orientales son claramente Eocenos y, en su parte superior, quizá Oligocenos.

Los depósitos cuaternarios tienen importancia en todo este área. Con criterio genético se distinguieron los siguientes grandes grupos: Eluviales, Gravitacionales, Fluviales, Costeros, Glaciares, Periglaciares y Cársticos.

Las rocas eruptivas no tienen gran importancia. Se pueden agrupar en tres conjuntos situados, en la zona de los Picos de Europa (Beleño, Bulnes, Caín), entre las localidades de Villaviciosa e Infiesto y al Sur de Pola de Siero, en las cercanías de Gargantada.

ii. Las estructuras.—El conjunto estructural dominante es el herciniano, el cual da personalidad a la mayor parte del área estudiada. El correspondiente alpino es notablemente más reducido.

Las estructuras de génesis hercínica son extremadamente complejas en sus pormenores. El elemento estructural común es un conjunto de complicados frentes cabalgantes, los cuales toman una disposición general arqueada, la cual —en sus líneas generales— se adapta a la correspondiente de la rodilla astúrica. Substancialmente se distinguen los siguientes: 1) frente cabalgante de la Cuenca Central, con las escamas Corteguero-Retriñón y Sobrescobio; 2) frente cabalgante de Caso; 3) frente cabalgante de Beleño-Amieva y 4) frente cabalgante de Tarna. La envergadura tangencial de los mismos es diversa. El más importante en este sentido parece ser el de Beleño-Amieva. Existen valores de traslación evaluables en varios kilómetros.

Estas unidades cabalgantes y el conjunto de estructuras menores en ellas implicadas se encuentran replegadas. El nuevo

grupo de formas superpuestas se orienta sensiblemente E-O. El detalle de tales estructuras es complejo y difícil de discernir en buen número de casos.

Existe un bien destacado sistema de fallas horizontales de enorme transcendencia —algunas—, las cuales seccionan, perpendicular o subperpendicularmente, a los haces arqueados de estructuras replegadas que, acabamos de enunciar, dominan en la región. Las zonas aisladas por estas fallas se considera que pudieran evolucionar con relativa independencia creando y reto-cando formas.

La presencia de una amplia microtectónica y tectónica menor consecuente e incluso con cierto grado de independencia respecto a la general, está claramente constatada.

La vergencia general es característicamente hacia el S. en el ámbito oriental, evolucionando después al SE. y E. siguiendo, en sus líneas generales, el trazado arqueado que caracteriza la estructura del conjunto.

Los materiales mesozóicos y terciarios son claramente discordantes sobre los precedentes. Esta circunstancia es particularmente ostensible en buen número de zonas de los afloramientos que, con localización costera y fragmentada distribución, forman el conjunto considerado.

El elemento estructural dominante son una serie de grandes líneas de fallas, las cuales siguen —en la zona oriental— la dirección de las estructuras paleozóicas, (E. O). A partir del meridiano de Ribadesella, estas mismas, seccionan las estructuras precedentes y se diversifican en otros sistemas (NE-SO y NO-SE). Algunas son netamente cabalgantes y otras verticales. En buen número de casos ambos tipos coexisten haciendo notablemente más complejo un mismo accidente.

Las estructuras plegadas no están bien desarrolladas. En bastantes momentos se trata de suaves ondulaciones difíciles de destacar. En los casos más característicos, de elementos sinclinales de dirección marcadamente E-O. y acusada disimetría, inversión y mecanización de los flancos septentrionales. Una micro-

tectónica y tectónica menor, con predominancia de fracturas domina en la mayor parte de los sectores.

La vergencia de los elementos estructurados en que toma valor esta condición es predominantemente hacia el S. En contados lugares hacia el SE.

La tectogénesis herciniana resulta más compleja de lo que habían podido concretar estudios anteriores. Las primeras grandes convulsiones son preestefanienses (preestefanienses B, probablemente) y crean las grandes estructuras tangenciales arqueadas y todas las menores con ellas relacionadas. En los momentos post-estefanienses surgen estructuras que se superponen, en buen número de lugares, a las anteriores y toda una compleja secuela de elementos de detalle.

Las primeras convulsiones alpinas tienen carácter distensivo. Parecen ser prejurásicas y debieron condicionar ciertos aspectos de su deposición. Las inmediatas siguientes se manifiestan como comprensivas y se desarrollan intermitentemente, ya avanzando el cretáceo hasta el terciario. En las postrimerías del terciario dominan las manifestaciones distensivas.

Las orientaciones fundamentales de las estructuras alpinas son consecuentes con buen número de marcados accidentes hercinianos. La influencia que la movilización de estos últimos ejerció en la disposición adoptada por ciertas estructuras alpinas parece incuestionable.

* * *

El ámbito estructural hercínico es un dominio de estructuras tangenciales de transcendencia, en forma de arco, replegadas y falladas con posterioridad. Estos destacados accidentes condicionan —en buena parte— los pormenores estructurales de la cobertura mesozóica y terciaria. La activación de los más importantes de estos accidentes hercínicos está en relación con la existencia de una compleja actividad comprensiva y distensiva desarrollada con intermitencia a lo largo de todos los tiempos mesozóicos y terciarios. La cobertura en el aspecto estructural es solidaria de los importantes accidentes precedentes. El zócalo

paleozóico se encuentra, en algunas zonas, substancialmente afectado por su continuada actividad, a instancias de la cobertera.

Las estructuras hercinianas definen una unidad arqueada, la cual se continúa hacia el E. en la región leonesa y palentina. Este es el conjunto estructurado de disposición geográfica más interior dentro del gran arco que describen los materiales del noroeste peninsular. Rodilla Astúrica o Arco galáico-astur. Para él propusimos la denominación de "arco interno".

Las formas estructuradas alpinas están conectadas con las partes terminales del dominio occidental pirenaico mediante un estilo impersonal, regido fundamentalmente por ciertas de las características del macizo astur.

III. Anotaciones mineras, hidrogeológicas y geotécnicas.—

En este capítulo se reconsideran, a la luz de los datos facilitados por la investigación litoestratigráfica y estructural precedente, los aspectos de la minería y correspondientes hidrogeológicos y geotécnicos.

Minería.—En este apartado se valoran los siguientes materiales: El carbón; Substancias minerales fundamentales; Substancias bituminosas y con estas relacionadas; Substancias de canteras y fuentes minerales. Las características de los depósitos de carbón se estudian con más interés. De la misma forma las rocas de canteras. Ambos conjuntos constituyen la base substancial de la industria extractiva de la región. Se examinan con interés el resto de los conjuntos de materiales aprovechables, algunos de los cuales tienen un no despreciable valor dentro de la minería de este ámbito.

Hidrogeología.—Se hace un planteamiento de las posibilidades de aguas subterráneas de la zona. La importancia del dominio litológico calcáreo determina el que se considere de una forma particular la circulación cárstica. En este sentido se diferencian los dominios más importantes y se esbozan las directrices geológicas que han de condicionar su aprovechamiento y utilización racional.

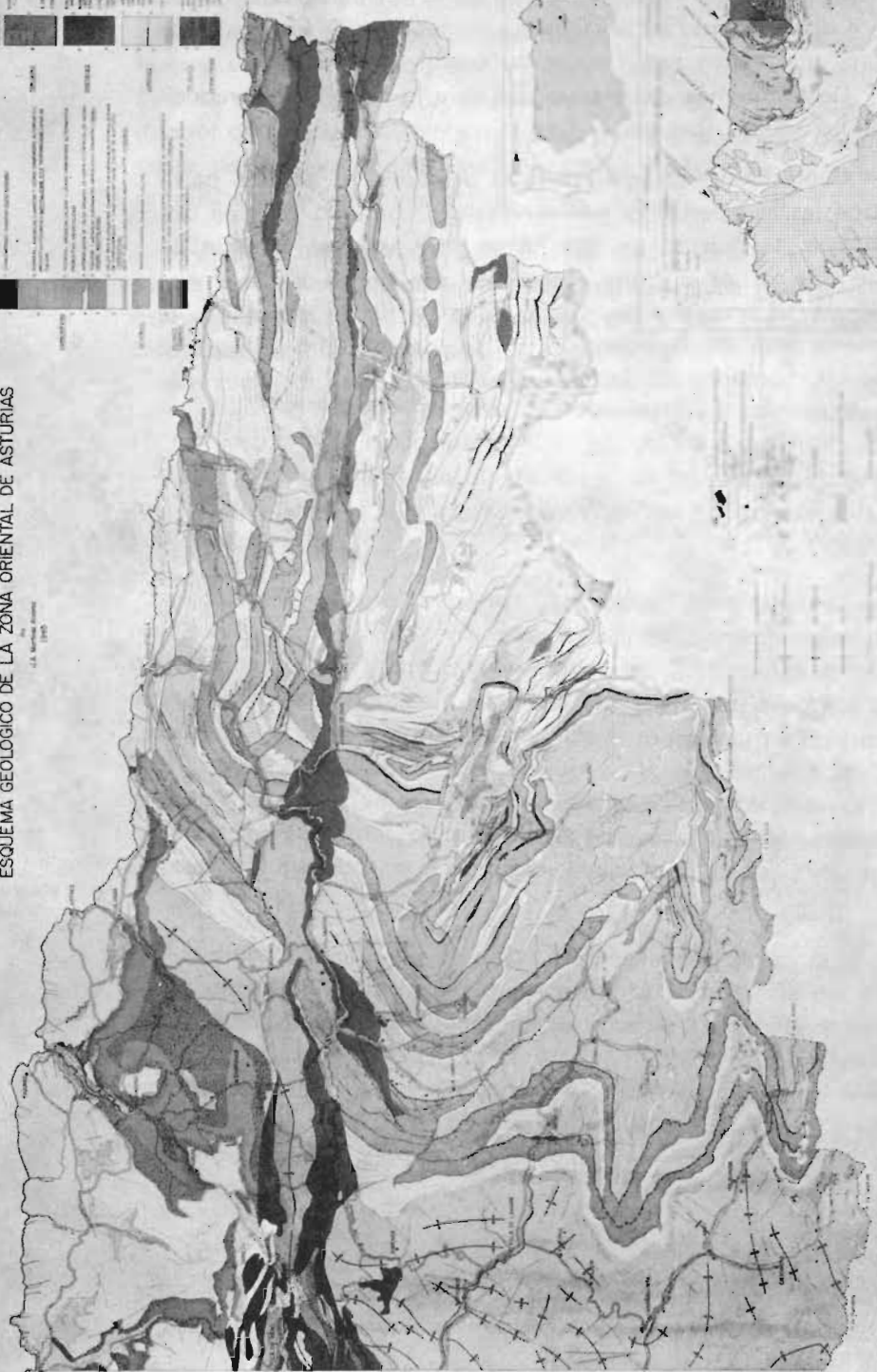
Destacamos la magnitud de las zonas con niveles de agua freática distinguiendo las áreas más características y algunos otros aspectos que tienen relación con su posible explotación.

De forma más escueta se considera la importancia, reducida, de las aguas subalveas.

Geotécnica.—En este apartado se aborda el aspecto particular de las características geotécnicas del conjunto de este dominio. Son destacadas, de una forma muy especial, la serie de deficiencias de los distintos materiales que tienen habitual traducción, y se prevén otras que pueden servir de directriz a la ingeniería civil. De la misma forma se insiste sobre el aspecto del aprovechamiento de los materiales locales para los fines más normales.

ESQUEMA GEOLOGICO DE LA ZONA ORIENTAL DE ASTURIAS

A. J. GARCIA
1955



ESQUEMA GEOLOGICO DE LA ZONA ORIENTAL DE ASTURIAS

A. J. GARCIA

1955

DATOS PETROLOGICOS DE LA SIERRA DE GATA (CACERES)

POR

LUIS G. GARCIA DE FIGUEROLA

(Laboratorio de Petrología y Mineralogía de la Universidad de Oviedo)

SUMMARY

This report is a first petrologic study of the metamorphic and plutonic rocks in northwest of Cáceres provincia (Spain).

On the basis of chemical analyses and thin-section studies the plutonic rocks can be grouped into two suites: a fine to medium grained adamellite suite, and coarse grained, or porphyritic, granite suite. Field relations and textures indicate that the adamellite rocks were emplaced earlier than the granitic suite.

The mineral associations in the contact metamorphism (on pelitic series) suggests temperatures the hornblende-hornfels facies for the contact with the granite suite and pyroxene-hornfels facies with the adamellite rocks.

INTRODUCCION

La región de La Sierra de Gata, comprendiendo en ella Las Hurdes, no es muy conocida desde el punto de vista geológico. Hay sin embargo problemas importantes que merecen la pena de abordarse. Tal es por ejemplo el emplazamiento de las rocas plutónicas y sus aureolas de metamorfismo. Este es el motivo de que hayamos abordado su cartografía y el estudio de los materiales existentes. Damos aquí una primera nota con parte de los datos obtenidos en una primera campaña. El mapa que se acompaña corresponde al extremo más occidental de la región

y comprende unos 550 Km² que se sitúan sobre las hojas números 572, 573, 595 y 596 del mapa Nacional a 1/50.000. Conviene advertir que es esquemático tanto porque he dejado de representar bastantes datos recogidos como porque me propongo efectuar algunos retoques cuando conozca mejor las formaciones inmediatas. Sobre todo los límites entre los dos tipos de rocas plutónicas deben considerarse como una indicación. También los diques que aparecen en las pizarras del Oeste, creo han de aumentar en número cuando se recorra la región muy minuciosamente. Dos de los cartografiados han sido en parte explotados y aparecen hoy como trincheras de 50 o más metros de anchura y cuyo fondo está a veces cubierto de olivos. Se les conoce con el nombre de "vieiros" y son atribuidos a trabajos mineros de los romanos.

Como este es un trabajo eminentemente petrográfico no entramos en disquisiciones sobre la edad de las pizarras encajantes. Las denominamos de Campo Valverde, por la región donde están mejor representadas, y son idénticas a las existentes más al Sur (zona de Cáceres, Arroyo de la Luz, Aliseda, Brozas...) y que han sido consideradas como silúricas o cámbricas por varios autores. Personalmente las situé como precámbricas en un trabajo anterior (3).

LA CARTOGRAFIA DE CAMPO

En el mapa de la figura 1 se sitúa la zona que estudiamos en el conjunto de formaciones del W. de Cáceres-Salamanca que hemos cartografiado en rasgos generales hasta ahora. La figura 2 comprende la que estudiamos aquí. En ella se han suprimido las curvas de nivel con la excepción de las de 100 en 100 m. Aun así se puede observar que estamos en una región fuertemente accidentada que varía desde los 300 m. a los 1.490. Esta última es la cota máxima en el pico de Jálama.

Vista desde el Sur esta región aparece como una alineación montañosa de dirección E-W. Pero este carácter es solamente aparente pues se deshace en cuerdas y valles arumbados de NE a SW que es la dirección general de la morfología. Al mismo

tiempo las cuerdas van descendiendo de cotas hacia el SW. Es lo que ocurre con Sierra de Eljas-Cancho del Cuervo; Las Cumbres-Sierra Cachaza-El Cabezo; Sierra de Santa Olalla-Cerros de Villalba, e incluso con la Malvana que hace frontera con Portugal y termina de forma más tajante y elevada. La Sierra de Santa Olalla que es la más meridional de todas esas alineaciones, tiene una ladera sur muy abrupta sobre la llanura que contiene ya el Terciario y Cuaternario de Moraleja. Esta alineación es seguramente la continuación de la Sierra del Salio, fuera ya de la zona cartografiada, y separada de ella por las suaves ondulaciones de La Fatela en las que se encaja la red actual. Dichas ondulaciones tienen cotas de 400 a 440 m., que es precisamente los valores de la gran penillanura del centro de la provincia de Cáceres. También al Sur de Eljas encontramos un llano bastante extenso de cotas similares. E igualmente entre Valverde del Fresno y Matalobos se repiten cerros terminados a altitud similar. Todo ello parece indicar la existencia de "golfos" erosivos en la red fluvial que originó la gran penillanura extremeña. Hoy los cursos de agua están encajados de forma poco intensa, pero muy clara, en las zonas pizarrosas. En la extensa región del Campo Valverde las corrientes mayores presentan una clara tendencia a tener tres tramos de distinta dirección y con ángulos muy acusados entre sí (Arroyo del Castañar, Arroyo de Las Loberas, Río Sobre-ro, Río Pesquero). El tramo de mayor altitud sigue la dirección de la tectónica general: es decir caminan hacia el SW. El medio se presenta en sentido ortogonal hacia el SE y luego nuevamente se enderezan hacia el SW. Parecen indicar que el tramo medio, con cuerdas suaves de 350 a 400 entre los ríos, corresponde a una antigua rampa hacia un golfo de la penillanura de los 400 m.

Cuando se camina desde la provincia de Salamanca hacia el Sur el aspecto es muy diferente. Apenas elevaciones como Jálama o Las Torres de Fernán Centeno dan la impresión de cerros o picos aislados. Se va elevando el terreno muy suavemente con cursos de agua muy rectilíneos y perezosos. Es el borde en artesa de la llanura castellana. A los puertos de Na-

vasfrías, Santa Clara y Perales se llega desde el Norte sin apenas subida y por terreno abierto. Luego, de golpe, nos encontramos con un desnivel de unos cuatrocientos metros. Incluso en las llamadas Cabezas de la Cervigona algunos arroyos corren lentamente por cotas de los 900 a 1.000 metros para despeñarse enseguida en cascadas y torrenteras hacia la provincia extremeña. Es en este segmento del Sistema Central donde más claro se ve su carácter de simple escarpe.

Sin embargo no creo haya una línea única de fractura de E-W, si no que esta dirección general es en realidad motivada por el juego de la acción erosiva reciente y una tectónica de componente NE-SW. En el mapa señalamos algunas de las líneas tectónicas cartografiadas. Lo hacemos principalmente para limitar formaciones que terminan de forma brusca y rectilínea. De sobra es conocida la dificultad con que se siguen las fracturas y fallas en los campos pizarrosos homogéneos del Oeste Español. En las rocas plutónicas el problema es diferente y se pueden cartografiar con relativa facilidad en la mayoría de los casos. Es obvio que las indicadas deben pertenecer todas al mismo momento tectónico, y que es bastante probable existan otros sistemas. Zonas con abundantes y paralelos diques de microgranitos y aptitas parecen indicar efectos tectónicos más profundos y antiguos.

Las diaclasas dominantes siguen también la dirección NE con pocas variaciones locales. Las interpretamos como de origen tectónico e independientes del empujamiento de las masas plutónicas. En la Sierra de Santa Olalla aparecen claramente dos direcciones de diaclasado. Es esta una zona muy interesante donde la trituración de la roca parece formar arcos abiertos hacia el NE y que partieran del límite plutónico al Sur de Perales. Señalamos solamente uno en el cerro Lamereros que al mismo tiempo viene a ser el punto de contacto entre dos rocas diferentes. Un poco más al Este de los arcos se han abierto algunas minas de casiterita de pequeña importancia. En algunos puntos como el Moncalvo o el de Pontón aparece un diaclasado de tendencia horizontal que quizás se pueda atribuir al emplazamiento de las rocas plutónicas.

LAS FORMACIONES PETROLOGICAS

Las rocas que hemos estudiado se pueden agrupar en los siguientes tipos: Sedimentos recientes, pizarras del Campo Valverde, metamorfismo del contorno, metamorfico del Serrubio, diques básicos, aplitas-pegmatitas, rocas plutónicas.

A) **Sedimentos recientes.**—En la escala que empleamos sólo aparecen como cartografiables en el ángulo SE del mapa. Son formaciones no coherentes que corresponden al Terciario y Cuaternario de Moraleja y que se continúan por un área bastante extensa en la cuenca media del Alagón. Los nuevos regadíos de los pantanos del Borbollón y de Gabriel y Galán se asientan (o se van a asentar) sobre estos sedimentos. Los depósitos Terciarios y Cuaternarios tienen mayor extensión que la zona regable y sus límites los tenemos en gran parte cartografiados según puede verse en la fig. 1. Sin duda alguna es la continuidad del Terciario portugués del Sur de Castelo Branco. Se dibuja así una depresión terciaria que en dirección SW-NE (la dirección de la tectónica general de la región) atraviesa la frontera y se dirige hacia la zona de Sequeros. Es más o menos paralela a la depresión de Fuentes de Oñoro-Ciudad Rodrigo-Salamanca rellena por sedimentos también terciarios y datados en parte como más antiguos. Los depósitos del Alagón se pueden considerar como del Vindoniense (cuando menos en parte) según H. Pacheco (4) mediante fósiles encontrados en un pequeño retazo al Sur de Placencia. Las facies más inferiores que hemos localizado hasta ahora son margas muy finas con algunas concreciones calizas bien visibles en los niveles superiores de las mismas, pasan hacia arriba a arcosas muy variables y que en parte se encuentran compactadas y cementadas. Lateralmente y encima aparecen unas facies detríticas de gruesos elementos muy angulosos y sueltos. Aún en algunos puntos se encuentran depósitos cuaternarios en forma de terrazas bastante mal definidas.

Las facies terciarias más altas cubren la terminación SE de las rocas plutónicas. Como éstas se aguzan bastante no parece han de continuar muy lejos bajo los sedimentos pero aún así nos da

una idea de que tal formación se alarga de NW a SE al igual que las de Cuesta Araya, Alburquerque-Valencia de Alcántara o las más norteñas de la Provincia de Salamanca. De algún modo estas formaciones están condicionadas por el plegamiento Hercínico y su emplazamiento no puede ser (en su masa principal) anterior al mismo.

B) Pizarras de Campo Valverde.—Son similares a las que forman extensos pizarrales en Cáceres y Salamanca y también las que al otro lado de la frontera aparecen en la Beira Baja (región de Penamacor). Sobre ellas se desarrolla el metamorfismo de contacto del que hablaremos luego.

Su monotonía es grande y la cartografía de los distintos tramos que se pueden establecer en algunos puntos, muy dificultosa. En la ladera Sur de la Malvana y Las Barrocas, recubiertas de brezos y repobladas de pinos, puede establecerse distintos tipos de pizarras que se alternan repetidamente. Tales diferencias pueden esquematizarse en tres tipos con términos intermedios ambiguos.

a) Pizarras listadas de color gris y gris ceniza que forman bandas finas. Están constituida por cuarzo de clasificación bastante buena. Los mayores alcanzan 0,08 mm. y tienen bordes irregulares y claros signos de crecimiento. Entre estos granos aparecen agujas y pajuelas de filosilicatos que le comunican un vago aspecto lepidoblástico bajo el microscopio. Hay opacos que cuando menos en parte se trata de grafito. No se han localizado granos de feldespatos. Las bandas más o menos claras se deben a la mayor o menor proporción de cuarzo a los filosilicatos. Puede considerarse como una filita listada. Similares a ella, pero sin el fino bandeado, se encuentran pizarras grises de gran hojiosidad que igualmente se clasifican como filitas.

b) Pizarras duras, ásperas al tacto y con una esquistosidad menos marcada. Son francamente detríticas con granos de cuarzo y de protocarcita muy pura. Unos y otros muestran tendencia redondeada o débilmente angulosa. También hay, aunque en menor proporción, granos de filitas y pizarras bastante redondeados. Se encuentran algunos pequeños de feldespatos indivi-

duales y no aparecen nunca ligados en el mismo grano con el cuarzo. La matriz, abundante, está constituida por dos minerales fundamentales; el cuarzo en cristales muy pequeños e irregulares y sericita en pajuelas ordenadas. Se podría considerar como un microparaconglomerado pero parece más propio el nombre de grauwacka lítica por el tamaño de los granos mayores. Hay algunos banquitos pobres en granos de cuarcita y más ricos en fragmentos pizarrosos.

Cuando estas rocas se encuentran próximas al metamorfismo de contacto se desarrollan finas laminillas de biotita que respetan el interior de los granos detríticos aunque éstos sean de composición pizarrosa. Por veces aparece la turmalina euhedral.

c) Pizarras de tipo pelítico. Son bastante variadas entre sí y en su conjunto parecen dominar sobre los otros tipos en abundancia. Contienen granos de cuarzo muy mal clasificados con tamaños que van desde 0,5 mm. a submicroscópicos, con ligera elongación y claros bordes de crecimiento. Hay plagioclasas y feldespato potásico de tipo ortosa. Sericita, algo de clorita y algunas biotitas en láminas muy pequeñas. Todos estos filosilicatos se disponen a modo de cemento bordeando los granos de cuarzo y de feldespatos. También aparecen opacos anhedrales. Algunos son de pirita o magnetita mientras que otros deben ser de grafito o materia carbonosa. También hace acto de presencia la turmalina. Se trata de pelitas arcósicas en estado filomórfico.

Todo el conjunto pizarroso aparece vertical o casi vertical en cuanto a su esquistosidad. Su dirección es variable entre N-S y NW-SE. Los valores más frecuentes que encontramos están en torno a N 40W. En la zona de Las Barrocas parece existir concordancia con la estratificación. Pero en otros puntos, como por ejemplo en La Granja, la estratificación va al NNE mientras que la esquistosidad sigue al NW.

C) El metamorfismo del contorno. Se trata de un metamorfismo de contacto y al que le damos este nombre para distinguirlo del que se superpone a las rocas plutónicas en el Serrubio y que presenta características diferentes. Pasa insensible-

mente a lo que denominamos pizarras de Campo Valverde, y va señalado en el mapa hasta el punto más alejado en el que se observa macroscópicamente algún carácter del mismo.

Su distribución es muy asimétrica pues por el Oeste queda limitado a unos centenares de metros a lo sumo, mientras que por el Este alcanza una extensión mayor e incluso se liga con el metamorfismo de contacto de las rocas de Gata-Payo. Al mismo tiempo en esta parte aparece una banda de cornubianitas no adosada a las rocas plutónicas y que puede interpretarse como un estrato de composición diferente, que en las mismas condiciones de P-T dio cornubianitas en lugar de pizarras mosqueadas, o bien por una mayor proximidad (en profundidad) de las masas plutónicas. Me inclino mejor por esta segunda hipótesis dado el paso poco neto a las pizarras mosqueadas y al hecho de que en ella aparece un apuntamiento granítico (Puerto de Perales, Km. 67). Estas cornubianitas se pueden seguir bastante bien desde las proximidades de Payo (Salamanca) por el ya citado puerto de Perales al puente de la Carretera de Gata a la Fatela sobre el Km. 6.

Independiente de esta corrida existe alguna otra formación cornubianítica de mucho menor desarrollo y sin constituir una unidad lo suficientemente amplia como para cartografiarla. El resto del metamorfismo del contorno se puede considerar todo él como de pizarras mosqueadas que comienza en la parte más externa por presentar nódulos muy poco definidos, irregulares y difusos para hacerse precisos y de tamaños de un grano de arroz o mayores (algunas veces llegan a varios centímetros). Aparecen desordenados y pueden quedar en relieve por una mayor alteración del resto de la pizarra. Su número es también muy variable. Hay ejemplares en los que se amontonan y prácticamente toda la roca está constituida por ellos. Es digno de tenerse en cuenta que no se puede establecer un paralelismo entre el número de nódulos y su proximidad a las rocas plutónicas.

Bajo el microscopio las pizarras mosqueadas de la parte más externa comienzan por presentar los granos de cuarzo de mayor tamaño junto con algunas laminillas de biotita. Tanto un mineral como otro se hacen mayores en finos lentejones o nó-

dulos muy irregulares en los que la biotita aparece desordenada. También se encuentran laminillas de clorita igualmente desordenadas. Una de estas preparaciones presenta una banda constituida sólo por clorita. En otras los nódulos son de clorita y cuarzo exclusivamente mientras que en los espacios entre ellos dominan con mucho el cuarzo y pajuelas de sericita.

Cuando los nódulos se hacen más precisos la biotita aumenta fuera de ellos y no es ni con mucho un constituyente principal de los mismos. Lo mismo le ocurre al cuarzo. Se componen de clorita en láminas relativamente grandes, moscovita (casi exclusivamente localizada en ellos), poiquilítica y desordenada y mezclada con pequeños restos de un mineral que identificamos como cordierita. Fuera hay algo de turmalina euhedral en cristales relativamente grandes así como uno o dos opacos anhedrales que también se encuentran dentro de los nódulos. Los ejemplares donde mejor precisamos este tipo de nódulos proceden de Perales muy cerca de las rocas plutónicas, sobre la carretera de ese pueblo a Cilleros.

En otros ejemplares la parte nodulosa está constituida casi exclusivamente por sericita con poco o nada de cuarzo, un opaco y laminillas algo mayores de biotita. Fuera aparece mucho cuarzo con pajuelas de sericita y sobre todo clorita y biotita. No cabe duda que la sericita de los nódulos es secundaria y de alteración. Máxime cuando tenemos preparaciones en las que dichos nódulos se hacen rómbicos, o cuadrangulares muy idiomórficos, y típicos de secciones de andalucita o quiastolita. Pero completamente convertidos en un agregado de sericita. Es lo que ocurre en las inmediaciones de la llamada Mancha Peralta donde incluso se han recogido cristales de algunos centímetros de andalucita sueltos en la tierra de labor. No están precisamente muy próximos a las rocas intrusivas si no como a unos 400 m. de la misma. Entre los cristales de andalucita aparece clorita-pennina en formas de rosetas.

Las rocas más cornubianíticas, como por ejemplo las pertenecientes a la corrida del Puerto de Perales, tienen un aspecto de arenisca feldespática si bien los granos están muy mal clasificados y con bordes muy dentados tanto en los feldespatos como

en el cuarzo, y es difícil concebirlos como puramente detríticos. Los más pequeños se confunden con una masa de micas y sericitita. La biotita se presenta en franco dominio sobre la clorita y es claramente automorfa. Aparece turmalina euhedral, algunos circones y opacos. Pueden presentar una estructura débilmente nodulosa con nódulos más definidos de biotita en láminas grandes y cuarzo. Dan el aspecto de protocarcitas feldespáticas.

D) **El metamorfismo del serrubio.**—Aparece a modo de una banda discontinua de dirección casi N-S y superpuesta a las rocas plutónicas de forma que el afloramiento de éstas se presenta como partido en dos zonas. Sus límites son imprecisos en general. En algunos puntos más concretos los consideramos como de falla. Creo se trata de un metamorfismo de techo con gran variedad de formaciones de contacto en disposición poco clara. En las elevaciones de Doña Elvira domina una roca fémica, gris ceniza, de grano fino y con porfidoblastos pequeños. Recuerda a ciertos gabarros que aparecen dentro del granito en algunas parte del Sistema Central. En la región inmediata de las Cumbres las rocas dominantes son las cornubianitas y pizarras muy mosqueadas. Ambas rocas se encuentran perforadas por formaciones más o menos circulares, de algunas decenas de metros, de rocas plutónicas en las que domina un diaclasado horizontal. Por efectos erosivos quedan formando montículos de algunos metros de elevación sobre la roca circundante. Dentro de estos pequeños apuntamientos arman algunos filones de cuarzo, aplitas y aplitas-pegmatitas ricas en turmalina.

Localmente hay débiles formaciones de migmatitas de tipo arterítico, o bien es la propia cornubianita la que se cuaja de cristales grandes de feldespato. Los diques de cuarzo, algunas vetas de tipo alpino (con cuarzo y feldespatos de baja temperatura) que llevan algunos sulfuros, verdaderos diques de microgranito y otros de permatitas de contornos muy irregulares se presentan sobre todo en la zona del Serrubio propiamente dicha. No aparece una dirección dominante ni en los diques ni en la pizarrosidad.

La formación de Doña Elvira presenta al microscopio una

desigualdad bastante grande en cuanto a su composición mineralógica. Hay cuarzo muy anhedral y otras zonas en las que no existe. El feldespató potásico es también anhedral y se trata de la microclina. Las plagioclasas son por el contrario subhedrales y débilmente zonadas. Están bastante alteradas. En los puntos en que dominan la roca parece una diorita. La biotita es fresca, sin alteración y en láminas bastante grandes y abundantes, y con gran número de halos pleocróicos, circones, apatito y opacos. Hay también moscovita que es de génesis posterior. Tiene tendencia poiquilítica y es abundante en algunos puntos. Ligados a pajuelas de moscovita se encuentran restos de un mineral que identificamos como cordierita.

Las cornubianitas observadas tienen como elemento dominante el cuarzo con muchas inclusiones. La clorita domina sobre la biotita pero claramente una procede de la otra y contienen numerosas agujas de rutilo. Independientemente hay moscovita que debe proceder de la cordierita. En la parte más elevada del Soto hay rocas que contienen como dominante la turmalina en su variedad chorro formando agujas junto con la biotita y óxidos de hierro (fot. 1). La roca tiene tendencia nodulosa y en los nódulos hay menos cantidad de turmalina y domina sobre todo moscovita en láminas grandes, desordenadas y ligada a restos de cordierita que presenta a veces un débil pleocroismo amarillento bien en todo el cristal o sólo en parte de él. En otros aparecen inclusiones de silimanita que forman haces más o menos radiados. También en los nódulos, y sobre todo en su parte marginal, hay láminas de biotita pasando a clorita con la aparición de las clásicas agujas de rutilo. Estas micacitas turmaliníferas pueden estar desprovistas de nódulos y entonces tienen una clara textura lepidoblástica-acicular al mismo tiempo que aparece mayor proporción de cuarzo anhedral y con muchas inclusiones. La biotita es más abundante en unas bandas que en otras.

Algunos diques de granito encajado en estas rocas presentan unas características mineralógicas interesantes. Son desde luego de textura fuertemente porfiroide con fenocristales muy euhedrales. Estos son de microclina pertitzada y los hay con una

banda concéntrica de sericita y caolín no situada precisamente en el borde que le da un carácter zonado como si el cristal hubiera crecido de dos veces, pero en el período entre ambos se hubiera producido una alteración del primeramente formado. La microclina incluye plagioclasas, biotita, cuarzo y algo de turmalina así como largas agujas de apatito que pueden ser concordantes con la banda de alteración y en la parte más interna de ella. Fuera de estos grandes cristales de feldespato potásico no aparecen plagioclasas. Si hay cuarzo, biotita con sus correspondientes halos, apatito, opacos, turmalina, silimanita y cordierita que por veces pasa a moscovita. La cordierita puede tener agujas cortas de silimanita que también se encuentran en los bordes de algunos cristales de cuarzo.

E) **Aplitas y pegmatitas.**—No ofrecen mucha variación en cuanto a su composición mineralógica. Algunas aplitas son muy leucocráticas y casi exclusivamente contienen moscovita como filosilicato. Como único mineral fémico de relativa importancia se encuentra la turmalina. Las pegmatitas son también moscovíticas. No aparecen en grandes masas sino mejor en bolsadas de tamaño pequeño y límites muy irregulares. Difícilmente se le observa un carácter zonado con mayor cantidad de cuarzo hacia el centro. Una estructura observada varias veces es el crecimiento acicular, radiado o palmeado de la moscovita con el cuarzo. Así, al Sur de Hoyos se pueden recoger ejemplares de esta asociación. Entre los espacios que dejan las láminas de moscovita sólo se encuentra cuarzo que puede constituir un cristal único, o mejor varios sin ninguna orientación óptica al parecer, y con bordes en competencia. Las láminas de moscovita se terminan o detienen en los bordes de los cristales de feldespato.

Tanto las aplitas como las pegmatitas se encuentran por todas partes. Hacia el centro de la formación plutónica parecen abundar menos o son formaciones en vetas muy pequeñas. Por el borde, y aún fuera, en el metamorfismo de contacto, son frecuentes diques y apuntamientos de algunos metros de potencia pero de longitud relativamente pequeña.

Como apéndice de estas dos rocas podemos citar los di-

ques de cuarzo que aparecen abundantemente y de tamaño más bien pequeño. Algunos llevan mineralizaciones de sulfuros (Arsenopiritas y piritas) así como de casiterita y wolframita. En Los Pinos, al Norte de Cilleros, se explotó con alguna intensidad un filón de dirección NE rico en galena. Quizás el dique de cuarzo mayor sea el de Val de la Sierra, al NE de Valverde del Fresno que se puede seguir en unos 200 m. Es de cuarzo masivo y la única mineralización que hemos localizado en él es de piritas alteradas a limonitas. Es sin embargo interesante indicar que este dique parece continuación de otro muy fino, alterado y de carácter fémico. También en Las Cabezas de la Cervigona nos encontramos una masa de cuarzo junto a la que aparece una arcilla roja como de alteración de un dique básico. Fuera del granito hay cuando menos dos casos similares en los que masas de cuarzo se encuentran ligadas a diques de este tipo. Es lo mismo ya indicado para otros puntos del Oeste Español en un trabajo anterior (3), y que parecen indicar una relación de dependencia entre el cuarzo y los diques básicos.

La facie aplítica encajada en el granito, al Sur de Santa Olalla, es un tanto especial puesto que presenta de vez en cuando algunos fenocristales de faldespato. En su extremo más meridional contiene gabarros dentro de su masa así como filoncillos de cuarzo. Su diaclasado dominante es bastante concordante con el general de la región. Concretamente es vertical y con $D = N 60^{\circ} E$.

f) **Los diques básicos.**—Forman principalmente una serie de diques paralelos encajados en las pizarras de Campo Valverde. Su longitud es grande y se siguen muy mal por originar un suelo de alteración similar al de las pizarras. A primera vista no parecen entrar en las rocas plutónicas ni en su aureola de metamorfismo. Sin embargo en el alto del Cabezo, dentro de la aureola metamórfica, localizamos una anfíbolita que al principio no la relacionamos con estos diques pero al estudiarla al microscopio encontramos una gran semejanza. Dentro de las rocas plutónicas los filones fémicos ya citados junto a masas de cuarzo, así como otro localizado en Las Cumbres, parecen representar restos de los mismos diques de fuera.

Su dirección es NW y no son exactamente concordantes con la pizarrosidad del campo. Su potencia es difícil de señalar pero es frecuentemente superior a los cincuenta metros. Algunos tienen pequeñas apófisis, y otros como el de la Granja da una disyunción en bolas que permite su mejor localización. En un principio consideré los afloramientos localizados como parte del cortejo filoniano del batolito. Hoy, dada su enorme longitud y alejamiento, así como el hecho de que dentro de las plutónicas su existencia es mucho más precaria, le debemos dar otro significado.

En el microscopio los ejemplares mejor conservados presentan una textura que se adivina diabásica o bien acicular. En el primer caso la composición mineralógica que se puede reconocer es de plagioclasas convertidas en gran parte a una masa isótropa, o sustituidas por clorita. Un anfíbol muy alterado y deshecho en agujas, y con pleocroísmo muy débil. Cloritas, que es quizás el mineral dominante, y que puede formar nódulos de pennina atravesados por agujas de anfíbol asbestiforme probablemente de la serie tremolita-actinota. Es muy abundante la presencia de un opaco que se dispone en granos ordenados en líneas paralelas o radiadas y que no respetan los límites entre la clorita y los anfíboles (fot. 2). Nos da idea de que tanto la clorita como el anfíbol son minerales secundarios y procedentes de otro más fémico y rico en titanio ya que estos granos opacos son de leucoxeno e limenita en su mayor parte.

Los ejemplares que presentan una textura acicular están constituidos principalmente por anfíbol, cuarzo, pequeños restos de plagioclasas, opacos y apatito. El anfíbol es pleocróico en verde amarillento-verde azulado-azul oliva, con extinción a 30° cuando más. Algunas laminillas se ven basales pero la mayoría aparecen longitudinales, desflecadas y asbestiformes. Llegan a presentarse como aciculares radiales. El cuarzo es muy abundante y tiende a formar nódulos por la agrupación de varios cristales en competencia de crecimiento. Tienen inclusiones fibrosas. Los opacos son abundantes en concrecciones grandes e irregulares. Los restos de plagioclasas se encuentran entre productos secun-

darios no reconocibles y el apatito aparece en agujas largas e idiomórficas.

G) **Las rocas plutónicas.**—Se pueden agrupar en dos tipos fundamentales: las de grano fino y las de grano grueso. El tránsito entre ellas es impreciso y dentro de cada uno hay distintas facies.

Las rocas de grano fino se disponen hacia el centro de la formación. En parte están ligadas al metamorfismo del Serrubio o bien en zonas altas próximas a éste. Los afloramientos típicos (El Pontón, dehesa de San Pedro) tienen un diaclasado de red bastante apretada que origina bloques de tamaño pequeño. En muchos casos las diaclasas dominantes son de componente horizontal que dá lugar a la formación de lajas. En el Peraldón buzan unos 60° al Norte y contienen frecuentes filoncillos de cuarzo.

Los ejemplares recogidos en el Km. 9 de la carretera de Villamiel a Payo son de grano relativamente grueso, textura hipidiomórfica granular y constituídos por feldespato potásico muy anhedral en cristales grandes y bastante alterados. Se trata de microclina poco o nada peritizada que incluye cuarzo y otros componentes. Las plagioclasas son menores, bastante bien conservadas y con algún paso a sericita. Las medidas efectuadas por la señorita Suárez dan maclas normales de albita, 2V de 68-88 y un contenido de An = 24 por 100. No se observa biotita pero sí clorita claramente procedente de ella y que conserva sus halos pleocróicos. Aparece también la cordierita en cristales irregulares con muchas inclusiones, a veces aciculares. Está ligada a la moscovita que puede presentarse en láminas grandes. Hay muy poco apatito.

La composición mineralógica calculada con el contador de puntos es la siguiente:

Cuarzo	28,8
Microclina	23,3
Plagioclasas	31,5
Moscovita y cordierita	12,4
Clorita	3,8
Apatito, circón y otros	0,2
	<hr/>
	100,0

En la que quizás algo de lo calculado como plagioclasas sea cordierita maclada polisintéticamente. Pero aún así su tendencia es monzonítica. Se trata de una adamellita próxima a granodiorita.

Las muestras del Peraldón presentan unas características similares. Por veces el cuarzo se hace casi intersticial, y la microclina, igualmente sin pertitzar, es también muy irregular incluyendo las plagioclasas que en cristales menores son bastante euhedrales. Prácticamente no tiene biotita ni clorita y el único filosilicato es la moscovita. Las progioclasas medidas presentan maclas de la albita y de la albita-ala, y es una oligoclasa alta ($An = 28$). En algunas preparaciones de este punto la poca biotita que aparece está pasando a clorita al mismo tiempo que tiene un mayor dominio del feldespato potásico sobre las plagioclasas. Son pues términos que tienden a pasar a verdaderos granitos de grano fino si bien de tendencia siempre moscovítica.

Todavía algo más al Sur (cerro de Majada Urera) aparecen ejemplares que presentan nuevamente restos de cordierita ligada a la moscovita y quizás con agujas de silimanita. Las plagioclasas dan valores de $An = 25-26$ con maclas de Albita-ala. El recuento mineralógico es como sigue:

Cuarzo	38,7
Feldes. potásico	15,3
Oligoclasa	24,4
Moscovita y cordierita	11,5
Biotita y clorita	8,3
Apatito, circón y otros	1,8
	100,0

Que consideramos igualmente como adamellita.

Cerca del vértice de Coscorrón la misma roca se hace más biotítica al mismo tiempo que bajo el microscopio se presenta un poco nodulosa. Tiene microclina que incluye a los otros componentes y está muy ligada a las plagioclasas en el sentido de que tiende a envolverla constituyendo una aureola entorno a los cristales euhedrales de plagioclasas. Las laminillas de biotita domi-

nan sobre la moscovita y en parte está cloritizada. Hay ilmenita, apatito y circones. No aparecen restos de cordierita pero puede que la moscovita, o parte de ella, proceda de la misma.

Las muestras recogidas en las proximidades de la Mina de Perales se pueden considerar un tipo intermedio entre los dos que establecemos por el tamaño del grano. Este es relativamente grueso pero no porfídico. La microclina aparece en cristales grandes muy anhedrales y sin pertitizar. Las plagioclasas son bastante frescas incluyendo pajuelas de moscovita que a veces se ordenan de forma palmeada. Su contenido en anortita es del 28 por 100, macladas según la ley de albita-ala. La clorita es abundante y sustituye casi íntegramente a la biotita con formación de agujas de rutilo. Incluye apatito y circón. También encontramos moscovita y quizás algún resto de cordierita. Hay cristales bastante grandes de turmalina. La composición calculada en volumen es como sigue:

Cuarzo	36,9
Feldes. potásico	15,3
Oligoclasa	28,0
Clorita (y biotita)	9,3
Moscovita (y cordierita?)	8,8
Turmalina y otros	1,7
	100,0

Que presenta una proporción de feldespato potásico a total de feldespatos de casi 1/3 por lo que se puede considerar como una adamellita de dos micas de tendencia granodiorítica.

Las rocas de grano grueso presentan aun mayor variabilidad de facies. Se encuentran tipos bastante melanocráticos como por ejemplo en las inmediaciones del antiguo Preventorio Antituberculoso. Otros son leucocráticos de grano grueso pero uniforme mientras también los hay de grano grueso y además porfídicos con fenocristales de varios centímetros de longitud. Y por último facies en las que dominan más los fenocristales que el resto de los componentes. En cuanto a los elementos fémcicos los

hay biotíticos y también moscovíticos. En su conjunto dominan los de dos micas. Las facies moscovíticas y las de muchos porfiroblastos aparecen hacia el borde de la formación de modo que partiendo de las adamellitas de grano fino centrales podríamos establecer la siguiente sucesión:

Granito biotítico → Granito de grano grueso → granito de dos micas → granito porfídico de dos micas → granito moscovítico y porfídico.

Los fenocristales son de microclina que incluyen plagioclasas, el cuarzo e incluso pajuelas de moscovita o biotita. No se observa que esta microclina se encuentre peritizada. También es frecuente la presencia de la misma en cristales menores mezclada con otros componentes. El cuarzo está siempre en cristales muy anhedral sobre todo en los ejemplares muy porfíricos. Tiene caracteres de crecimiento en competencia.

La composición volumétrica en una roca porfídica establecida bajo el contador de puntos es así:

Cuarzo	33,0
Plagioclasas	20,5
Feldes. potásico	33,7
Moscovita	8,5
Biotita y clorita	3,8
Otros (apatito, etc.)	0,5
	100,0

En la que se ve que la cantidad de feldespato potásico es casi los 2/3 del total feldespático evidenciando así su proximidad a los verdaderos granitos y éstos con tendencia alcalina.

DATOS QUIMICOS

Contamos con 14 análisis de distintas rocas de esta región. De ellos dos ya han sido publicados con anterioridad como ejemplo del cálculo de diferenciación metamórfica en un caso que se debe considerar como teórico: ambas rocas no tienen el mismo

origen. Son las que aquí numeramos con los números 3 y 7 (2). A estos 14 análisis añadimos dos de formaciones próximas como términos de comparación y que también han sido publicados ya hace tiempo. Son los números 5 y 16 (1). Todos han sido efectuados personalmente con la excepción de los números 14 y 15 en los que colaboró el señor Fuster.

Los análisis sobre las pizarras del Campo Valverde y el metamorfismo de contacto no tienen un interés muy grande y son:

	1	2	3	4	5
SiO ₂	45,38	59,10	61,65	69,09	63,18
TiO ₂	2,32	0,78	0,65	0,70	0,35
Al ₂ O ₃	31,85	19,07	17,42	13,65	19,91
Fe ₂ O ₃	0,91	4,61	3,95	1,84	1,02
FeO	0,88	3,56	4,67	3,59	5,62
MgO	2,10	1,58	1,70	2,45	1,75
MnO	0,01	0,02	0,02	0,05	0,01
CaO	Ind.	0,26	0,58	0,30	Ind.
Na ₂ O	3,61	1,75	0,94	1,15	2,98
K ₂ O	8,34	4,80	3,98	3,61	4,19
P ₂ O ₅	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.
H ₂ O ⁺	3,94	4,19	3,98	3,21	1,20
H ₂ O ⁻	0,21	0,22	0,29	0,25	0,08
Total	100,08	99,95	99,83	99,89	100,32

N.º 1.—La Granja. Pizarras satinadas sin metamorfismo de contacto aparente.

N.º 2.—En lo alto del Cabezo (Villamiel). Pizarras con metamorfismo de contacto débil.

N.º 3.—En lo alto del Cabezo (Villamiel). Pizarras con metamorfismo de contacto algo mayor.

N.º 4.—Metamorfismo del Serrubio. Cornubianita no cordierítica.

N.º 5.—Cornubianita de Perosin (Salamanca). Término de comparación.

En general las formaciones de contacto presentan una tendencia más silíceas y bastante menos alcalinas. Los valores de la base son como sigue:

	<u>Kp</u>	<u>Ne</u>	<u>Cal</u>	<u>Fs</u>	<u>Fo</u>	<u>Fa</u>	<u>Ru</u>	<u>C</u>	<u>Q</u>
Roca n.º 1	29,9	19,8	—	1,0	4,5	1,1	2,2	19,3	22,2
Roca n.º 2	19,4	10,6	0,7	5,5	3,7	4,8	1,2	7,2	46,9
Roca n.º 3	15,2	5,4	1,8	4,3	3,8	5,9	1,0	13,1	49,5
Roca n.º 4	13,8	6,6	0,9	2,0	5,5	4,5	1,1	8,7	56,9
Roca n.º 5	15,3	16,7	—	1,1	1,7	6,7	0,2	11,7	46,6

En la que se ve que el aumento de cuarzo es progresivo según crece la intensidad del fenómeno metamórfico. Parte de este aumento puede atribuirse a las reacciones que originan minerales de más alto grado. Pero no todo él puesto que los análisis del cuadro primero dan mayor proporción de sílice. La explicación puede ser: a) un aporte de sílice a partir de la intrusión. Lo que es poco probable puesto que quedaría formando filones de cuarzo mejor que uniformemente repartida por toda la roca de la misma intensidad. b) que los sedimentos primitivos tuvieran mayor cantidad de sílice. Aunque localmente así puede suceder, el hecho de que aparezca más cuarzo en las cornubianitas del Puerto de Perales induce a pensar que se debe a la intensidad del fenómeno metamórfico. c) Que el aumento de sílice sea debido a la disminución de otros componentes. En este sentido son los álcalis los que deben haberse movilizado ya que los félicos crecen simultáneamente a la sílice.

Independientemente de esto el metamorfismo es esencialmente térmico con una mayor intensidad en el techo de la formación.

Las aplitas y micropegmatitas.—Son rocas que se prestan bien a los análisis químicos con la excepción de los pasos a pegmatitas y de la formación con porfidoblastos al Sur de la Sierra de Santa Olalla.

	6	7	8	9
SiO ₂	74,07	73,19	71,94	72,58
TiO ₂	Ind.	Ind.	Ind.	0,26
Al ₂ O ₃	16,66	16,08	13,72	12,85
Fe ₂ O ₃	0,48	0,14	0,81	1,62
FeO	0,49	0,68	0,84	0,43
MgO	Ind.	Ind.	0,15	0,13
MnO	0,06	0,05	0,01	0,01
CaO	0,61	0,52	0,82	0,39
Na ₂ O	1,67	4,92	3,95	4,98
K ₂ O	4,46	3,40	5,58	5,91
P ₂ O ₅	0,67	0,33	0,93	Ind.
H ₂ O ⁺	1,57	0,85	0,80	0,85
H ₂ O ⁻	0,04	0,06	0,24	0,20
	100,11	100,22	99,79	100,21

Valores de Niggli

	6	7	8	9
si	471	416	404	398
al	62	54	45	41
fm	5	4	8	9
c	4	3	5	2
alk	28	39	41	47
k	0,6	0,3	0,5	0,4
mg	—	—	0,1	0,1
ti	—	—	—	1,0
p	1,5	1,9	2	—
c/fm	0,7	0,7	0,6	0,2
2alk/al + alk.	0,6	0,8	0,9	1,1

N.º 6.—En el metamorfismo de contacto. Dentro de las pizarras mosqueadas. En un dique pequeño.

N.º 7.—En el metamorfismo del contacto. Dentro de las pizarras mosqueadas. En un dique muy potente.

N.º 8.—En el granito de grano grueso, cerca del contacto. Carretera de Valverde a Navasfrias.

N.º 9.—En el granito marginal, cerca del contacto. Navasfrias (Salamanca) a pocos metros de la frontera.

Que muestran marcadas diferencias entre dos grupos: las 6 y la 7 por un lado y la 8 y la 9 por otro. Las primeras, encajadas en el metamorfismo de contacto, y las segundas localizadas en el granito de grano grueso con mayor tendencia alcalina. Ambos caracteres quedan bien patentes en los valores de Niggli que incluimos. Este hecho lo podemos comparar con el mismo proceso del metamorfismo en el que la auerola es más pobre en álcalis que el propio granito de grano grueso.

Los diques básicos.—El material se presta mal para el análisis. Se han analizado no obstante dos muestras, una correspondiente a un dique dentro del metamórfico y otro dentro de las rocas plutónicas.

	Valores de Niggli				
	10	11	10	11	
SiO ₂	54,14	41,35	si	142	97
TiO ₂	1,15	1,54	al	15	15
Al ₂ O ₃	9,52	10,48	fm	48	51
Fe ₂ O ₃	5,11	9,90	c	23	26
FeO	11,49	4,67	alk	14	9
MgO	3,28	7,25	k	0,02	0,6
MnO	0,15	0,22	mg	0,3	0,5
CaO	8,18	10,30	ti	2,2	2,6
Na ₂ O	5,20	1,28	p	—	0,4
K ₂ O	0,20	3,95	c/fm	0,5	0,5
P ₂ O ₅	Ind.	0,40	2alk/al + alk	1,0	0,8
S	Ind.	—			
H ₂ O ⁺	0,95	7,68			
H ₂ O ⁻	0,20	1,08			
Total	99,57	100,15			

N.º 10.—En el metamórfico de Santana (Villamiel). Ligado a un dique de cuarzo.

N.º 11.—Dentro de la adamellita. Las Cumbres (Acebo).

El cálculo de la base de Niggli dá los valores siguientes:

	Kp	Ne	Cal	Cs	Fs	Fo+Fa	Ru	Q	Ap	Ox. de Fe
Nº 10	0,7	29,1	1,2	12,0	5,6	21,1	0,8	29,5	—	—
Nº 11	11,6	5,6	5,5	8,9	7,7	56,8	0,8	—	0,9	2,2

Se ve inmediatamente que el valor de **Kp** es muy bajo en la 10 frente a la 11, mientras que con el de **Q** ocurre lo contrario. Como la 10 se encuentra dentro del metamorfismo de contacto y la 11 alejada tenemos el mismo caso que con las pizarras de Campo Valverde lo que nos obliga a admitir que los diques básicos sufrieron el mismo proceso metamórfico que las pizarras.

Las rocas plutónicas.—Contamos con cuatro análisis, más el de Perosin, que ordenamos de la siguiente forma:

	12	13	14	15	16
SiO ₂	63,46	60,34	60,11	71,74	70,17
TiO ₂	0,31	0,34	1,17	0,34	0,20
Al ₂ O ₃	12,61	6,33	13,72	13,91	16,60
Fe ₂ O ₃	3,32	13,11	2,34	1,64	0,07
FeO	2,15	3,11	4,39	1,49	1,18
MgO	1,89	2,07	5,46	0,60	0,30
MnO	0,03	0,06	0,09	0,03	0,01
CaO	5,22	2,01	3,19	0,48	0,91
Na ₂ O	2,12	4,20	3,84	3,31	3,07
K ₂ O	4,20	3,97	4,90	5,41	6,53
P ₂ O ₅	0,70	0,70	0,12	0,24	Ind.
H ₂ O ⁺	2,82	3,00	1,09	0,54	0,68
H ₂ O ⁻	1,14	0,68	0,10	0,21	
	99,77	99,92	100,52	99,94	99,72

Valores de Niggli

	12	13	14	15	16
si	254	215	188	386	362
al	29,9	13,3	25,2	43,9	50,4
fm	28,7	55,5	42,7	17,7	7,7
c	22,4	7,7	10,7	2,9	5,0
alk	19,0	23,5	21,4	35,5	36,9

	12	13	14	15	16
k	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6
mg	0,4	0,2	0,6	0,3	0,3
ti	0,9	0,8	2,8	1,3	0,8
p	1,2	1,0	0,2	0,6	—
c/fm	0,8	0,1	0,3	0,1	0,6
2al/al + alk.	0,8	1,3	0,9	0,9	0,8

N.º 12.—Adamellita de grano medio bajo el metamórfico del Serrubio. Carretera de Villamiel a Payo.

N.º 13.—Adamellita de grano fino junto a un dique básico Las Cumbres (Acebo).

N.º 14.—Granito de dos micas. El Preventorio.

N.º 15.—Granito biotítico de grano grueso. Al Sur de Eljas.

N.º 16.—Granito del batolito de Perosin (Salamanca) (Término de comparación).

Tanto por los valores de Niggli como directamente de los análisis se observa un marcado carácter cuarzodiorítico en las dos muestras de adamellitas y de granito verdadero en las otras tres.

Comparemos las bases de las normas equivalentes:

	Kp	Ne	Cal	Cs	Fs	Fo+Fa	Ru	C	Q	Ap
N.º 12	16,0	12,1	8,0	2,7	3,7	6,9	0,2	—	48,8	1,6
N.º 13	14,9	22,3	3,3	—	6,0	8,4	0,3	0,8	42,2	1,8
N.º 14	17,2	20,6	3,4	2,7	2,3	16,5	0,8	—	36,3	0,2
N.º 15	25,6	17,6	1,0	—	1,7	3,3	0,2	—	50,3	0,2
N.º 16	23,5	16,7	2,8	—	0,1	2,0	0,2	3,2	51,5	—

En el que algunos valores permanecen bastante constantes mientras varían otros. Aunque cuatro determinaciones no son suficientes para una comparación de medias (máxime cuando una de las muestras, la 14, representa una roca bastante "básica" no muy abundante en el campo) nos arriesgamos a presentar la medida de las dos primeras frente a las dos siguientes:

	Kp	Ne	Cal	Cs	Fs	Fo+Fa	Ru	C	Q	Ap
Media 1. ^a	15,4	17,2	5,2	0,9	4,8	7,6	0,2	0,4	45,5	1,7
Media 2. ^a	21,4	19,1	2,2	0,9	2,0	9,9	0,5	—	43,3	0,2

Sólo el **Kp** el **Ne** y **Fo — Fa** crecen en la segunda respecto a los otros. El resto de los valores disminuye o permanece constante, e incluso el corindón no aparece. Está claro que la diferencia es hacia una feldespatización alcalina de los granitos frente a las adamellititas.

El cálculo mineralógico no lo realizamos si no para los números 13, 15 y 16 ya que son las que conocemos su composición cualitativa por estudio de muestras próximas.

	13	15	16
Apatito	1,7	—	—
Oxidos y Magnetita	4,0	1,7	0,1
Rutilo	0,2	0,2	0,2
Cordierita	2,2	—	—
Moscovita	—	—	4,2
Biotita	14,8	4,6	3,0
Feldes. potásico	15,4	42,0	20,4
Albita	36,6	28,6	28,0
Anortita	5,5	1,1	4,5
Andalucita	—	—	3,0
Cuarzo	18,6	22,4	23,0
	100,0	100,0	100,0

CONCLUSIONES

Son varias y diversas las conclusiones que se pueden obtener directamente de los datos expuestos. Algunas ya se han indicado, otras son importantes de resaltar.

Nos encontramos ante un afloramiento plutónico compuesto por dos tipos de rocas que a su vez contienen distintas facies. Fenómenos similares se encuentran en muchas partes sobre todo desde que Tyrrell describió la intrusión granítica de Arran (6). Igual que en aquel caso, ya célebre, las formaciones de grano fino aparecen hacia el centro de la formación, y que fueron interpretadas como una intrusión más reciente. En nuestro caso los datos recogidos nos inclinan a la suposición contraria, de forma

que el verdadero granito de grano grueso y porfídico se desarrolló posteriormente a la adamellita central. La mayor intensidad en el metamorfismo del Serrubio (ligado principalmente a la adamellita), con buen desarrollo de cornubianitas e incluso alguna migmatita local que contrasta con el débil del contorno indican para el primero una mayor temperatura y probablemente profundidad. Por otra parte la no pertitización de la microclina del granito indica igualmente una temperatura de formación no muy alta.

Tendríamos una génesis plutónica que a grandes rasgos sería: Emplazamiento de una adamellita con un diámetro superior al que representa hoy, y que desarrolló un metamorfismo de contacto potente. Posteriormente sobrevendría un emplazamiento más o menos circular de un granito que sustituyó parcialmente a la adamellita y también parcialmente a la aureola de contacto. Este segundo proceso genético puede ser considerado también como una granitización marginal principalmente debido al desarrollo de la microclina en niveles de menor profundidad y temperatura. Debemos suponerlo ya simultáneo o posterior al Hercínico. Este dato último está claro si tenemos en cuenta la asimetría de la aureola metamórfica que nos hace pensar en la ligazón de este afloramiento plutónico con las masas que viniendo de Portugal por Casillas de Flores llega a Gata y quizás a Montehermoso y Plasencia con una clara dirección de NW a SE.

Respecto al metamorfismo de contacto en sí vemos que se ha desarrollado sobre una secuencia de dominio pelítico (la filita listada pudiera proceder de una cinerita o similar), pobre en calcio y de tendencia cuarzo feldespática. Sólo en parte del Serrubio aparece la ortosa como mineral de neoformación y podemos considerar que aquí se llega a las facies de las cornubianitas piroxénicas en asociaciones con exceso de sílice. En general se admite para estas facies presiones bajas y Turner y Verhoogen establecen el campo de temperaturas entre los 550° y 900° (5). Pero las temperaturas más altas se requieren para una P_{co_2} (se-

dimentos carbonatados) que no es nuestro caso, si no el de procesos de tipo

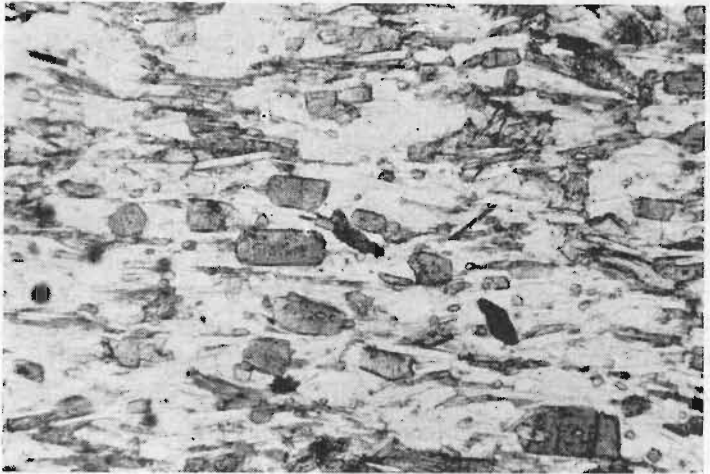


que supone una T de cuando más 700°.

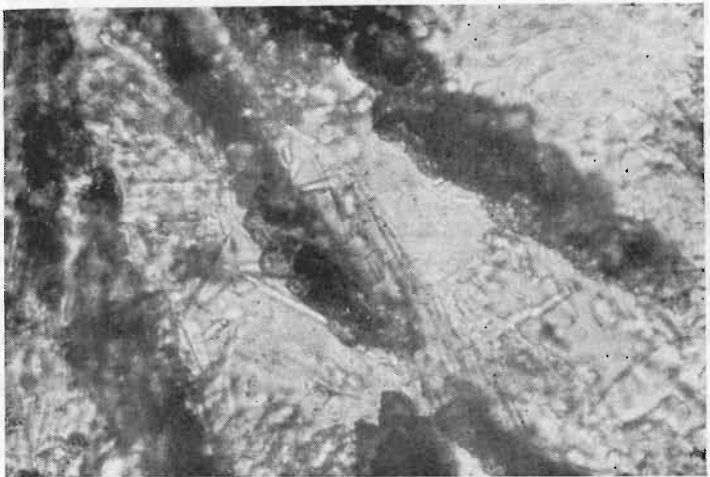
En el metamorfismo del contorno, la pobreza de calcio y la escasez de álcalis ha impedido el desarrollo de minerales mejor estudiados en cuanto a su equilibrio. Los que hemos encontrado tanto pueden representar las facies con albita y epidota como las cornubianitas hornblendicas. La presencia de andalucita y cordierita son más frecuentes en estas últimas. Winkler (7) realizó experimentos sobre sistemas pobres en calcio y para $P_{\text{H}_2\text{O}}$ de 2000 bars estableció el límite inferior (aparición de silimanita o andalucita) a 525°, o bien de la cordierita junto al feldespató potásico entre 660° y 670°. Como el feldespató potásico se origina en parte a expensas de las micas y en este metamorfismo siguen existiendo podemos admitir no se pasa de esos valores. Según Turner y Verhoogen (5) las presiones no hacen cambiar grandemente la temperatura de forma que si $P_{\text{H}_2\text{O}}$ queda reducida sólo a 500 bars la temperatura variaría 50 grados.

REFERENCIAS

1. GARCIA DE FIGUEROLA, L. C.—*Contacto entre el granito y facies de los esquistos verdes de Perosin (Peñaparda, Salamanca)*. Not. y com. del Inst. Geol. y Min. de España. núm. 33 (1954).
2. ————El cálculo de la "celdilla tipo" de Barth y su aplicación a un caso de diferenciación metamórfica. Est. Geol. núm. 25 (1955?)
3. ————La continuación hacia el SW del dique básico de Plasencia (Cáceres). Not. y Com. del Inst. Geol. y Min. de España, núm. 77 (1965).
4. HERNANDEZ-PACHECO, F.—*El Terciario continental de Extremadura*. Bol. R. S. E. de His. Nat. (Ser. Geol.) t. LVIII. núm. 2 (1960).
5. TURNER, F. J. and VERHOOGEN, J.—*Igneous and metamorphic petrology*. Segunda Ed. (1960).
6. TYRRELL, G. W.—The geology of Arran. Scotland Geol. Sur. Men. (1928).
7. WINKLER, H. G.—*Experimentelle Gesteinsmetamorphose I*. Geochim. et Cosmochim. Acta. v. 13 (1957).

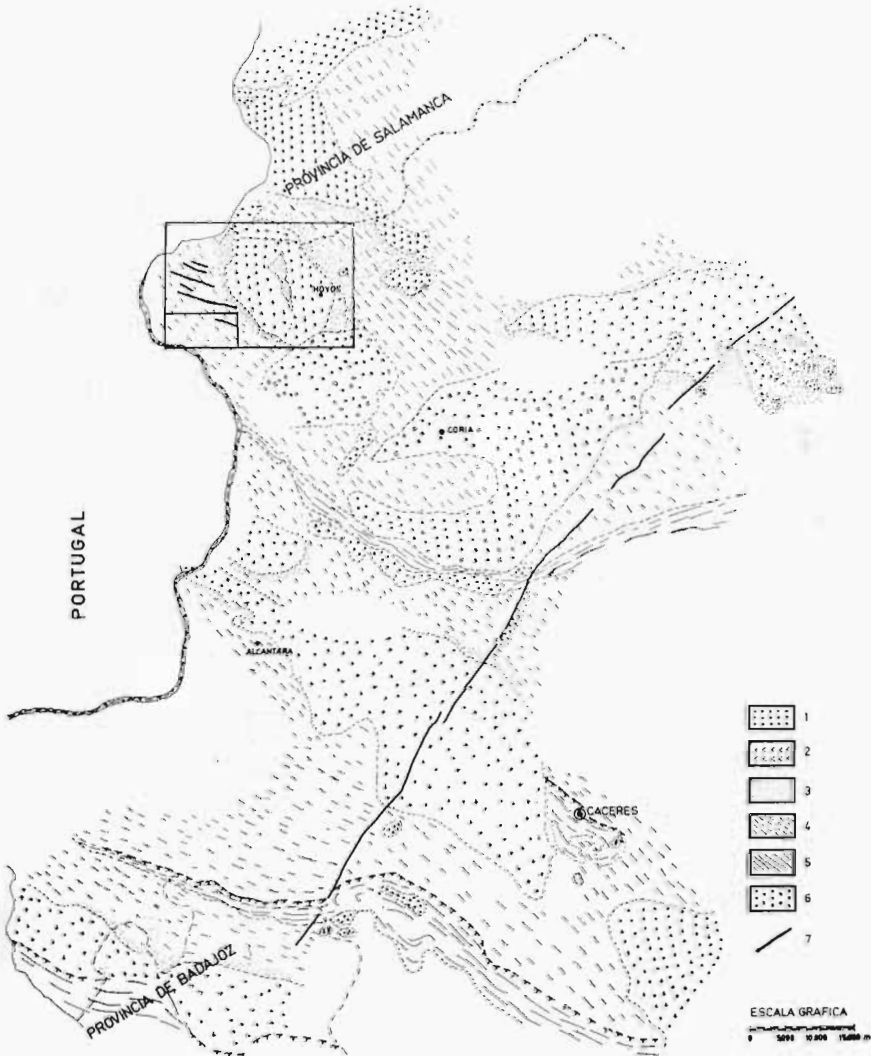


Microfotografía de una micacita turmalífera del metamorfismo del Serrubio L. N. 35 D.



Microfotografía de una roca filoniana básica del Campo Valverde. Granos ordenados en líneas de ilmenita y leucoxeno. L. N. 450 D.

MAPA Nº 1



Situación del área estudiada 1. Rocas plutónicas de carácter ácido. 2, rocas básicas. 3, aureolas de metamorfismo. 4, pizarras en general. 5, cuarcitas con algunas filitas, caolinitas, etc. 6, sedimentos recientes. 7, diques básicos.



Cartografía general. 1, pizarras de Campo Valverde. 2, metamorfismo del contorno. 3, Cornubianitas. 4, metamorfismo del Serrubio. 5, Facies graníticas. 6, facies adamelliticas. 7, granito aplítico. 8, sedimentos recientes. 9, diques básicos. 10, fracturas y fallas.

REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO

POR

VICTOR RIERA GONZALEZ

RESUMEN

Se han estudiado las reacciones con cloruro de acetilo de nitratos metálicos (hidratados y anhidros), produciéndose en todos los casos desprendimiento de óxidos de nitrógeno, quedando como producto sólido: a) Los correspondientes cloruros anhidros (nitratos de Li, Na, K, NH_4 , Sr, Ba, Ag, Hg, Pb). b) Los cloruros más o menos solvatados según las condiciones experimentales (nitratos de Cd, Mn, Co, Ni). c) Cloroacetatos (caso de los nitratos de Al y La, que llevan a la formación de $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COOH})$ y $\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{La}$, respectivamente).

Se estudia también las reacciones de disoluciones de TiCl_4 en cloruro de acetilo con los nitratos anhidros de K, NH_4 y Pb, que llevan a la formación de $[\text{TiCl}_5]\text{K}$, $[\text{TiCl}_6](\text{NH}_4)_2$ y Cl_2Pb . En el caso de los nitratos hidratados de Mn, Co, Ni y Cd conducen a la formación de mezclas complejas.

Se propone un mecanismo de reacción de nitratos metálicos con cloruro de acetilo, siendo el ClNO_2 producto intermedio.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen von Metall-Nitrate mit Azethylchlorid führen im jeden Fall zur Bildung und Entwicklung von Stickstoffoxyden; gleichzeitig hinterbleibt als festen Rückstand: a) wasserfreie Chloride (Nitrate von

Li, Na, K, NH_4 , Sr, Ba, Ag, Hg, Pb). b) je nach den experimentellen Bedingungen mehr oder mindern solvatisierte Chloride (Nitrates von Cd, Mn, Ni, Co). c) Chloroazethate (im Falle der Nitrates von Al und La).

Die Einwirkung von TiCl_4 -Lösungen in Azethchlorid auf die Nitrates von K, NH_4 und Pb führt zur Bildung von $[\text{TiCl}_5]\text{K}$, $[\text{TiCl}_6](\text{NH}_4)_2$ und Cl_2Pb . Mit den wasserhaltigen Nitrates von Mn, Co, Ni und Cd bilden sich komplexe Gemische

Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen auf Versuche gestützt die das intermediäre Auftreten von ClNO_2 erweist.

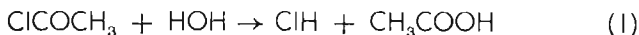
INTRODUCCION

Uno de los campos de trabajo que han contribuido con su expansión al general resurgimiento de la Química Inorgánica en el presente siglo, ha sido el de los disolventes no acuosos.

Desde las investigaciones de Franklin a principios de siglo, la "Química de los disolventes no acuosos pero análogos al agua" (según la expresión acuñada por Jander), la investigación de los procesos químicos que tienen lugar en disolventes distintos del agua, ha cobrado importancia creciente y, en la actualidad, está siendo objeto de trabajo en un número de laboratorios cada vez mayor.

En el caso concreto del cloruro de acetilo, el estudio de sus reacciones con cierto número de sales inorgánicas (1, 2, 3, 4) ha revelado que, en el caso general de una sal hidratada, se producen paralelamente dos procesos:

De un lado, el cloruro de acetilo, reacciona con el agua de cristalización de las sales hidratadas y sufre solvolisis según



Y como el ClH es muy poco soluble en cloruro de acetilo (sobre todo, a la temperatura de reflujo) se desprende como gas, mientras el ácido acético simultáneamente formado permanece en disolución.

De otra parte, tiene lugar un intercambio entre el anión de las sales y el cloro del cloruro de acetilo, de manera que según el esquema general



Se producen en transcurso de reacción suaves y realizables con sencillez y sin grandes exigencias experimentales, halógenos metálicos anhidros o, a veces, solvatados con CH_3COOH (si la sal de partida es hidratada), por lo que los procesos que se comentan tienen importancia preparativa en muchos casos.

La situación del equilibrio (II) dependerá, en general, de las condiciones termodinámicas y experimentales de cada caso. Operando en condiciones preparativas, es decir, en presencia de gran exceso del reactivo acilante, se produce su total desplazamiento hacia la derecha con lo que las reacciones transcurren cuantitativamente.

Sin embargo, mientras la reacción (I), tiene lugar en todos los casos, el proceso (II) no puede considerarse más que como una expresión general de un proceso primario que puede sufrir modificaciones. Efectivamente, la naturaleza y el estado de solvatación del catión presente en la sal metálica influye de una manera marcada, por lo que, a veces, la reacción no se produce o conduce a productos que no son cloruros metálicos. A su vez, el anión de la sal metálica determina la estabilidad del compuesto de acetilo formado, que puede ser estable, más o menos inestable o completamente inestable, en las condiciones de trabajo. En el último caso, su descomposición en cuanto se forma, conduce a distintos productos de reacción específicos de cada reacción.

Con objeto de obtener información más amplia sobre estos puntos, se comienza un estudio de las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo, seleccionando las sales metálicas de cationes con estructuras de gas noble, de pseudogas noble, de transición, de cationes de alta carga (trivalentes), etc., con vistas a obtener información sobre el papel desempeñado por la naturaleza del catión.

El anión NO_3^- da lugar a un compuesto de acetilo muy inestable e interesaba seguir sobre este ejemplo, el mecanismo completo de las reacciones. Se observa siempre que las disoluciones se colorean de rojo y la aparición de vapores pardos de NO_2 en cuanto los reactivos se ponen en contacto.

En lo que sigue, exponemos con detalle el resultado de nuestras investigaciones.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINOS ANHIDROS

Naturalmente, en el caso de reacciones de cloruro de acetilo con sales anhidras, el proceso (I) no puede tener lugar y solamente el proceso (II) viene en consideración.

Con las sales alcalinas anhidras se observan transcurros de reacción que llevan a la formación del correspondiente cloruro anhidro, como procede de los siguientes resultados.

1. La reacción del nitrato de litio anhidro con cloruro de acetilo.

La adición de cloruro de acetilo a nitrato de litio anhidro, a temperatura ambiente, da lugar a abundante desprendimiento de vapores pardos, que se intensifica todavía al calentar. Conforme progresa la reacción, la suspensión se va aclarando paulatinamente hasta quedar un líquido de color amarillo pálido y un sólido blanco.

Después de filtrar, fuera del contacto de la humedad, lavar con cloroformo y éter etílico anhidros y secar en corriente de aire seco, el análisis del sólido revela que se ha formado el correspondiente cloruro anhidro (véase tabla 1 y experiencia I).

La coloración del filtrado, amarillenta, es una constante que ha de mantenerse a lo largo de todas las experiencias, y

que como consecuencia originará coloraciones débiles amarillas en los líquidos de lavado.

La ausencia de ión nitrato en el sólido y en el filtrado muestra, en el primero, que el intercambio aniónico ha sido cuantitativo y en el segundo, que el nitrato de acetilo formado es, a la temperatura de reacción, inestable, por lo que se descompone transformándose en óxidos de nitrógeno y cloro fácilmente volátiles que se desprenden en parte espontáneamente eliminándose el resto al calentar a reflujo.

TABLA 1

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	NO_3Li	ClCOCH_3	
1	3,75 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,04}\text{Li}_{1,00}$

2. La reacción de nitrato de sodio anhidro con cloruro de acetilo.

La adición de cloruro de acetilo al nitrato de sodio a temperatura ambiente produce en el disolvente una débil coloración amarilla, siendo de color naranja a la media hora de comenzar el ensayo y finalmente rojo. No se observa burbujeo, pero sí un clarísimo desprendimiento de vapores pardos de óxidos de nitrógeno. Si se calienta para favorecer el desprendimiento de los vapores nitrosos, el disolvente se aclara en gran manera, lográndose finalmente una disolución amarillo-pálida y un sólido blanco.

Se filtra fuera del contacto del aire húmedo, y el producto sólido se lava en primer lugar con cloroformo y luego con éter etílico, ambos anhidros.

El filtrado no contiene ningún compuesto de nitrógeno lo que indica la inestabilidad del nitrato de acetilo, que en principio podemos suponer se forma y que todo el nitrógeno se elimina en forma de compuestos nitrogenados volátiles.

El sólido es un polvo blanco, como corresponde a un cloruro de sodio anhidro, según se deduce de su análisis (tabla 2).

TABLA 2

Exp.	Cantidades de reactivos NO_3Na	Cantidades de reactivos ClCOCH_3	Fórmula del sólido
II	2,98 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{0.97}\text{Na}_{1.00}$

3. La reacción del nitrato de potasio anhidro con cloruro de acetilo.

Se observa una coloración amarilla al poner en contacto las sustancias reaccionantes que van intensificándose hasta un color rojo intenso. Se observa un claro desprendimiento de vapores pardos, que se favorece por calentamiento a reflujo, con lo que los vapores nitrosos disueltos en el cloruro de acetilo se desprenden y la solución aclara visiblemente. No se observa calentamiento ni burbujeo.

Se filtra la suspensión siendo el filtrado amarillo y el sólido un polvo blanco muy fino, ambos están exentos de nitratos (brucina en medio sulfúrico). El análisis cuantitativo del sólido arroja los siguientes resultados:

TABLA 3

Exp.	Cantidades de reactivos NO_3K	Cantidades de reactivos ClCOCH_3	Fórmula del sólido
III	2,28 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{0.90}\text{K}_{1.00}$
IV	3,65 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{0.99}\text{K}_{1.00}$

La experiencia III además de dar una relación Cl/K poco satisfactoria, deja aproximadamente un 9 por 100 de materia indeterminada. Sospechamos que esto era debido a un lavado deficiente por lo que en la Exp. IV se hicieron lavados muchos más

cuidadosos, reduciéndose el indeterminado a menos del 1 por 100 y llegando a buenos resultados para la relación Cl/K.

La reacción de nitrato potásico y el cloruro de acetilo transcurre, pues, hacia la formación de cloruro de potasio anhidro de manera cuantitativa a temperatura ambiente.

4. La reacción del nitrato amónico anhidro con el cloruro de acetilo.

Transcurre esta reacción de manera en todo análoga a las anteriores, con abundante desprendimiento de vapores pardos. Se calienta al final de la misma y se filtra; se lava con cloroformo y éter anhidros. El filtrado es amarillo y da reacción negativa a la investigación de nitratos con brucina en medio sulfúrico.

El producto sólido es granular y ligeramente amarillo. Su análisis se resume en la tabla 4.

TABLA 4

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	NO_3NH_4	ClCOCH_3	
V	2,55 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,01}(\text{NH}_4)_{1,00}$

Una vez más se presenta el intercambio aniónico de manera cuantitativa.

5. Comparación de la velocidad de reacción del cloruro de acetilo con los distintos nitratos alcalinos anhidros.

El presente ensayo se realiza con objeto de estudiar cualitativamente la variación de la velocidad de reacción con el peso atómico creciente del metal alcalino.

Las experiencias VI, VII, VIII y IX muestran que con peso molecular creciente del nitrato alcalino aumenta la velocidad de reacción. Que el nitrato amónico presente la máxima reactividad frente al cloruro de acetilo, está de acuerdo con el parecido del catión amonio al rubidio (5).

La consideración de las energías de red de los correspondientes nitratos según Kapustinskii (tomadas de T. C. Waddington (6) (tabla 5) explica que sean los nitratos alcalinos más pesados, es decir, los de menor energía de red, los que reaccionen más rápidamente. Estos valores, relativamente bajos, si observamos los de los nitratos alcalino-terreos justifican la facilidad con que se produce la reacción.

TABLA 5

Sal	U Kcal/mol K pustinskii	U Kcal/mol Waddington
LiNO ₃	187	195
NaNO ₃	176	176
KNO ₃	170	159
RbNO ₃	153	155
CsNO ₃	148	145

B. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINO-TERREOS

Las reacciones de nitratos de berilio, magnesio y calcio han sido investigadas por R. Usón y A. Vitaller (3) encontrando comportamientos análogos a los descritos para los nitratos alcalinos, aunque la utilización de sales hidratadas conduce allí a la obtención de cloruros metálicos solvatados con ácido acético, en el magnesio y calcio mientras el cloruro de berilio primeramente formado continúa reaccionando para formar finalmente acetato básico de berilio Be₄O(OOC.CH₃)₆. Por esta razón nos hemos limitado al estudio de las reacciones de (NO₃)₂Sr anhidro, (NO₃)₂Sr. 4H₂O y (NO₃)₂ Ba, encontrando que mientras el tetrahidrato del nitrato de estroncio se comporta conforme al esquema general, las sales anhidras no reaccionan o lo hacen de manera muy incompleta.

Como acabamos de ver, los nitratos alcalinos anhidros reaccionan rápida y cuantitativamente, por lo que no puede pensarse en que la presencia de agua de hidratación sea condición

indispensable para que se produzca el proceso. Aceptamos que el mayor poder de polarización de un catión desnudo doblemente cargado disminuye el carácter nucleofílico de los aniones nitratos, por lo que el estroncio hidratado reacciona y el anhidro no, de acuerdo con lo observado. Como el nitrato de bario cristaliza anhidro hemos investigado la posibilidad de aumentar su reactividad mediante la adición de reactivos orgánicos donores que puedan coordinarse con el catión Ba^{++} aumentando su tamaño efectivo. De los reactivos utilizados (ácido y anhídrido acético, acetona y éter etílico) los tres primeros se muestran muy eficaces (aunque la acetona produce reacciones secundarias con el cloruro de acetilo) y conducen a la formación de Cl_2Ba anhidro, mientras el éter etílico no muestra efecto apreciable.

Veamos a continuación los resultados obtenidos.

6. La reacción del nitrato de estroncio anhidro con el cloruro de acetilo.

Se produce un ligero color amarillo al añadir el cloruro de acetilo sobre el nitrato de estroncio anhidro. Manteniendo durante 19 horas a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo no se observa reacción, pues no hay desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

Al cabo de este tiempo se filtra y se lava con cloroformo y éter anhidros.

El filtrado es amarillo y el sólido un polvo blanco. Analizado este último da los siguientes resultados.

TABLA 6

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(NO_3)_2Sr$	$ClCOCH_3$	
X	2,26 g.	25 ml.	$Sr_{1.00}Cl_{0.12}(NO_3)_{2.00}$

La reacción no se ha producido, sino en muy pequeña proporción.

7. La reacción del nitrato de estroncio tetrahidratado con cloruro de acetilo.

Preparado el tetrahidrato se pulveriza finamente y se coloca en el matraz de reacción con el núcleo de hierro. La adición del cloruro de acetilo lleva consigo un amarilleamiento y un ligero burbujeo, con desprendimiento de vapores pardos.

La suspensión tarda mucho en aclarar a pesar del calentamiento.

Se obtiene por filtración un polvo blanco, cuyo análisis (tabla 7) señala el cloruro de estroncio anhidro.

TABLA 7

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XI	3,33 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,99}\text{Sr}_{1,00}$

8. La reacción del nitrato de bario anhidro con el cloruro de acetilo.

La puesta en contacto del nitrato de bario anhidro con el cloruro de acetilo no lleva consigo ningún cambio visible en las sustancias reaccionantes. Aún calentando a reflujo, a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo, no se observa desprendimiento de vapores pardos, ni coloración amarilla en el reactivo.

Después de 19 horas de reacción (10 de las cuales fueron con calentamiento) se filtra y se lava con cloroformo y éter etílico anhidros, todo ello fuera del contacto del aire húmedo.

El filtrado es ligeramente amarillo. El sólido es perfectamente blanco y su análisis se resume en la tabla 8.

TABLA 8

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3	
XII	2,86 g.	25 ml.	$\text{Ba}_{1,00}\text{Cl}_{0,37}(\text{NO}_3)_{1,70}$

La cantidad de nitrato sustituida por cloruro es muy pequeña, es decir, la reacción tiene lugar muy lentamente y de manera incompleta.

Con objeto de acelerar la reacción, se planean varias experiencias con nitrato de bario anhidro y cloruro de acetilo en presencia de disolventes con pares de electrones libres.

9. La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de ácido acético.

La adición de ácido acético a la mezcla de nitrato de bario y cloruro de acetilo produce inmediatamente un color amarillo en el disolvente que se va intensificando hasta un color rojo. Al calentar hay abundante desprendimiento de vapores pardos, aclarando el color hasta quedar ligeramente amarillo.

Se filtra y se lava con cloroformo y éter anhidros. El filtrado es ligeramente amarillo y da reacción negativa a la investigación de nitratos. El sólido es un polvo blanco que una vez llevado a constancia de peso, se analiza, dando los resultados que se resumen en la tabla 9.

TABLA 9

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3 CH_3COOH	
XIII	1,97 g.	25 ml. 5 ml.	$\text{Cl}_{2.09}\text{Ba}_{1.00}$

Del análisis del producto sólido se deduce que la reacción se ha producido cuantitativamente, ya que el producto final es cloruro de bario anhidro.

La cantidad de ácido acético añadido es de 5 ml. (ácido acético glacial) que equivale a 0,0861 moles. Estos mismos moles, 0,0861, pero de éter etílico, acetona y anhídrido acético, serán añadidos en las experiencias XIV, XV y XVI respectivamente.

10. La reacción del nitrato de bario anhidro con el cloruro de acetilo en presencia de éter etílico.

Puestos en contacto el nitrato de bario, cloruro de acetilo y éter etílico no se observa cambio alguno que indique se produce la reacción. Transcurridas las dos primeras horas con agitación magnética a temperatura ambiente, se pasa a calentar a refluxo (8 horas) sin que se observen signos de reacción tales como amarilleamiento o desprendimiento de vapores pardos.

Se filtra fuera del contacto del aire húmedo, siendo el filtrado amarillo y el sólido blanco.

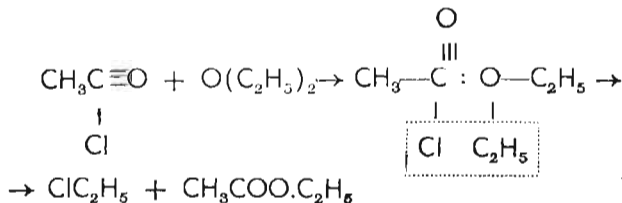
Una vez seco el sólido se procede a su análisis, dando los siguientes resultados:

TABLA 10

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	
XIV	2,96 g.	25 ml.	3,6 ml.	$\text{Ba}_{1.00}\text{Cl}_{0.17}(\text{NO}_3)_{1.81}$

Coincidiendo con la impresión obtenida al observar la marcha de la reacción, el análisis del sólido revela que la mayor parte del nitrato de bario anhidro ha quedado sin reaccionar, a pesar de la adición de una sustancia donora de electrones.

Una revisión bibliográfica (7,8) nos ha permitido establecer que el $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reacciona con ClCOCH_3 a través de la formación previa de un compuesto de adición, por lo que se hace imposible la formación de enlaces coordinados con el Ba^{++} . Esto explica la ineficacia del éter para acelerar la reacción que estudiamos. La reacción con éter conduce a la formación de derivados halogenados y ésteres a través de procesos como



11. La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de acetona.

Al añadir la acetona a la mezcla del nitrato de bario anhidro y el cloruro de acetilo no se observa coloración alguna. Después de 2 1/2 horas de agitación magnética y una noche de reposo, el color es rojo. Al agitar de nuevo la suspensión toma en conjunto color rosado. Pasadas 9 1/2 horas de agitación, siendo el color chocolate, se pasa a calentar a reflujo, no observándose desprendimiento de vapores pardos ni cambia el color a pesar del mucho tiempo (19 horas) que se tiene a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo.

Se filtra y se lava como de costumbre.

El filtrado tiene un color rojo oscuro y al hidrolizar se separan dos fases: una solución rojiza que flota, que da reacción positiva de cloruros y negativa de nitratos, y unas gotas aceitosas de color oscuro. El olor del filtrado es el propio de un producto orgánico.

Mezclados en un tubo de ensayo, pequeñas cantidades de cloruro de acetilo y acetona, al cabo de varios días y después de hervir, se separan unas gotas aceitosas análogas a las que se producen al hidrolizar el filtrado.

El sólido tiene color pardo que aclara ligeramente al llevarle a peso constante en desecador de cal sodada. Su análisis se resume en la tabla 11.

TABLA 11

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3	CH_3COCH_3	
XV	3,15 g.	25 ml.	6,3 ml.	$\text{Ba}_{1,00}\text{Cl}_{2,03}$

El sólido al disolverle en agua produce una disolución amarilla y olor a producto orgánico. La bibliografía consultada (9) revela que es posible se produzcan reacciones secundarias entre el nitrato de acetilo o sus productos de descomposición con la

acetona, sin desprendimiento de los vapores pardos característicos, pero no se impide la formación del complejo entre Ba^{++} y CH_3COCH_3 , como se deduce del resultado de la reacción.

12. La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de anhídrido acético.

Se adiciona el anhídrido acético y no se observa instantáneamente ningún cambio. Al agitar se produce una espuma con grandes burbujas.

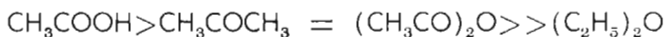
Transcurrida una hora la suspensión tiene un ligero color amarillo; en este punto se calienta observándose una ligera intensificación del color. Después de una noche en reposo llegan a desprenderse vapores pardos y la suspensión sigue amarilla; así prosigue durante horas, hasta que finalmente aclara. Se filtra y se lava como de costumbre.

El análisis del sólido blanco retenido en la filtración (tabla 12) señala la transformación en cloruro de bario anhidro.

TABLA 12

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(NO_3)_2Ba$	$ClCOCH_3$	$(CH_3CO)_2O$	
XVI	3,15 g.	25 ml.	8 ml.	$Cl_{1.91}Ba_{1.00}$

Por orden de eficacia los reactivos empleados actúan de modo que



13. El comportamiento de los nitratos de los metales alcalinotérreos.

Los ensayos anteriores aportan datos acerca de este comportamiento especial de los nitratos alcalinotérreos frente al cloruro de acetilo.

La reacción de un nitrato metálico con cloruro de acetilo es, en general, rápida, ya que



la descomposición del nitrato de acetilo formado para dar productos gaseosos, lleva consigo un rápido desplazamiento de la reacción a la derecha.

Sin embargo los nitratos anhidros de calcio, estroncio y bario no reaccionan con cloruro de acetilo; la reacción de nitrato de calcio anhidro fue estudiada cualitativamente por A. Vitaller (3), llegando a la conclusión de que el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ anhidro no reacciona en cloruro de acetilo mientras lo hacen tanto el nitrato hidratado como el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$.

A. Vitaller señala como causa aparente de este comportamiento las grandes energías de red de estos compuestos anhidros, con los valores para los nitratos de calcio, estroncio y bario de 494 Kcal/mol, 463 Kcal/mol y 442 Kcal/mol respectivamente. Los valores de las energías de red para los hidratos $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, son, respectivamente 378 Kcal/mol y 381 Kcal/mol. Las diferencias son efectivamente considerables y pudieran dar cuenta de la dificultad de ataque de los nitratos anhidros.

Sin embargo, la adición de compuestos donores (exp. XIII a XVI) es capaz de provocar el ataque del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo.

Nosotros hemos podido establecer que el nitrato de calcio anhidro parece no reaccionar al principio, pero que la reacción comienza después de un periodo de inducción más o menos largo (según el grado de desecación de las muestras de partida) y termina por reaccionar totalmente (ausencia de nitrato en el sólido resultante).

El período de inducción es siempre bastante prolongado. Creemos que debe buscarse la explicación de este fenómeno en el hecho de que una reacción de superficie dará lugar a la formación de anhídrido acético (véase mecanismo de reacción), capaz de solvatar a los iones Ca^{2+} . Conforme va aumentando la concentración de $\text{O}(\text{OCCH}_3)_2$ la reacción se va acelerando y dando lugar a nuevas cantidades de anhídrido acético hasta que, finalmente, se obtiene una conversión total del nitrato de partida.

A la luz de esta explicación, el que algunos nitratos divalentes anhidros reaccionen y otros no, puede interpretarse como una diferencia de grado y no de clase. Así, aquellos en los que la reacción heterogénea en la superficie del sólido progresa rápidamente y da lugar a suficiente anhídrido acético, reaccionan cuantitativamente en tiempos que quedan dentro de los períodos de observación normalmente empleados. Si la reacción superficial es lenta, el anhídrido acético formado dentro del correspondiente período de observación es insuficiente para acelerar la reacción y ésta aparentemente no se produce. Sin embargo, como demuestran las experiencias XIII a XVI, aumentando la concentración en anhídrido acético (o cualquier otro reactivo capaz de una acción análoga), añadiéndolo desde el principio, se logra aumentar la velocidad de reacción y los procesos transcurren cuantitativamente en tiempos suficientemente cortos para permitir la observación.

C. REACCIONES DE NITRATOS METÁLICOS DE LOS SUBGRUPOS b DEL SISTEMA DE PERIODOS

Se ha estudiado el comportamiento de las sales de Ag (I), Zn, Cd, Hg (I) y (II) y de Pb (II), cuyas reacciones conducen uniformemente a la formación de cloruros metálicos anhidros. En el caso del Cd, se han podido confirmar las diferencias de reactividad entre sales anhidras e hidratadas de un mismo catión, discutidas ya en el caso de los alcalino-térreos pesados.

Es extraordinaria la reactividad del $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que reacciona en pocos segundos, con desprendimiento de tan gran cantidad de calor que la disolución llega a hervir. Se atribuye este fenómeno a la solubilidad de los productos de reacción, lo que lleva a su continua eliminación de la superficie del nitrato de cinc, conforme se va produciendo.

Tanto si se parte del nitrato de mercurio (I) como de mercurio (II), el resultado final es la formación de cloruro mercuríco, es decir, en el caso del $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al proceso general

de intercambio se acopla un proceso redox, que debe atribuirse a la presencia de cloro entre los productos de reacción (véase mecanismo de reacción).

Discutimos a continuación los resultados obtenidos.

14. La reacción del nitrato de plata con cloruro de acetilo.

La adición del cloruro de acetilo produce un inmediato oscurecimiento del nitrato de plata que comienza a burbujear rápidamente y desprende abundantes vapores pardos; simultáneamente se observa una tonalidad térmica positiva considerable.

El filtrado no contiene ión plata (I), luego el cloruro de plata no es soluble en cloruro de acetilo.

El análisis del sólido (tabla 13) muestra que la sustitución de nitrato por cloruro ha sido total.

TABLA 13

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	NO_3Ag	ClCOCH_3	
XVII	2,99 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1.00}\text{Ag}_{1.00}$

15. La reacción del nitrato de cinc exahidratado con cloruro de acetilo.

Reacción extraordinariamente violenta, con gran desprendimiento de calor y de vapores pardos.

A diferencia de lo que sucede en los casos reseñados hasta ahora, los productos de reacción son completamente solubles en cloruro de acetilo y esto acelera el proceso que se realiza en pocos segundos, dando lugar a un efecto térmico que hace hervir la solución.

Los intentos encaminados a obtener una fase sólida a partir del líquido producto de reacción son negativos. Sin embargo este hecho es totalmente lógico si se tiene en cuenta que, según A. W. Davidson y W. Chappel (10) disoluciones concentradas de cloruro de cinc en ácido acético glacial se hacen tan viscosas, que por enfriamiento no se separa fase sólida alguna, y en algunos

casos, tales soluciones, al enfriar a la temperatura del aire líquido, solidifican formando vidrios. La explicación está en la formación de complejos $\text{Cl}_2\text{Zn}-\text{CH}_3\text{COOH}$, como se pone de manifiesto por el pequeño descenso del punto de congelación del ácido acético que contiene cloruro de cinc y por la gran acidez de las soluciones (10). Puede llegarse además, según G. Reddelien (11), a la formación de disoluciones sobresaturadas con facilidad, que poseen gran viscosidad. Por destilación queda un residuo siruposo, a partir del cual pueden prepararse dos compuestos de adición con éter etílico de fórmulas:



Con estos datos puede comprenderse el curso de la reacción; se produce una sustitución del ión nitrato por el cloruro, y teniendo en cuenta la solubilidad del cloruro de cinc formado en la mezcla cloruro de acetilo y ácido acético, se produce la disolución, de la que no es posible separar fase sólida alguna.

16. La reacción del nitrato de cadmio tetrahidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se produce suavemente en un principio pero va intensificándose hasta producir un intenso burbujeo y fuerte desprendimiento gaseoso, con tonalidad térmica positiva; la agitación produce una intensificación del desprendimiento de vapores pardos. En la parte final de la reacción se calienta, lográndose un aclaramiento de la suspensión, con lo que se da por terminado el tratamiento.

El análisis cualitativo del filtrado señala la insolubilidad del cloruro de cadmio en la mezcla de cloruro de acetilo y ácido anhídrido acético, que es el líquido final de la reacción.

El análisis del sólido blanco obtenido, se recoge en la tabla 14.

TABLA 14

Exp.	Cantidades de reactivos (NO_3) ₂ Cd.4H ₂ O ClCOCH ₃		Fórmula del sólido
XX	2,87 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,07}\text{Cd}_{1,00}$

17. **La reacción del nitrato de cadmio anhidro con cloruro de acetilo.**

La reacción se produce más suavemente que con el hidrato del nitrato de cadmio, ya que no se observa sino un amarilleamiento de la mezcla de reacción al mantenerla con agitación y sin calefacción, en el momento de comunicarle calor se observa el desprendimiento de vapores pero siempre moderadamente.

La experiencia XXI, se da por finalizada cuando no se observa más desprendimiento gaseoso y la suspensión es blanca. Sin embargo, el análisis (tabla 15) revela que la sustitución de aniones, nitrato por cloruro, no ha sido cuantitativa, por lo que se realiza la experiencia XXII, de mayor duración (45 horas). En este caso se logra la total sustitución del ión nitrato por el ión cloruro.

TABLA 15

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$	ClCOCH_3	
XXI	2,00 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,88}\text{Cd}_{1,00}(\text{NO}_3)_{0,13}$
XXII	3,16 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,12}\text{Cd}_{1,00}$

18. **La reacción del nitrato de mercurio (I) dihidratado con cloruro de acetilo.**

La adición del cloruro de acetilo da lugar a un inmediato amarilleamiento, fuerte burbujeo, que lleva consigo el desprendimiento de abundantes vapores de NO_2 y Cl_2 , y asimismo gran desprendimiento de calor. En pocos minutos cesa el desprendimiento gaseoso, quedando una mezcla color rojo intenso. Se calienta ligeramente para eliminar los óxidos de nitrógeno disueltos, hasta lograr finalmente un sólido blanco y un líquido ligeramente amarillo.

El análisis del sólido obtenido (tabla 16), confirma el análisis cualitativo, ya que corresponde a un cloruro mercúrico. Es decir, se ha producido además de la sustitución cuantitativa del

nitrate por el cloruro, una oxidación del Hg_2^{2+} a Hg^{2+} . El agente oxidante sería naturalmente el cloro molecular que se desprende en la reacción (véase mecanismo de reacción).

El resultado del análisis cualitativo del filtrado demuestra la solubilidad del cloruro de mercurio (II) en cloruro de acetilo con algo de ácido acético.

TABLA 16

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(NO_3)_2Hg_2 \cdot 2H_2O$	$ClCOCH_3$	
XXIII	2,48 g.	25 ml.	$Cl_{1.90}Hg_{1.00}$
XXIV	3,25 g.	25 ml.	$Cl_{1.91}Hg_{1.00}$

19. La reacción del nitrato de mercurio (II) hemihidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se desarrolla análogamente a la de la sal mercuriosa con fuerte desprendimiento gaseoso y de calor, obteniéndose un sólido blanco, cuyo análisis (tabla 17) indica la composición Cl_2Hg .

El filtrado contiene, como en la experiencia anterior ión mercúrico en disolución.

TABLA 17

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(NO_3)_2Hg \cdot \frac{1}{2}H_2O$	$ClCOCH_3$	
XXV	3,04 g.	25 ml.	$Cl_{1.97}Hg_{1.00}$

20. La reacción del nitrato de plomo anhidro con cloruro de acetilo.

La reacción se produce con rapidez; presenta como en los demás casos burbujeo, desprendimiento de vapores pardos de cloro y dióxido de nitrógeno y calentamiento. La calefacción exterior consigue la expulsión de los vapores disueltos en el cloruro de

acetilo que aclara, quedando un sólido blanco y un líquido que sobrenada ligeramente amarillo.

El análisis del sólido resumido en la tabla 18 señala el cloruro de plomo (II) anhidro como producto de la reacción. Se presenta pues otro caso de intercambio aniónico cuantitativo a partir de un nitrato metálico anhidro.

TABLA 18

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	ClCOCH_3	
XXVI	3,44 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,91}\text{Pb}_{1,00}$

D. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS DE CATIONES DE TRANSICION

Se han estudiado las reacciones de los nitratos hidratados de manganeso (II), cobalto (II) y níquel (II) que conducen, en todos los casos, a la formación de los correspondientes cloruros, ligeramente solvatados con ácido o anhídrido acético. Los tres productos son algo solubles en el medio de reacción por lo que los procesos transcurren vivamente, aunque sin llegar a la violencia de la reacción con el nitrato de cinc que da lugar a productos totalmente solubles.

Resumimos a continuación los resultados obtenidos.

21. La reacción del nitrato de manganeso exahidratado con cloruro de acetilo.

La mezcla reaccionante, una vez en contacto, no muestra ninguna reacción, a no ser un ligero amarilleamiento, en los primeros segundos. Pero poco a poco comienza un burbujeo que llega a ser fortísimo, con gran desprendimiento gaseoso y de calor, así como ennegrecimiento total, que se prolonga varios minutos.

Al calentar se intensifica el desprendimiento gaseoso y la suspensión aclara hasta ponerse crema o rosa.

El sólido obtenido, color crema, muestra ser cloruro de manganeso con alguna cantidad de ácido o anhídrido acético (tabla 19).

TABLA 19

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXVII	4,24 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,03}\text{Mn}_{1,00} \cdot 0,25\text{AcA}$

22. La reacción del nitrato de cobalto (II) exahidratado con cloruro de acetilo.

La adición del cloruro de acetilo sobre el nitrato de cobalto exahidratado pulverizado, de color rosa, lleva a un suave burbujeo y amarilleamiento, que pronto se intensifica, tanto el burbujeo como la coloración, produciéndose abundantes vapores pardos de óxidos de nitrógeno y cloro; además se presenta desprendimiento de calor.

Se calienta para conseguir la expulsión de todos los gases, quedando finalmente un sólido azul y un líquido que sobrenada verde. El verde procede de la mezcla de los colores azul y amarillo, el primero procedente de la solubilidad del cloruro de cobalto en el líquido y el segundo como color final característico de todas las reacciones de este tipo.

El sólido azul obtenido, se colorea rápidamente de rosa al aire húmedo es decir parece estar de acuerdo con el comportamiento general de los compuestos de Co (II) sólidos que son usualmente rosas cuando están altamente solvatados y azules cuando lo están deficientemente (12). El análisis del mismo, tabla 20, confirma que el compuesto no puede estar sino muy ligeramente solvatado ya que el margen que resta para el ácido acético es del 6,53 por 100.

TABLA 20

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXVIII	4,78 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,01}\text{Co}_{1,00}\text{O}_{1,14}\text{AcH}$

23. La reacción del nitrato de níquel exahidratado con cloruro de acetilo.

La reacción es rápida; el burbujeo y el desprendimiento de calor se intensifica a los pocos segundos de la adición del cloruro de acetilo, llegando a ser muy fuerte. Todo el refrigerante de reflujo y el tubo de cierre de cloruro de calcio, están completamente teñidos de pardo por los gases del mismo color que se desprenden. La calefacción de la mezcla, una vez se ha moderado la reacción, lleva el desprendimiento de más gases pardos, y a un aclaramiento de la suspensión obteniéndose finalmente un sólido crema y un líquido sobrenadante amarillo.

El líquido contiene catión níquel (II), luego el cloruro de níquel producido es soluble en cloruro de acetilo, que contiene alguna cantidad de ácido acético, producto de la hidrólisis del cloruro de acetilo con el agua de hidratación del nitrato empleado.

El sólido crema al disolverse da solución verde y su análisis (tabla 21) revela un cloruro de níquel (II) ligeramente solvatado ya con ácido acético ya con anhídrido acético.

TABLA 21

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXIX	3,07 g.	25 ml.	$\text{Ni}_{1,00}\text{Cl}_{2,06}\cdot 0,46\text{CH}_3\text{COOC}$
XXX	3,97 g.	25 ml.	$\text{Ni}_{1,00}\text{Cl}_{2,03}\cdot 0,24\text{CH}_3\text{COOH}$

La experiencia XXX resume el análisis realizado en el sólido después de mantenerle largo tiempo en desecador sobre cal sodada (16 meses).

De la comparación de ambos análisis (experiencias XXIX y XXX) se deduce que el solvato formado inicialmente va perdiendo ácido acético pero lentamente.

E. REACCIONES DE NITRATOS DE CATIONES TRIVALENTES

Los nitratos de aluminio, lantano, galio, bismuto y hierro (III) reaccionan según modos aparentemente diferentes. Las reacciones con las sales de aluminio y lantano, transcurren llevando a la formación de productos de reacción solo parcialmente solubles y dejan, por lo tanto, un residuo sólido; por el contrario con galio, bismuto y hierro (III) se produce la disolución total. Ni concentrando estas disoluciones, ni por adición de líquidos orgánicos (C_6H_6 , $C_6H_4(CH_3)_2$, $CHCl_3$, Cl_4C , $O(C_2H_5)_2$) anhidros se logra la cristalización siquiera parcial de las soluciones. Por esta razón, aunque los análisis cualitativos realizados muestran la completa desaparición del nitrato, no es posible precisar la naturaleza de los compuestos metálicos formados. Por el contrario, la solubilidad sólo parcial de los compuestos de aluminio y lantano permite su aislamiento y estudio.

Revisamos a continuación los resultados obtenidos.

24. La reacción del nitrato de aluminio hidratado con cloruro de acetilo.

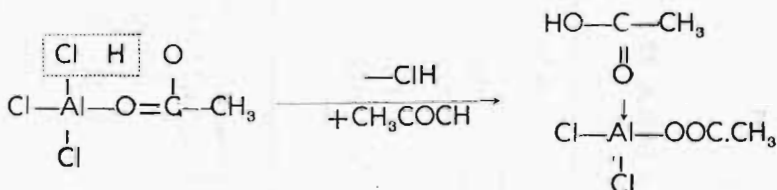
Cuando se ponen en contacto $(NO_3)_3Al \cdot 9H_2O$ y cloruro de acetilo se produce inmediatamente una reacción, visible por un desprendimiento gaseoso y el color amarillo que toma el líquido. Este color se va intensificando, y si se calienta, se produce un desprendimiento de vapores pardo-rojizos a la vez que el sólido se va disolviendo, hasta hacerlo totalmente. Queda una disolución amarilla de la que, por enfriamiento se deposita un sólido blanco que se filtra fuera del contacto del aire y en el que la relación cloro: aluminio depende de las condiciones en que se realiza el ensayo, como se deduce de los datos de la siguiente tabla 22.

Todos los productos obtenidos contienen, además de cloro y aluminio, acetato y ácido acético libre, como se deduce de los análisis efectuados (véase experiencia XXXI y XXXII).

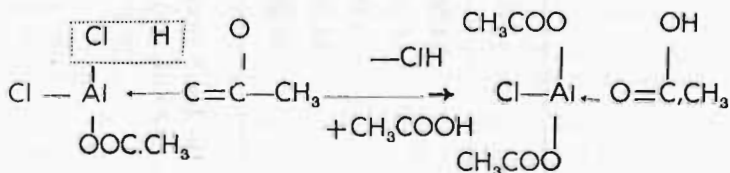
Se aprecia que en un tiempo de reacción corto (exp. XXXV) la relación cloro: aluminio tiene un valor relativamente elevado (2:1), mientras que la prolongación del tratamiento (experiencias XXXI, XXXII y XXXIII) lo rebaja considerablemente (1:1), sin que una duración muy superior (exp. XXXIV) modifique el valor obtenido.

Pensamos que los hechos observados pueden interpretarse bien, del modo siguiente:

La reacción original lleva a la formación de cloruro de aluminio, solvatado con ácido acético.



que se transforma fácilmente en dicloro-monoacetato de aluminio por pérdida de cloruro de hidrógeno. Este producto se solvata de nuevo con otra molécula de ácido acético (presente en el medio de reacción como consecuencia de la descomposición del agua de hidratación del nitrato de aluminio por el cloruro de acetilo) y el proceso vuelve a repetirse.



En las condiciones mencionadas, no llega a producirse la eliminación del tercer átomo de cloro, con formación de acetato de aluminio.

TABLA 22

Exp.	%Cl.	° ₁₀ Al	Cl: Al.	T°	Condiciones de trabajo	
						Tiempo de reacción
XXXI	14,58	12,60	0,87:1	Ambiente		16 horas
XXXII	15,07	12,39	0,92:1	Reflujo		34 horas
XXXIII	15,18	12,75	0,81:1	Amb. y refl.		8 horas
XXXIV	14,92	12,91	0,88:1	Amb. y refl.		106 horas
XXXV	34,05	11,80	2,14:1	Reflujo		0,5 horas

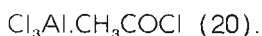
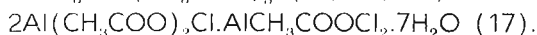
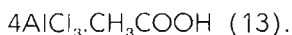
De las 8 horas las seis primeras a temperatura ambiente y las dos restantes a reflujo en la exp. XXXIII y 106 y 12, respectivamente en la XXXIV.

Este hecho no tiene explicación sobre el mecanismo propuesto. Es posible que se superponga un equilibrio entre un cloroacetato de aluminio y el cloruro de acetilo, presente siempre en exceso,

$$\text{Cl}_x (\text{CH}_3\text{COO})_{3-x} \text{Al} + \text{C} \cdot \text{COCH}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_{x+1} (\text{CH}_3\text{COO})_{2-x} \text{Al} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$$

que determina la sustitución finalmente alcanzable.

Una revisión bibliográfica nos ha permitido comprobar que se han descrito los siguientes compuestos:



No hemos encontrado citado el compuesto $\text{ClAc}_2\text{Al} \cdot \text{AcH}$ por lo que creemos haberle preparado por primera vez.

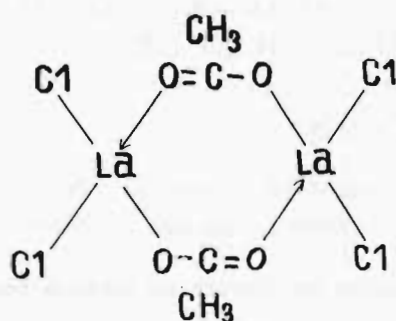
25. La reacción del nitrato de lantano hexahidratado con cloruro de acetilo.

La puesta en contacto de las sustancias reaccionantes se traduce inmediatamente en un color amarillo del cloruro de acetilo, que se intensifica poco a poco, siendo a los cinco minutos totalmente rojo; hay un suave burbujeo y parece que el sólido se disuelve totalmente. A los 15 minutos prosigue el desprendimiento de vapores pardos algo más intenso y parece como si se formase un precipitado blanco, que forma una costra en el fondo del matraz de reacción. Esta costra engloba burbujas que se van rompiendo poco a poco. El desprendimiento de calor es suave.

A los 25 minutos el desprendimiento gaseoso es intensísimo y la tonalidad térmica más acusada aún. La superficie líquida tiene un aspecto jabonoso con abundante espuma. Estas características van cambiando poco a poco hacia una suspensión, con líquido amarillo y sólido blanco; la calefacción de la misma, consigue el aclaramiento total.

La tabla 23 resume los análisis de los sólidos obtenidos en las experiencias XXXVI y XXXVII.

De nuevo se presenta un caso de formación de cloroacetatos, en analogía con el aluminio, cuya fórmula bruta se acerca al dicloro-acetato de lantano, con solvatación prácticamente nula, a diferencia del aluminio. Parece difícil exista como tal compuesto monómero el dicloro acetato de lantano, ya que el lantano presentaría un hueco electrónico, por lo que puede suponerse sea un dímero de estructura.



o bien otro polímero, más o menos complejo con puentes acetato.

La reacción que describe la experiencia XXXVIII se realiza durante largo tiempo (90 horas), lo que indica que la sustitución del nitrato por cloruro ha sido cuantitativa, pero la de cloruro por acetato no va más allá que la alcanzada al formar el dicloroacetato de lantano antes mencionado.

La misma explicación dada en el caso del aluminio puede seguir siendo válida: la situación del equilibrio es aquí distinta e incluso un tratamiento prolongado (90 horas) lleva solamente a la sustitución de un cloro por un grupo acetato.

La bibliografía consultada no describe cloro-acetatos de lantano.

TABLA 23

Exp.	%Cl.	°C _{La}	Cl:La	Condiciones de trabajo	
				T ^o	Tiempo de reacción
XXXVI	21,54	42,76	1,96:1	Amb. y refl. (1)	8 horas
XXXVII	29,52	49,68	2,33:1	Amb. y refl. (2)	90 horas

(1) 5 horas ambiente y 3 reflujo.

(2) 70 ambiente y 20 reflujo.

26. La reacción del nitrato de galio octohidratado con cloruro de acetilo.

Se produce la reacción con violencia, en todo análoga a la del nitrato de cinc.

El coruro de galio (III) que pudiera producirse es soluble en la mezcla de cloruro de acetilo y el ácido y anhídrido acéticos. Greenwood y Wade (21) estudiaron el sistema binario cloruro de galio-cloruro de acetilo, estableciendo la formación de un solvato $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$ por medidas de puntos de fusión.

27. La reacción del nitrato de bismuto pentahidratado con cloruro de acetilo.

Reacción en todo análoga a la anterior. Los intentos para obtener una fase sólida son infructuosos.

El tricloruro de bismuto es soluble en cloruro de acetilo, con el que forma los solvatos $\text{Cl}_3\text{Bi}\cdot(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ y $2\text{Cl}_3\text{Bi}\cdot(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ que se obtienen al tratar con cloruro de acetilo BiOCl y Bi_2O_3 respectivamente (22). Es también soluble en anhídrido acético, y las soluciones formadas siguen las leyes de Farady (23).

28. La reacción del nitrato férrico hidratado con cloruro de acetilo.

Reacción violenta, con gran desprendimiento gaseoso y acusada tonalidad térmica positiva. El sólido se disuelve en su totalidad, produciéndose una solución rojo-intenso que aclara ligeramente por calefacción exterior.

De esta solución no se logra separar sólido alguno.

El desprendimiento de vapores pardos supone que el nitrato es atacado pudiendo formarse el correspondiente cloruro. Según (22) el Fe_2O_3 se disuelven en ClCOCH_3 formando el solvato $\text{FeCl}_3\cdot 3(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, en forma de un líquido viscoso pardo-rojo. Es también soluble en ácido acético (24) formando cloroacetatos complejos, como el $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\cdot\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{COOH}$.

La reacción pudiera interpretarse que transcurre análogamente a la de nitrato de cinc exahidratado, con formación del Cl_3Fe soluble en el líquido de reacción, mezcla de anhídrido y ácido acético con cloruro de acetilo.

F. DESOLVATACION DE LOS CLORUROS SOLVATADOS OBTENIDOS EN LAS REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO

Como hemos visto, mientras que los cloruros de los metales alcalinos, Sr, Ba, Ag, Hg y Pb no se solvatan o lo hacen muy ligeramente, el resto de los nitratos no trivalentes estudiados conducen a la obtención de cloruros metálicos solvatados con cantidades variables de ácido acético o anhídrido acético. Mientras que no suele ser posible obtener a partir de cloruros hidratados y por calentamiento, las sales anhidras respectivas, parece más prometedor el intento de desolvatar térmicamente los productos obtenidos pues el mayor volumen molecular del ácido acético permite esperar una menor solvolisis.

De acuerdo con ello, se han realizado las experiencias de desolvatación (exp. XLI a XLV) de cloruros metálicos solvatados obtenidos por nosotros o por otros autores (3), trabajando en corriente de aire seco o de CO₂ seco (fig. 6). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 24, donde se puede apreciar que es posible encontrar condiciones de tratamiento que conducen finalmente a productos exentos de ácido acético. Los sólidos dan disoluciones acuosas completamente transparentes y se disuelven en su totalidad, lo que demuestra que están exentos de sal básica.

G. MECANISMO DE LAS REACCIONES

El mecanismo general de las reacciones de sales metálicas en cloruro de acetilo ha sido aclarado anteriormente merced a las aportaciones de R. Usón, E. González y A. Vitaller (2,3) que establecieron que el ataque al agua de hidratación puede representarse por un proceso S_N2 de adición del agua al reactivo acilante.

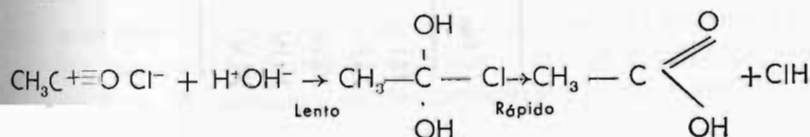
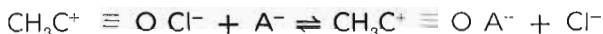


TABLA 24

Exp.	Producto inicial	Condiciones de trabajo		Relación atómica Me: Cl: AcH	Atmósfera
		T ^a	Tiempo		
XLI	Cl ₂ Mg.4,04CH ₃ COOH	200°	3 horas	1:2 :—	Aire seco
XLII	Cl ₂ Ca.1,07CH ₃ COOH	210°	1½ horas	1:1,99:—	CO ₂ seco
XLIII	Cl ₂ Co.0,125CH ₃ COOH	180°	2 horas	1:1,99:—	Aire seco
XLIV	Cl ₂ Ni:0,30CH ₃ COOH	180°	2 horas	1:2,01:—	Aire seco
XLV	Cl ₂ Cd.0,64CH ₃ COOH	230°	2 horas	1:1,99:—	CO ₂ seco

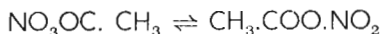
mientras que en el caso del ataque a los aniones de las sales debe pensarse en una reacción de sustitución



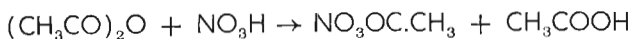
equilibrio que nosotros desplazamos cuantitativamente a la derecha, trabajando siempre en condiciones preparativas, es decir con exceso del reactivo acilante.

Operando con nitratos metálicos, el equilibrio anterior conduciría, pues, a la formación de nitrato de acetilo. Como lo que nosotros observamos, en todos los casos es la aparición inmediata de vapores rojos de NO_2 , es evidente que el NO_3OCCH_3 , producto primario de la reacción, no es estable y se descompone apareciendo NO_2 como uno de los productos. Naturalmente, nos hemos convencido de que NO_2 es un auténtico producto de reacción, y que no procede, por ejemplo, de la oxidación de NO con oxígeno del aire. Efectivamente, aunque se excluya por completo el aire y se opere en atmósfera de CO_2 (exps. XLVI, XLVII, XLVIII y XLIX) se llega al mismo resultado.

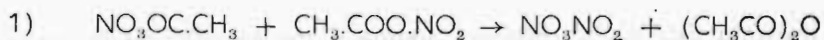
Se pueden imaginar diferentes transcurros de descomposición que lleven a este final. Todos requieren como paso previo la isomerización del nitrato de acetilo.



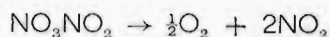
para formar acetato de nitrilo. Del hecho de que mezclas de NO_3H y $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ se utilicen frecuentemente como reactivo de nitración en Química Orgánica y que nunca haya sido observada una acción acilante se deduce un apoyo para este punto de vista. Efectivamente, la mezcla citada debe de comportarse como un nitrato de acetilo.



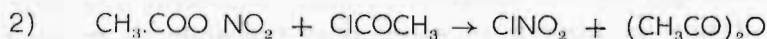
y el efecto producido no es imaginable en un compuesto de acetilo, siendo de esperar en uno que contenga el ión NO_2^+ . Admitido esto, el transcurso de descomposición pudiera ser



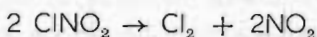
seguido de



o bien



seguido de



Es decir, según el proceso 1) tiene lugar la producción de pentóxido de nitrógeno y anhídrido acético y el primero se descompone desprendiendo oxígeno (el N_2O_5 sólido desprende O_2 ya a 0°C) y NO_2 , mientras el proceso a) conduce, a través de la reacción de $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ con el cloruro de acetilo siempre presente en exceso, a la formación de anhídrido acético y cloruro de nitrilo, que se descompone en Cl_2 y NO_2 .

Desde luego, el anhídrido acético es producto observado en todas las reacciones de nitratos con cloruro de acetilo, pero no permite pronunciarse por uno u otro esquema pues conviene a ambos. Los restantes productos de reacción previstos, además del NO_2 , sí que permiten una diferenciación.

El N_2O_5 podría ser producto intermedio en la descomposición pues se comporta del modo previsto. Si se prepara N_2O_5 (por deshidratación de NO_3H conc. con P_2O_5) y se pone en contacto con cloruro de acetilo se produce tumultuosamente su descomposición, formando NO_2 y O_2 (exp. LIV).

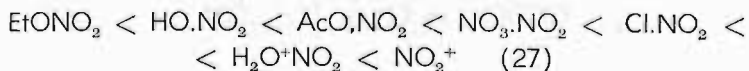
Sin embargo, este mecanismo 1) puede excluirse pues en las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo no se puede demostrar la formación de oxígeno. Llevando a cabo la reacción de modo que los gases sean conducidos a una bureta de gases, mediante arrastre con CO_2 y absorbiendo con disolución de KOH , no se observa la presencia de ningún gas no absorbible (exps. XLVII, XLVIII y XLIX) lo que demuestra la ausencia de oxígeno.

Volviendo pues, al segundo mecanismo propuesto vemos que acepta la formación intermedia de cloruro de nitrilo en equilibrio con Cl_2 y NO_2 como productos de descomposición. La presencia de cloro libre entre los gases formados en la reacción se pone fácilmente de manifiesto mediante una mezcla de bromuro potásico y fluoresceína (25) y su ensayo ha dado resultado positivo en todos los casos (exp. LI).

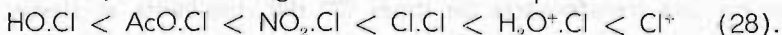
En cuanto a la formación intermedia de cloruro de nitrilo, cabe decir que si las reacciones entre nitratos y cloruro de acetilo se llevan a cabo en presencia de un hidrocarburo aromático, se obtienen los correspondientes derivados clorados y nitrados y los resultados obtenidos concuerdan con los debidos a Price y Sears (26) que estudiaron la acción del cloruro de nitrilo como agente de nitración, encontrando que es un mal agente de nitración y un buen agente de cloración. Según Gillespie y Miller (27) la eficacia nitrante de un compuesto de nitrilo XNO_2^* debe aumentar con la afinidad electrónica del grupo X, por lo que el ClNO_2 debiera ser un buen agente nitrante contra lo observado.

De otra parte, la acción halogenante de un compuesto YCl^{**} debe de crecer con la afinidad electrónica de Y, por lo que ClNO_2 debiera ser peor halogenante que el cloro molecular. Sin embargo la extensión con que se produce la cloración y la nitración de alquilbencenos con ClNO_2 , según Gintz, Goddar y Colli (28) no confirman estas predicciones, sino que se producen derivados clorados con pequeñas cantidades de nitrocompuestos. Nuestros resultados, con nitratos metálicos y cloruro de acetilo en presencia de hidrocarburos aromáticos (exps. LII y LIII) confirman también este comportamiento.

*) Serie de agentes nitrantes de poder creciente:



**) Serie de agentes clorantes de poder creciente:



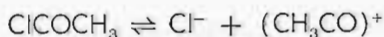
Una explicación de estos hechos puede encontrarse en los resultados que hemos obtenido al estudiar espectrofotométricamente las disoluciones de cloruro de nitrilo y de NO_2 en cloruro de acetilo (exps. LVI y LVII). Ambas disoluciones presentan el mismo aspecto (fig. 12, curvas II y IV) lo que quiere decir que el cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo está completamente disociado en NO_2 y Cl_2 (el espectro de las disoluciones del cloro en cloruro de acetilo, exp. LVIII, no interfiere en la zona representada); es lógico, pues, que el poder nitrante de estas disoluciones sea muy bajo y su poder halógeno mejor que el previsto por la teoría.

Por lo demás, el espectro de una disolución resultante del ataque de cloruro de acetilo a un nitrato metálico (curva I) también coincide exactamente. Se tienen siempre dos bandas de absorción: una intensa, para $465 \text{ m}\mu$, y otra débil para $570 \text{ m}\mu$. A nuestro juicio, todo lo anterior avala el segundo mecanismo de reacción discutido.

La curva III, correspondiente a una disolución de N_2O_5 demuestra, de acuerdo con la observación puramente visual, que este producto se descompone por completo en presencia de cloruro de acetilo.

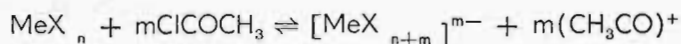
H. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CON CLORURO DE ACETILO EN PRESENCIA DE TETRACLORURO DE TITANIO.

El cloruro de acetilo puro presenta una pequeña conductividad electrolítica: $\chi = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ ohm.cm}^{-1}$ a 0°C (29), que sugiere su autodisociación según

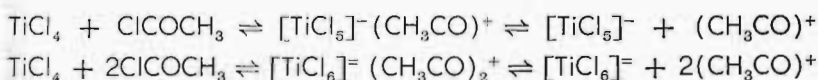


Una serie de cloruros covalentes se disuelven en cloruro de acetilo dando disoluciones conductoras, lo que debe proceder de una transferencia de iones Cl^- del disolvente al cloruro

covalente disuelto, formándose clorocomplejos y aumentando la concentración en catión acetilo característico del disolvente, funcionando por lo tanto como ácidos indirectos



En el caso concreto de una disolución del TiCl_4 cabe considerar los siguientes procesos (30).



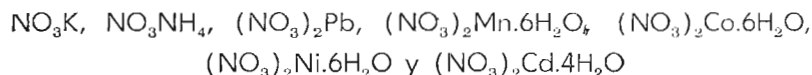
El aumento de iones acetilo condicionado por la presencia del cloruro covalente sugiere que estas disoluciones puedan tener una acción más enérgica que el propio cloruro de acetilo sobre las sales metálicas. Así sucede, en efecto, pues la violencia de las reacciones con nitratos metálicos aumenta considerablemente, pero no llega a ser suficiente para realizar el ataque a los nitratos de estroncio y bario anhidros que, como hemos visto, tampoco son atacados por el cloruro de acetilo.

Por otra parte, el empleo de disoluciones de Cl_4Ti en ClCOCH_3 pudiera ofrecer un camino (actuando sobre sales metálicas) para la preparación de clorotitanatos complejos, ya que la reacción con cloruro de acetilo conduce en muchos casos a la formación de cloruros anhidros o solvatados con ácido acético. Esta posibilidad ofrece interés pues son pocos los clorotitanatos (IV) descritos hasta la fecha (31, 32). La reacción habría que imaginarla como el resultado de los equilibrios correspondientes, motivados por la mayor o menor capacidad donora de iones Cl^- del cloruro de acetilo y del cloruro metálico correspondiente: Si la tendencia a la cesión de iones cloruro por parte del cloruro metálico es mayor que la del cloruro de acetilo se formarán los correspondientes clorotitanatos metálicos



en caso contrario, dado el exceso presente de ClCOCH_3 el cloruro metáico quedará inalterado y en la disolución tendremos $[\text{TiCl}_5] (\text{COCH}_3)$ ó $[\text{TiCl}_6] (\text{COCH}_3)_2$.

Así hemos investigado la acción de disoluciones de TiCl_4 sobre



encontrando que mientras los dos primeros reaccionan formando TiCl_5K y $\text{TiCl}_6(\text{NH}_4)_2$, respectivamente, con nitrato de plomo se obtiene Cl_2Pb . Los nitratos hidratados dan lugar a mezclas complejas no unitarias. Discutimos a continuación los resultados obtenidos.

29. La reacción entre el nitrato potásico, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

El nitrato de potasio se mantiene previamente en desecador, se pulveriza, y se trata en primer lugar con cloruro de acetilo y luego con tetracloruro de titanio. Se produce una reacción mucho más violenta que al emplear solamente cloruro de acetilo, con gran desprendimiento gaseoso y calentamiento. La mezcla toma color naranja. Cesado el desprendimiento gaseoso, se calienta para lograr la total expulsión de los vapores pardos, quedando como productos finales un líquido rojo-amarillo y un sólido amarillo.

Se filtran y se lavan y una vez seco el sólido se analiza. La relación $\text{Cl}:\text{Ti}$ igual a 5,16 supone la formación de un pentacloro titanato (1V) de potasio.

TABLA 25

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	NO_3K	Cl_4Ti	ClCOCH_3	
LX	7,08 g.	7 ml.	25 ml.	5,16:1

30. **La reacción entre el nitrato amónico, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.**

Se produce la reacción sin gran violencia, de tal modo que sin calefacción exterior no se observa desprendimiento gaseoso.

El sólido amarillo obtenido, una vez separado por filtración, y lavado, se analiza con los siguientes resultados (tabla 26).

TABLA 26

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	NO_3NH_4	Cl_4Ti	ClCOCH_3	
LXI	4,0 g.	5 ml.	25 ml.	5,80:1

La relación Cl:Ti hallada es 5,80: 1 que señala la formación del correspondiente exaclorotitanato. No fue posible la eliminación del 16,10 por 100 de materia indeterminada restante por tratamiento en una pistola de desecación a 80°C (benceno) pues el producto pierde Cl (exp. LXI).

31. **La reacción entre nitrato de plomo, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.**

Se añade en primer lugar el cloruro de acetilo, con lo que el reactivo se pone amarillo, e inmediatamente el tetracloruro de titanio, tomando todo el matraz color naranja; después de una hora de agitación huele a NO_2 ; se calienta suavemente y así se favorece la expulsión de los gases producidos en la reacción.

Se filtra y se lava. El filtrado contiene cloruros y titanio, pero carece de nitratos y plomo (II).

El análisis del sólido obtenido, un polvo amarillo sucio, resumido en la tabla 27, señala un cloruro de plomo (II) sin formación en absoluto de complejo alguno.

TABLA 27

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	Cl_4Ti	ClCOCH_3	
LXII	6,28 g.	5 ml.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,91}\text{Pb}_{1,00}$

32. Las reacciones con los nitratos hidratados de Mn, Co, Ni y Cd.

Las reacciones transcurren con mucha más violencia que cuando se utiliza cloruro de acetilo sin TiCl_4 y conducen a la formación de sólidos de color pardo (Mn), azul (Co), amarillo crema (Ni) y amarillo pálido (Cd). El análisis de los productos obtenidos demuestra que, además de Cl, Ti y el catión metálico correspondiente a cada caso, se tienen cantidades de acetato y ácido acético, bastante considerables (a veces superiores al 50 por 100). Aún teniéndolas en cuenta, sobre la base de los análisis de carbono e hidrógeno, no es posible asignar a los productos obtenidos fórmulas satisfactorias, obteniéndose evidencia de que los productos no son unitarios sino que se trata de mezclas complejas, (tabla 41). Esto puede obedecer a distintas causas.

Así, pensamos que el agua de hidratación de las sales pudiera ser causa de que el ClCOCH_3 y el TiCl_4 reaccionasen simultáneamente con ella formando el segundo TiO_2 que se mezclaría con los otros productos de reacción.

Además, el ácido acético formado en el ataque del cloruro de acetilo al agua de hidratación podría reaccionar también con el TiCl_4 pues la bibliografía (33, 34, 35) describe la preparación de un diclorodiacetato de titanio, así como dicloro y tricloroacetatos básicos (36) por acción de TiCl_4 sobre CH_3COOH en presencia de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

En nuestras condiciones de trabajo, lo que se obtiene es un compuesto de adición con anhídrido acético como se describe a continuación.

33. La reacción entre cloruro de acetilo, tetracloruro de titanio y ácido acético.

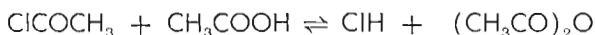
La adición de ácido acético glacial a una disolución de TiCl_4 en ClCOCH_3 da lugar a una reacción muy viva con un intenso desprendimiento de ClH , al par que se obtiene una disolución amarilla. Si se deja estar en reposo, al cabo de un tiempo

más o menos largo (a veces, más de 24 horas) se separa una masa de cristales, algunos de gran tamaño, de color amarillo rojizo. Los cristales son solubles en éter etílico con color amarillo y reaccionan violentamente con agua, desprendiendo gases y nieblas. El análisis del sólido, (véase tabla 28) revela que se trata de un compuesto de adición de $TiCl_4$ con anhídrido acético.

TABLA 28

Exp.	% Cl	Ti %	% C	% H	Fórmula del sólido
LXII	47,17	15,98	16,42	2,16	$Cl_{3,00}Ti_{1,00}1,02(AcO)_2O$

En las mezclas de $ClCOCH_3$ y CH_3COOH existe el equilibrio.



y parece ser que la presencia de $TiCl_4$ provoca rápidamente su desplazamiento a la derecha, debido a la formación de un compuesto de adición $Cl_4Ti:O(OCCH_3)_2$. Como el ClH es poco soluble en cloruro de acetilo, aquél se desprende tumultuosamente conforme se produce.

El complejo $Cl_4Ti:O(OCCH_3)_2$ no aparece descrito en la bibliografía que hemos consultado.

DESCRIPCION DETALLADA DE LOS ENSAYOS

A. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINOS ANHIDROS

ENSAYO NUM. 1.—La reacción del nitrato de litio anhidro con cloruro de acetilo.

En el aparato que representa la fig. 1 se lleva a cabo la reacción del modo siguiente: En el matracito bien seco se coloca el nitrato de litio, que previamente había estado en desecador varios días; la cantidad de nitrato de litio colocado en el matraz se calcula a partir de los pesos del matraz vacío y del matraz

más el nitrato. Se introduce también en el matraz un núcleo de hierro recubierto de vidrio para la agitación magnética. Hecho esto, lo más rápidamente posible para evitar contacto con aire húmedo, se acopla el matraz al refrigerante, y se añade la cantidad deseada de cloruro de acetilo por la parte superior del refrigerante; se ajusta la pieza en U de cloruro de calcio y se comienza la agitación magnética.

El nitrato de litio ha sido preparado a partir del carbonato, por tratamiento por NO_3H , evaporación y secado a la estufa (37).

En la última parte de la reacción, se filtra la suspensión fuera del contacto con aire húmedo (fig. 2) se lava en primer lugar con cloroformo anhidro y luego con éter etílico anhidro; el sólido retenido en la placa se pasa a un desecador de cal sodada, y una vez alcanza constancia de peso, se procede a su análisis.

El filtrado, una vez hidrolizado, da resultado negativo a la investigación de nitratos con brucina en medio sulfúrico (38).

Puede considerarse este ensayo como modelo, omitiéndose en los ensayos posteriores la descripción detallada de los mismos.

Experiencia I.—Tiempo de reacción: 15 horas. Temperatura: 10 horas a temperatura ambiente y 5 a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{Li}=3,7515$ g.

Análisis del sólido: 0,4170 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09966 N — 15,30 ml. SCNK 0,09949 N=82,37% de Cl (2) (39).

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09966 N — 15,30 ml. SCNK 0,09949 N=82,37% de Cl.

Li: 0,1210 g. dieron 0,1509 g. $\text{SO}_4\text{Li}_2=15,74\%$ de Li.

0,1346 g. dieron 0,1698 g. $\text{SO}_4\text{Li}_2=15,92\%$ de Li (40).

ENSAYO NUM. 2.—La reacción del nitrato de sodio anhidro con cloruro de acetilo.

Se llevó a cabo empleando idéntico procedimiento al empleado en el nitrato de litio.

El filtrado da reacción negativa a la investigación de nitratos.

El sólido, una vez alcanza constancia de peso se analiza.

Experiencia II.—Tiempo de reacción: 10 horas. Temperatura: 9 horas a temperatura ambiente y una a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{Na}=2,9792$ g.

Análisis del sólido: 0,8764 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 9,10 ml. SCNK 0,11317 N=58,86% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 9,10 ml. SCNK 0,11317 N=58,86% de Cl.

Na: 0,0215 g. dieron 0,0261 g. $\text{SO}_4\text{Na}_2=39,32\%$ de Na.

0,0374 g. dieron 0,0460 g. $\text{SO}_4\text{Na}_2=39,82\%$ de Na.

ENSAYO NUM. 3.—**La reacción del nitrato de potasio anhidro con cloruro de acetilo.**

El procedimiento empleado es el mismo que en las anteriores experiencias.

El filtrado da reacción negativa a la investigación de nitratos.

El sólido, una vez alcanzado constancia de peso, se analiza.

Experiencia III.—Tiempo de reacción 12 horas. Temperatura: 10 horas a la del ambiente y 2 a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{K}=2,2797$ g.

Análisis del sólido: 0,5271 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 16,65 ml. SCNK 0,11317 N=40,40% de Cl.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 3,50 ml. SCNK 0,11317 N=40,54% de Cl.

25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 12,16 ml. SCNK 0,1137 N=41,21% de Cl.

K: 0,2230 g. dieron 0,2480 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=49,90\%$ K (40).

0,6180 g. dieron 0,6840 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=49,66\%$ de K.

0,6040 g. dieron 0,6690 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=49,70\%$ de K.

Experiencia IV.—Tiempo de reacción: 12 horas. Temperatura: ambiente y las dos últimas horas a la de reflujo:

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{K}=3,64090$ g.

Análisis del sólido $0,8875$ g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag $0,09963$ N — $11,70$ ml. SCNK $0,11223$ N= $47,05\%$ de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag $0,09963$ N — $11,70$ ml. SCNK $0,11223$ N= $47,05\%$ de Cl.

K: $0,1220$ g. dieron $0,1417$ g. $\text{SO}_4\text{K}_2=52,11\%$ de K.

$0,0954$ g. dieron $0,1112$ g. $\text{SO}_4\text{K}_2=51,83\%$ de K.

ENSAYO NUM. 4.—La reacción del nitrato amónico anhidro con cloruro de acetilo.

El nitrato amónico después de varios días en desecador, pulverizado, se trata con cloruro de acetilo análogamente a las experiencias anteriores. En la parte final de la reacción se calienta para favorecer la expulsión de los vapores pardos.

El sólido separado por filtración fuera del aire húmedo, se mantiene en desecador de cal sodada donde se controla su pérdida de peso, hasta lograr su constancia.

El filtrado no contiene nitratos.

Experiencia V.—Tiempo de reacción: 11 horas. Temperatura: 10 horas a la del ambiente y una a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3(\text{NH}_4)=2,5525$ g.

Análisis del sólido: $0,7389$ g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag $0,09989$ N — $10,10$ ml. SCNK $0,11317$ N= $64,97\%$ de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag $0,09989$ N — $10,10$ ml. SCNK $0,11317$ N= $64,97\%$ de Cl.

NH_4^+ : 25 ml. — 25 ml. NaOH $0,09530$ N — $9,80$ ml. SO_4H_2 $0,10612$ N= $32,62\%$ de NH_4 . (41).

25 ml. — 25 ml. NaOH 0,09530 N — 9,80 ml. SO_4H_2
0,10612 N = 32,62% de NH_4 .

ENSAYO NUM. 5.—Comparación de la velocidad de reacción del cloruro de acetilo con los distintos nitratos alcalinos anhidros.

Se han tratado cantidades equimoleculares de los nitratos alcalinos estudiados anteriormente, en las condiciones más análogas posible, con cloruro de acetilo, a fin de obtener datos para establecer un orden de velocidad de reacción relativo entre los mencionados nitratos. En todos los casos se ha agitado magnéticamente y no se ha calentado.

Experiencia VI.—2,2888 g. de nitrato de litio anhidro pulverizado, (0,0331 moles) se tratan con 25 ml. de cloruro de acetilo, desarrollándose como sigue:

Tiempo transcurrido	Observaciones
12 minutos	Ligero amarilleamiento
20 minutos	Ligero amarilleamiento
30 minutos	Ligero amarilleamiento
1 hora	Amarillo
1½ horas	Amarillo que se intensifica
2 horas	Amarillo que se intensifica
2½ horas	Amarillo que se intensifica
3 horas	Amarillo intenso, pero sin olor a NO_2 .
3½ horas	Amarillo intenso
39 horas	Solución roja

Experiencia VII.—2,8152 g. de nitrato de sodio anhidro, pulverizado, (0,0331 moles) se trata con 25 ml. de cloruro de acetilo, simultáneamente con la experiencia anterior. La reacción se desarrolla como sigue:

Tiempo transcurrido	Observaciones
12 minutos	Suspensión amarilla intensa
20 minutos	Naranja intenso. Vapores pardos sobre la superficie del líquido.
30 minutos	Naranja intenso
1 hora	Rojo naranja
2 horas	Mayor desprendimiento de vapores pardos.
2½ horas	Mayor desprendimiento de vapores pardos.
3 horas	Considerable desprendimiento gaseoso
3½ horas	Considerable desprendimiento gaseoso
39 horas	Rojo intenso

Experiencia VIII.—3.3464 g. de nitrato potásico, seco y molido, (0,0331 moles) se tratan con 25 ml. de cloruro de acetilo. Los datos siguientes resumen las observaciones realizadas:

Tiempo transcurrido	Observaciones
5 minutos	Amarillo
15 minutos	Amarillo naranja
20 minutos	Amarillo naranja, con vapores pardos sobre el líquido.
30 minutos	Se ven y se huelen los vapores de NO ₂
1 hora	Considerable desprendimiento gaseoso observable a lo largo de todo el refrigerante.

Experiencia IX.—Simultáneamente con la experiencia anterior se tratan 2,6496 g. (0,0331 moles) de nitrato amónico, seco y pulverizado, al igual que en los casos anteriores, en el aparato figura 1 con 25 ml. de cloruro de acetilo, con las siguientes características:

Tiempo transcurrido	Observaciones
5 minutos	Amarillo naranja
15 minutos	Fuerte desprendimiento de vapores pardos.
20 minutos	Mayor desprendimiento gaseoso.
30 minutos	Mayor desprendimiento gaseoso.

B. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINOTERREOS

ENSAYO NUM. 6.—La reacción del nitrato de estroncio anhidro con cloruro de acetilo.

El nitrato de estroncio bien pulverizado se coloca en un desecador de cloruro de calcio y se controla su pérdida de peso. Como sal eflorescente la pérdida de agua es rápida, llegándose a la sal anhidra.

El nitrato de estroncio anhidro se pone a reaccionar en el aparato de costumbre, fig. 1, con agitación magnética constante y calentando en baño de maría a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo. Después de 21 horas el desprendimiento gaseoso ha sido mínimo y la suspensión no cambia de aspecto, es decir, no se observa coloración.

Se filtra, se lava en primer lugar con varias porciones de cloroformo anhidro y luego, también varias veces, con éter etílico anhidro.

Experiencia X.—Tiempo de reacción: 21 horas. Temperatura: 2 primeras horas a temperatura ambiente y el resto a temperatura de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}=2,2600$ g.

Análisis del sólido: 0,3476 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N ? 9,90 ml. SCNK 0,09888 N=2,04% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 9,90 ml. SCNK 0,0988 N=2,04% de Cl.

NO₃⁻: 25 ml. — 10 ml. (SO₄)₂Fe(NH₄)₂ 0,19114 N — 9,00 ml. MnO₄K 0,10221 N=58,94% de nitrato (42).

25 ml. — 10 ml. (SO₄)₂Fe (NH₄)₂ 0,19114 N — 9,00 ml MnO₄K 0,10221 N=58,94% de nitrato.

Sr: 0,1146 g. dieron 0,0943 g. SO₄Sr=41,73% de Sr.

0,0943 g. dieron 0,0825 g. SO₄Sr=41,50% de Sr.

ENSAYO NUM. 7.—La reacción del nitrato de estroncio tetrahidrato con cloruro de acetilo.

Se cristaliza el tetrahidrato a partir de una solución de la sal comercial, se pulveriza e inmediatamente se trata con cloruro de acetilo, en el aparato de costumbre. Se agita magnéticamente.

Se filtra y se lava; da resultado negativo a la investigación de nitratos con brucina en medio sulfúrico tanto el sólido retenido en la placa como el filtrado hidrolizado; este último da también resultado negativo a la investigación de estroncio con dicromato potásico en medio hidroalcohólico.

El sólido blanco una vez lograda su constancia de peso en desecador, se procede a su análisis.

Experiencia XI.—Tiempo de reacción: 25 horas. Temperatura: 3 horas ambiente y el resto a reflujo.

Empleado: CICOCH₃=25 ml.; (NO₃)₂Sr.4H₂O=3,3533 g.

Análisis del sólido: 0,6664 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 50 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,09964 N — 8,35 ml. SCNK 0,09949 N=44,15% de Cl.

50 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,09964 N — 8,35 ml. SCNK 0,09940 N=44,15% de Cl.

Sr: 0,2660 g. dieron 0,3048 g. SO₄Sr=54,66% de Sr.

0,2017 g. dieron 0,2311 g. SO₄Sr=54,75% de Sr.

ENSAYO NUM. 8.—La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo.

El nitrato de bario anhidro como sal algo higroscópica, se coloca con anterioridad a la reacción en desecador de cloruro de

calcio varios días. Este nitrato bien seco y pulverizado, se coloca en el matraz, se pesa, se pone también dentro el núcleo de hierro para la agitación y se acopla rápidamente al refrigerante. Por la parte superior de éste se añade el CICOCH_3 y una vez colocada la pieza de cloruro de calcio, se comienza la agitación magnética.

Después de un largo intervalo de reacción parte del cual se realiza a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo, se procede a la filtración y lavado del sólido. A continuación se pasa el sólido a un desecador, hasta que alcanza constancia de peso. Lograda ésta, se procede a su análisis.

En el filtrado hidrolizado se investiga la presencia de iones bario y nitrato, con resultado negativo.

Experiencia XII.—Tiempo de reacción: 19 horas. Temperatura: las 9 primeras horas a la del ambiente y el resto a la de ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3) \text{Ba}=2,8576$ g.

Análisis del sólido: 0,5598 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 9,20 ml. SCNK 0,09949 N=5,14% de Cl.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 9,20 ml. SCNK 0,09949 N=5,14% de Cl.

NO_3^- : 25 ml. — 20 ml. $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ 0,1647 N — 21,30 ml. MnO_4K 0,10199 N=40,41% de nitrato.

25 ml. — 20 ml. $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ 0,1647 N — 21,30 ml. MnO_4K 0,10199 N=40,41% de nitrato.

Ba: 0,9000 g. dieron 0,8270 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=54,08\%$ de Ba.

0,1435 g. dieron 0,1313 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=54,85\%$ de Ba.

ENSAYO NUM. 9.—La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de ácido acético.

Después de la adición del cloruro de acetilo sobre el nitrato de bario anhidro se añaden 5 ml. de ácido acético glacial y

se agita magnéticamente. Se calienta en la última parte de la reacción, hasta que la suspensión aclara.

Se filtra y se lava. El filtrado hidrolizado da reacción negativa a la investigación de nitratos.

Una vez lograda su constancia de peso, se procede el análisis del sólido.

Experiencia XIII.—Tiempo de reacción: 3 horas. Temperatura: ambiente una hora; dos a la de ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}=1,9675$ g. — $\text{CH}_3\text{COCH}=5$ ml.

Análisis del sólido: 0,3026 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 20 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 17,85 ml. SCNK 0,09886 N=34,16% de Cl.

20 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 17,80 ml. SCNK 0,09886 N=34,89% de Cl.

Ba: 0,4430 g. dieron 0,4850 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=64,44\%$ de Ba.

0,5800 g. dieron 0,6300 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63,94\%$ de Ba.

0,3230 g. dieron 0,3490 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63,60\%$ de Ba.

ENSAYO NUM. 10.—La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de éter etílico.

Se pone el nitrato de bario seco en el matraz y se añade el cloruro de acetilo y seguido el éter etílico anhidro.

A las 12 horas se pasa a filtrar y lavar como en las experiencias anteriores.

Una vez lograda su constancia de peso se procede al análisis del sólido.

Experiencia XIV.—Tiempo de reacción: 12 horas. Temperatura: 4 horas a la del ambiente y el resto a reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}=2,9776$ g., $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5=3,6$ ml.

Análisis del sólido: 0,5377 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 8,50 ml. SCNK 0,11317 N=2,44% de Cl.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 8,50 ml. SCNK 0,11317 N=2,44% de Cl.

NO_3^- : 25 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1988 N — 8,00 ml. MnO_4K 0,10221 N=44,60% de nitrato.

25 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1988 N — 8,00 ml. MnO_4K 0,10221 N=44,60% de nitrato.

Ba: 0,5460 g. dieron 0,5010 g. SO_4Ba =54,84% de Ba.
0,5520 g. dieron 0,4940 g. SO_4Ba =54,08% de Ba.

ENSAYO NUM. 11. — La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de acetona.

El nitrato de bario seco se coloca en el matraz esmerilado y una vez acoplado al refrigerante se añade el ClCOCH_3 y la acetona, agitándose magnéticamente.

Después de 28 horas de agitación, se filtra. Se lava con cloroformo y éter anhidro, pasando el sólido a un desecador de cal sodada para eliminar el éter que lo impregna.

El filtrado al hidrolizarse, forma dos fases: La superior, líquido rojo movible, y la inferior, gotas oscuras y aceitosas. El líquido rojo da reacción negativa a la investigación del ión nitrato.

Asimismo el sólido da reacción negativa a la investigación de ión nitrato.

Experiencia XV.—Tiempo de reacción: 28 horas. Temperatura: 9 horas a la del ambiente y el resto a reflujo.

Empleando: ClCOCH_3 =25 ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ =3,1471 g.; CH_3COCH_3 =6,3 ml.

Análisis del sólido: 0,7530 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 18,00 ml. SCNK 0,09949 N=32,96% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 18,00 ml. SCNK 0,09949 N=32,96% de Cl.

Ba: 0,1053 g. dieron 0,1114 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=62,26$ Ba.
0,1553 g. dieron 0,1664 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63\%$ de Ba.

ENSAYO NUM. 12.—La reacción del nitrato de bario anhídrido con cloruro de acetilo en presencia de anhídrido acético.

Se trata en el aparato usual nitrato de bario que previamente estuvo en la estufa a 110° varias horas, con cloruro de acetilo y con 0,0861 moles de anhídrido acético, comenzando inmediatamente la agitación magnética.

Después de 27 horas se da por acabada la reacción, se filtra, se lava y se lleva el sólido a peso constante.

El filtrado no contiene ión nitrato ni ión bario; el sólido dá asimismo resultado negativo a la investigación de nitratos.

Experiencia XVI.—Tiempo de reacción: 27 horas. Temperatura: ambiente 12 horas; resto a la de refluxo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}=3,1584$ g. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}=8,10$ ml.

Análisis del sólido: 0,9068 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,60 ml. SCNK 0,11223 N=33,33% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,65 ml. SCNK 0,11223 N=33,10% de Cl.

Ba: 0,2108 g. dieron 0,2296 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=64,09\%$ de Ba
0,2110 g. dieron 0,2286 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63,76\%$ de Ba.

C. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS DE LOS SUBGRUPOS b DEL SISTEMA DE PERIODOS

ENSAYO NUM. 13.—La reacción del nitrato de plata anhídrido con cloruro de acetilo.

El nitrato de plata bien seco y pulverizado se pone en el matracito esmerilado y, una vez colocado en el interior el núcleo de hierro, se ajusta al refrigerante. Se añade el cloruro de acetilo y se comienza la agitación magnética.

Concluído el desprendimiento gaseoso, y aclarada la suspensión, se procede al filtrado. Teniendo en cuenta la descomposición fotoquímica del cloruro de plata se recubre el dispositivo de filtración con papel negro. Una vez lavado el sólido con cloroformo y éter se pasa en un pesasubstancias seco a un desecador de cal sodada, recubierto de papel negro, hasta que alcanza constancia de peso, momento en que se toman muestras para su análisis.

El filtrado hidrolizado da resultado negativo a la investigación de iones plata y nitrato.

Experiencia XVII.—Tiempo de reacción: 12 horas. Temperatura: de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{Ag}=2,9924$ g.

Análisis del sólido: 0,4392 g. se disuelven en 250 ml. de hidróxido amónico, en matraz aforado.

AgCl: 100 ml. se diluyen a 200 ml. y se calientan a ebullición; se añade entonces poco a poco ácido nítrico con lo que el cloruro de plata precipita. Se filtra y se seca al 125° fuera de la acción de la luz. Peso de $\text{ClAg}=0,1727$ g. lo que equivale a un 25,29% de Cl y un 73,93% de Ag.

50 ml. tratados como en el caso anterior, originan un precipitado que pesa 0,0870 g. que equivale a un 24,50% de Cl y un 74,54% de Ag.

ENSAYO NUM. 14.—La reacción del nitrato de cinc exahidratado con cloruro de acetilo.

El nitrato de cinc exahidratado se mantiene algún tiempo en desecador y entonces se pasa a su tratamiento con cloruro de acetilo. La reacción es muy violenta; probablemente la más violenta que se ha observado. El desprendimiento gaseoso es instantáneo, quedando finalmente una disolución sin trazas de sólido alguno, y que al calentarla desprende vapores pardos, aclarando considerablemente. El desprendimiento de calor es también muy elevado. Queda como producto de reacción una disolución amarilla.

La disolución contiene cinc, pero da resultado negativo a la investigación de nitratos con brucina.

Experiencia XVIII.—Tiempo de reacción $1\frac{1}{2}$ horas. Temperatura: ambiente, aunque el calor de la reacción provoca la ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}=2,1112$ g.

La disolución obtenida se destila a presión atmosférica obteniéndose un destilado incoloro y un residuo totalmente carbonizado.

Se repite la destilación al vacío, obteniéndose una primera fracción de cloruro de acetilo, y por encima de 90°C unas gotas que corresponden a ácido acético. Se llega a 210°C . sin obtener más destilado. El residuo está totalmente negro, como en el caso anterior.

Otra parte de la disolución se trata con un volumen igual de éter etílico anhidro, observándose en primer lugar un ligero enturbiamiento, para aclarar luego sin que se logre separación de sólido. Se trata de igual modo con cloroformo anhidro y benceno anhidro, con idéntico resultado.

Experiencia XIX.—Tiempo de reacción: 1 hora. Temperatura: ambiente, pero hirviendo de nuevo el líquido debido al calor de la reacción. En la última parte de la reacción se calienta ligeramente para lograr la total exclusión de los vapores pardos.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}=7,2983$ g.

La disolución obtenida en esta experiencia se coloca en el desecador de cal sodada en vacío, durante varios meses, sin lograr que se separe sólido alguno.

ENSAYO NUM. 15.—La reacción de nitrato de cadmio tetrahidratado con cloruro de acetilo.

El tetrahidrato del nitrato de cadmio se pulveriza en mortero de ágata, se pasa al matracito y se ajusta al refrigerante de reflujo; se añade el cloruro de acetilo por la parte superior, y se comienza la agitación magnética.

Se calienta en la última parte de la reacción para favorecer el desprendimiento de los vapores pardos; aclarada la suspensión, se filtra fuera del contacto del aire húmedo, se lava con cloroformo primero y luego con éter. El sólido blanco retenido en la placa se pasa a un pesasubstancias seco y éste a un desecador, hasta lograr constancia de peso.

La investigación del ión nitrato en el sólido con brucina en medio sulfúrico da resultado negativo.

A continuación se exponen los correspondientes datos numéricos.

Experiencia XX.—Tiempo de reacción: $5\frac{1}{2}$ horas. Temperatura: ambiente, excepto la hora final de la reacción.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{N}_3)_2\text{Cd}\cdot 4\text{H}_2\text{O}=2,8730$ g.

Análisis del sólido: 0,9165 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 15,00 ml. SCNK 0,09949 N=38,74% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 14,95 ml. SCNK 0,09949 N=38,84% de Cl.

Cd: 50 ml. dieron 0,2046 g. $\text{SO}_4\text{Cd}=58,81\%$ de Cd. 0,2642 g. dieron 0,2931 g. $\text{SO}_4\text{Cd}=59,82\%$ Cd.

ENSAYO NUM. 16.—La reacción del nitrato de cadmio anhidro con cloruro de acetilo.

Para preparar el nitrato de cadmio anhidro, se toman del tetrahidratado varios gramos y se mantienen en la estufa por encima de 110° durante varios días; se pulveriza y se pone directamente en el matraz de reacción que una vez pesado y con el núcleo de hierro dentro, se acopla al refrigerante de reflujo. Las operaciones de pulverizar, pesar y ajustar al matraz en el aparato se realizan lo más rápidamente posible.

Añadido al cloruro de acetilo por la parte alta del refrigerante se comienza la agitación magnética.

Cesando el desprendimiento de vapores pardos se procede a la filtración y lavado del sólido con cloroformo y éter,

ambos anhidros. El sólido en pesasubstancias seco se pasa a un desecador de cal sodada hasta que alcanza peso constante. Una vez en este punto, se toman de él muestras para su análisis.

Experiencia XXI.—Tiempo de reacción: $8\frac{1}{2}$ horas. Temperatura: $4\frac{1}{2}$ horas a temperatura ambiente y el resto a la de refluxo

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}=2,0036$ g.

Análisis del sólido: 0,3130 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 22,25 ml. SCNK 0,09876 N = 33,97% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 22,25 ml. SCNK 0,09876 N = 33,97% de Cl.

NO_3^- : 50 ml. — 25 ml. SO_4Fe ,17134 N — 14,50 ml. MnO_4K 0,10139 N = 4,14% de ión nitrato.

50 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,17134 N — 15,62 ml. MnO_4K 0,10199 N = 3,96% de nitrato.

Cd: 0,3400 g. dieron 0,3580 g. de $\text{SO}_4\text{Cd}=56,77\%$ de Cd. 0,6000 g. dieron 0,6380 g. $\text{SO}_4\text{Cd}=57,33\%$ de Cd.

Experiencia XXII.—Se realiza igual a la anterior, pero de más larga duración a fin de observar si se logra así un intercambio total de aniones.

El sólido retenido en la placa de filtración, da resultado negativo a la investigación de nitratos.

Tiempo de reacción: 45 horas. Temperatura: a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}=3,1579$ g.

Análisis del sólido: 1,1634 g. se disuelven en agua destilada enrasándose a 500 ml. La disolución es turbia, y quedan flotando residuos de materia orgánica, que no desaparece por adición de ácido nítrico.

Cl: 50 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 11,70 ml. SCNK 0,11223 N = 25,90% Cl.

50 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 11,70 ml. SCNK 0,11223 N=25,90% Cl.

Cd: 0,2007 g. dieron 0,1987 g. SO_4Cd =53,38% de Cd, 0,1322 g. dieron 0,1320 g. SO_4Cd =53,84% de Cd.

ENSAYO NUM. 17.—La reacción del nitrato mercurioso dihidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se produce con violencia al añadir el cloruro de acetilo sobre el nitrato molido. Se calienta al final de la reacción, lográndose así el aclaramiento del líquido de la reacción. Se filtra, y se lava con cloroformo y éter anhidro, observándose que el éter disuelve algo del sólido blanco, lo que hace suponer sea éste cloruro mercurioso, ya que el mercurioso es insoluble en éter etílico. Una vez lograda la constancia de peso del sólido en desecador, se procede a su análisis.

El sólido se comporta como sal mercuriosa en sus reacciones frente a soluciones de sosa e hidróxido amónico.

El filtrado hidrolizado da resultado positivo a la investigación de ión mercurioso con soluciones de hidróxido sódico, hidróxido amónico y ioduro potásico.

Tanto el sólido como el filtrado hidrolizado no presentan el ión nitrato.

A continuación van los correspondientes datos.

Experiencia XXIII.—Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura: ambiente, excepto en los 15 minutos finales en que se calentó para favorecer la expulsión de los vapores pardos.

Empleado: ClCOCH_3 =25 ml; $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 2,4763 g.

Análisis del sólido:

Cl: 0,2492 g. dieron 0,2482 g. de ClAg =24,64% de Cl (43) 0,2789 g. dieron 0,2751 g. de ClAg =24,87% de Cl.

Hg: 0,1934 g. dieron 0,1649 g. de SHg =73,52% de Hg (44) 0,2289 g. dieron 0,1961 g. de SHg =73,87% de Hg.

Experiencia XXIV.—Se repite la experiencia anterior.

Tiempo de reacción: 3 horas. Temperatura: ambiente, excepto la hora final.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=3,2461$ g.

Análisis del sólido:

Cl: 0,0938 g. dieron 0,0918 g. $\text{ClAg}=24,21\%$ de Cl.

0,1002 g. dieron 0,0996 g. de $\text{ClAg}=24,59\%$ de Cl.

Hg: 0,1384 g. dieron 0,1163 g. $\text{SHg}=72,45\%$ de Hg.

0,1793 g. dieron 0,1516 de $\text{SHg}=72,89\%$ de Hg.

ENSAYO NUM. 18.—La reacción del nitrato mercúrico hemihidratado con cloruro de acetilo.

Ensayo análogo al anterior; se lava con éter y cloroformo anhidros y una vez el sólido deja de perder peso, se analiza.

La investigación cualitativa en el sólido da resultado positivo para los iones cloruro y mercurio y negativo para nitrato. En el filtrado hidrolizado el resultado del análisis cualitativo es idéntico.

Experiencia XXV.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura: ambiente, y las tres últimas horas a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}=3,0407$ g.

Análisis del sólido:

Cl: 0,5628 g. dieron 0,5828 g. $\text{ClAg}=25,62\%$ de Cl.

0,2175 g. dieron 0,2267 g. de $\text{ClAg}=25,78\%$ de Cl.

Hg: 0,1089 g. dieron 0,0933 g. $\text{SHg}=73,88\%$ de Hg.

0,2403 g. dieron 0,2055 g. de $\text{SHg}=73,74\%$ de Hg.

ENSAYO NUM. 19.—La reacción del nitrato de plomo con cloruro de acetilo.

El nitrato de plomo se pulveriza y se mantiene en desecador varias horas. Se introduce en el matraz de reacción junto con un núcleo de hierro y acoplado al refrigerante se da comienzo a la reacción por adición de cloruro de acetilo.

Se calienta y una vez aclara la suspensión, se filtra, se lava y se mantiene el sólido en desecador hasta peso constante.

El filtrado hidrolizado da reacción negativa a la investigación de nitratos (asimismo el sólido) y de plomo (II).

Experiencia XXVI.—Tiempo de reacción: 9 horas. Temperatura: de reflujo, excepto la hora primera.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}=3.4419$ g.

Análisis del sólido: 1,1615 g. de muestra se añaden sobre una disolución caliente de CO_3Na_2 , se deja digerir un rato y se filtra a un matraz aforado donde filtrado y líquidos del lavado se enrasan a 500 ml. (sol. A). El precipitado se disuelve en ácido nítrico diluido y se enrasa a 250 ml. (sol. B).

Cl: 50 ml. de sol. A — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 16,96 ml. SCNK 0,09949 N=24,56% de Cl.

50 ml. de sol. A — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 16,95 ml. SCNK 0,09949 N=24,56% de Cl.

Pb: 50 ml. de sol. B se tratan con 50 ml. de solución 0,2N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y se filtra enrasándose el filtrado a 500 ml. (sol. C).

100 ml. sol. C, — 50 ml. SO_4Fe 0,09700 N — 16,72 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,2 N=73,44% de Pb (45).

100 ml. sol. C — 50 ml. SO_4Fe 0,09700 N — 16,75 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,2 N=73,33% de Pb.

D. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS DE CATIONES DE TRANSICION

ENSAYO NUM. 20.—La reacción del nitrato de manganeso exahidratado con cloruro de acetilo.

El exahidrato correspondiente pulverizado se trata como en casos anteriores con cloruro de acetilo, se filtra fuera del contacto con aire húmedo, se lava con cloroformo y éter anhidros, y el sólido crema-rosa se mantiene en desecador hasta que alcanza constancia de peso.

El sólido da resultado positivo a la investigación de cloruros y manganeso (II) y negativo a la de nitratos. Los mismos resultados se obtienen en el filtrado hidrolizado.

Experiencia XXVII.—Tiempo de reacción: 2 horas, 15 minutos. Temperatura: ambiente, calentándose la hora final.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2 \text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}=4,2451$ g.

Análisis del sólido: 0,8228 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada con olor a ácido acético. Por adición de ácido nítrico la solución aclara totalmente.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,10 ml. SCNK 0,10258 N=49,83% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,11 ml. SCNK 0,10258 N=49,83% de Cl.

Mn: 25 ml. — 20 ml. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 0,09768 N — 7,75 ml. MnO_4K 0,10853 N=38,02% de Mn (método Hampe-Ukena) (46).

25 ml. — 20 ml. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 0,09768 N — 7,74 ml. MnO_4K 0,10853 N=38,02% de Mn.

CH_3COOH : 1,2121 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

25 ml. — 40 ml. NaO 0,09547 N — 17,20 ml. SO_4H_2 0,1121 N=10,54% de CH_3COOH .

25 ml. — 40 ml. NaOH 0,09547 N — 17,20 ml. SO_4H_2 0,1121 N=10,54% de CH_3COOH .

ENSAYO NUM. 21.—La reacción del nitrato de cobalto exahidratado con cloruro de acetilo.

El sólido azul que se obtiene, así como el filtrado hidrolizado, dan reacción negativa a la investigación del ión nitrato y positiva a la de los iones cloruro y cobalto (II).

He aquí los datos de la experiencia.

Experiencia XXVIII.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura: ambiente, excepto las dos últimas horas que se realizan a reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2 \text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}=4,770$ g.

Análisis del sólido: 1,3538 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 250 ml.

Cl: 25 ml. dieron 0,2800 g. $\text{ClAg}=51,20\%$ de Cl.

25 ml. dieron 0,2797 g. $\text{ClAg}=51,20\%$ de Cl.

Co: 25 ml. consumen 9,70 ml. EDTA 0,1 M=42,27% de Co.
25 ml. consumen 9,70 ml. EDTA 0,1 M=42,27% de Co (47)

ENSAYO NUM. 22.—La reacción del nitrato de níquel exahidratado con cloruro de acetilo.

La sal de níquel se trata en el aparato fig. 1, con cloruro de acetilo, se agita, se calienta y se filtra. Se lava con cloroformo y éter anhidro y se pasa corriente de aire seco. El sólido se mantiene en desecador hasta que alcanza constancia de peso, logro lo cual se analiza.

El filtrado hidrolizado y el sólido crema, dan resultado positivo a la investigación de cloruro y níquel (II)); y negativo a la de nitratos.

Experiencia XXIX.—Tiempo de reacción: 9 horas. Temperatura: 7 horas a temperatura ambiente: 2 horas a la de ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}=3,9750$ g.

Análisis del sólido: 1,1138 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 250 ml.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,56 ml. SCNK 0,11223 N=47,71% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,56 ml. SCNK 0,11223 N=47,71% de Cl.

Ni: 25 ml. dieron 0,2134 g. dimetilglioximato=38,17% Ni.

25 ml. dieron 0,2136 g. dimetilglioximato=38,17% Ni (48).

CH_3COOH : 20 ml. — 25 ml. NaOH 0,09547 N — 7,80 ml. SO_4H_2 0,11934 N=17,91% de CH_3COOH .

20 ml. — 25 ml. NaOH 0,09547 N — 7,80 ml. SO_4H_2 0,11934 N=17,91% de CH_3COOH .

Experiencia XXX.—Una parte del sólido obtenido en la experiencia anterior se mantiene en desecador 16 meses y se analiza de nuevo.

0,6907 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 14,93 ml. SCNK 0,10258 N=49,72% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 15,00 ml. SCNK 0,10258 N=49,35% de Cl.

Ni: 25 ml. dieron 0,1360 g. dimetilgloximato=39,99% Ni

25 ml. dieron 0,1384 g. dimetilgloximato=40,68% Ni.

E. REACCIONES DE NITRATOS DE CATIONES TRIVALENTES

ENSAYO NUM. 23.—La reacción del nitrato de aluminio hidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se realiza como en experiencias anteriores.

La investigación de nitratos en el sólido da resultado negativo; el filtrado hidrolizado tampoco contiene nitratos pero sí Al^{3+} .

Experiencia XXXI.—Tiempo de reacción: 16 horas. Temperatura: la del ambiente.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_2)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}=6,8935$ g.

Análisis del sólido: 0,8063 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa en matraz aforado de 250 ml.

Cl: 25 ml. —20 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,80 ml. SCNK 0,11223 N=14,58% de Cl.

25 ml. 20 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,80 ml. SCNK 0,11223 N=14,58% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,1777 g. oxinato=12,94% de Al (49).

25 ml. dieron 0,1693 g. oxinato=12,33% de Al.

Otra parte de sólido se disuelve en metanol para realizar en este disolvente la valoración potenciométrica del acetato, siguiendo el método descrito por R. B. Rashbrook en (50) frente a disoluciones en metanol de sosa y perclórico valorados.

1,4242 g. se disuelven en 250 ml. de metanol dando una solución verdosa débil. En esta solución vuelve a determinarse aluminio, previa hidrólisis de la alicuota correspondiente.

Al: 25 ml. — dieron 0,3034 g. oxinato=12,51% de Al.

25 ml. dieron 0,3067 g. oxinato=12,64% de Al.

CH₃COOH: Se prepara una solución 0,1 N de perclórico en metanol como señala (50) y se valora frente a una solución valorada de NaOH en metanol 0,1 N.

Se realiza una contrastación de estos reactivos frente a una disolución de acetato sódico aproximadamente 0,1 N, obteniéndose resultados correctos.

Las potenciometrías se realizan con un peachimetro Beckman modelo G.

10 ml. a los que se añadieron 10 ml. de solución 0,0907 N de NaOH en metanol, gastan 8,00 ml. de solución 0,09026 N de ClO₄H en metanol, que equivalen a un 19,46% de ácido acético. En el punto final de la valoración el Al(OH)₃ se ha redissuelto, por lo que no se considera que al aluminio haya consumido sosa en su precipitación. La tabla 29 y fig. 13 recogen los datos y la representación de la valoración.

Repetida la valoración (tabla 30 y gráfica 14) se obtiene la repetición del resultado.

Valoración directa: 10 ml. gastan 2,05 ml. de solución 0,0907 N de NaOH en metanol que equivale a un 19,58% de ácido acético (tabla 31 y gráfica 15).

10 ml. gastan 2,00 ml. de solución 0,0907 N de NaOH que equivalen a un 19,11% de CH₃COOH (tabla 32 y fig. 16).

Experiencia XXXII.—Tiempo de reacción: 34 horas. Temperatura: 14 horas a temperatura ambiente y el resto a la de reflujo.

Empleado: ClCOCH₃=25 ml.; (NO₃)₃Al.9H₂O=6,5126 g.

Análisis del sólido: 1,7563 g. se disuelven en metanol y se enrasa a 250 ml. en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,1 N — 17,10 ml. SCNK 0,10258 N=15,07% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,1 N — 17,10 ml. SCNK 0,10258 N=15,07% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,3711 g. oxinato=12,39% de Al.

25 ml. dieron 0,3701 g. oxinato=12,39% de Al.

CH₃COOH: Valoración directa: 10 ml. gastan 3,03 ml. de NaOH 0,0907 N en metanol que equivalen a un 23,63% de CH₃COOH (tabla 34 y fig. 18).

Valoración por retroceso: 10 ml. a los que se añadieron 10 ml. de solución 0,0907 N de NaOH en metanol, gastan 6,90 ml. de ClO₄H 0,09026 N que equivalen a un 24,27% de ácido acético (tabla 35 y fig. 19).

TABLA 29

ml de ClO ₄ H añadidos	milivolt.	ml. de ClO ₄ H añadidos	milivolt.
1,00	—135	7,00	77
1,50	—144	7,50	104
2,00	—140	7,75	133
2,50	—135	8,00	255
3,00	—122	8,10	311
3,50	— 75	8,20	327
3,60	— 65	8,30	340
3,70	— 60	8,40	347
3,80	— 55	8,50	354
4,00	— 35	9,00	372
4,20	— 32	9,50	384
4,40	— 23	10,00	389
4,60	— 13	10,50	395
4,80	000	11,00	397
5,00	+ 8	11,50	400
5,20	18	12,00	404
5,50	28	12,50	406
6,00	45	13,50	410
6,50	60	14,50	415

TABLA 30

ml. de ClO_2H añadidos	milivolt.	ml. de ClO_2H añadidos	milivolt.
0,00	—189	7,60	100
0,50	—165	7,80	131
1,00	—151	7,90	160
1,50	—146	8,00	260
2,00	—143	8,10	307
2,50	—140	8,20	321
3,00	—136	9,30	329
3,50	—132	8,50	348
4,00	—125	8,75	361
4,50	—110	9,00	367
5,00	— 60	9,25	372
5,50	— 25	9,50	376
6,00	+ 13	10,00	384
6,25	24	10,50	390
6,50	37	11,00	393
6,75	50	11,50	395
7,00	64	12,00	390
7,20	75	13,00	400
7,40	85	14,00	405

TABLA 31

ml. de NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt.
0,00	325	2,75	—110
0,25	305	3,00	—120
0,50	282	3,25	—136
0,75	260	3,75	—136
1,25	240	4,00	—136
1,50	233	4,50	—152
1,75	230	5,00	—147
2,00	154	5,50	—157
2,10	25	6,00	—159
2,20	— 31	7,00	—167
2,30	— 65	8,00	—176
2,40	— 77	9,00	—187
2,50	— 92	10,00	—193

TABLA 32

ml. de NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt.
0,00	310	2,20	— 23
0,25	293	2,30	— 44
0,50	273	2,40	— 63
0,75	253	2,50	— 75
1,00	253	2,65	— 89
1,50	247	2,75	— 95
1,75	250	3,00	—112
1,80	240	3,25	—122
1,90	212	3,50	—127
2,00	145	3,75	—132
2,05	46	4,00	—134
2,10	10	4,50	—144
2,15	— 7	5,00	—149

TABLA 33

ml. de NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt
0,00	320	3,20	45
0,25	313	3,30	12
0,57	395	3,45	— 36
0,75	286	3,62	— 56
1,00	275	3,80	— 73
1,25	269	4,00	— 91
1,50	253	4,50	—117
1,75	249	5,00	—131
2,00	246	5,55	—149
2,25	238	6,00	—150
2,50	223	6,50	—151
2,75	216	7,50	—166
3,03	123	8,50	—167
3,10	78		

TABLA 34

ml. del NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt.
0,00	326	3,35	— 13
0,50	288	3,45	— 25
1,00	273	3,70	— 60
1,50	244	4,00	—105
2,00	240	4,50	—127
2,50	226	5,50	—140
2,75	220		
2,85	200		
2,95	166		
3,05	94		
3,15	40		
3,25	14		

TABLA 35

ml. de ClO ₄ H	milivolt.	ml. de ClO ₄ H	milivolt.
0,00	—180	6,03	— 25
0,50	—166	6,50	+ 11
1,00	—150	6,60	16
1,50	—140	6,70	34
2,00	—135	6,80	65
2,50	—133	6,90	149
2,70	—132	7,00	206
2,85	—129	7,10	246
3,00	—128	7,20	263
3,10	—127	7,35	289
3,20	—127	7,53	305
3,30	—126	7,75	326
3,40	—124	8,00	335
3,50	—124	8,25	346
4,00	—117	8,50	353
4,50	—105	9,00	365
5,05	— 91	9,50	375
5,50	— 62	10,00	378

Experiencia XXXIII.—Tiempo de reacción: 8 horas. Temperatura: se calienta únicamente a temperatura de reflujo las dos últimas horas.

Empleado: CICOCH₃=50 ml.; (NO₃)₃Al.9H₂O=11.5257 g.

Análisis del sólido: 1,5386 g. de sólido se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado. La disolución tiene carácter ácido.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,1 N. — 17,95 ml. SCNK 0,1258 N. = 15,18% de Cl.

25 ml. — 25 ml. de NO₃Ag 0,1 N. — 17,95 ml. SCNK 0,1258 N. = 15,18% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,3340 g. oxinato = 12,75% de Al.

Valoraciones de acidez en medio acuoso.

20 ml. gastan 22,95 ml. de solución 0,08129 N de NaOH que equivalen a un 6,19% de CH_3COOH . Repetido, da igual resultado.

Valoraciones por retroceso.

25 ml. a los que se añadieron 50 ml. de NaOH 0,08129 N gastan 17,20 ml. SO_4H_2 0,11934 N. La repetición de la valoración reproduce el resultado anterior.

Los porcentajes que se deducen de las anteriores valoraciones no pueden admitirse, puesto que en los puntos finales la redisolución del Al precipitado no ha sido cuantitativa. Por ello, se admiten únicamente los resultados obtenidos en las experiencias XXXI y XXXII.

Experiencia XXXIV.—Tiempo de reacción: 106 horas. Temperatura: 12 horas a temperatura de reflujo y el resto a temperatura ambiente.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{HO}=6,6740$ g.

Análisis del sólido: 1,5773 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 01 N. — 11,80 ml. SCNK 0,1132 N. = 14,92% de Cl.

25 ml. — 20 ml. de NO_3Ag 0,1 N. — 11,80 ml. SCNK 0,1132 N. = 14,92% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,3425 g. oxinato = 12,75% de Al.

25 ml. dieron 0,3510 g. de oxinato = 13,07% de Al.

Experiencia XXXV.—Tiempo de reacción: media hora. Temperatura: de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}=3,6892$ g.

Análisis del sólido: 0,9980 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 50 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N. — 5,15 ml. SCNK 0,11321 N. = 34,05% de Cl.

50 ml. — 25 ml. de NO_3Ag 0,1 N — 5,15 ml. SCNK 0,11321 N. = 34,05% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,2000 g. oxinato = 11,77% de Al.

25 ml. dieron 0,2012 g. de oxinato = 11,84% de Al.

ENSAYO NUM. 24.—La reacción del nitrato de lantano exahidratado con cloruro de acetilo.

Se emplea nitrato de lantano Fluka puriss. p. a. (99,9%) que se pulveriza y se coloca, junto con un núcleo de hierro, en el matraz de reacción, y éste se acopla al refrigerante.

La reacción se desarrolla como es normal en estas reacciones. Se filtra, se lava y se mantiene en un desecador hasta peso constante.

El filtrado da positivo a la investigación del ión lantano (III) (51) y negativo a la de nitrato; iguales resultados se obtienen en las identificaciones realizadas en el sólido blanco retenido en la placa.

Experiencia XXXVI.—Tiempo de reacción: 8 horas. Temperatura: 5 a la del ambiente y el resto a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 5,9580$ g.

Análisis del sólido: 1,2700 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, que se aclara por adición de unas gotas de ácido nítrico.

Cl: 20 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N. — 16,90 ml. SCNK 0,11167 N = 21,39 % de Cl.

20 ml. — 25 ml. de NO_3Ag 0,1 N. — 16,84 ml. SCNK 0,11167 N = 21,65% de Cl.

50 ml. — 25 ml. de NO_3Ag 0,1 N. — 8,60 ml. SCNK 0,11167 N = 21,49% de Cl.

La: 50 ml. dieron 0,1270 g. $\text{La}_2\text{O}_3=43,63\%$ de La.

50 ml. dieron 0,1278 g. $\text{La}_2\text{O}_3=42,90\%$ de La.

Experiencia XXXVII.—Tiempo de reacción: 90 horas. Temperatura: 70 horas a temperatura ambiente y el resto a la de reflujo.

Empleado: CICOCH_3 25 ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O}=5,2727$ g.

Análisis del sólido: 1,4390 g. se disuelven en agua acidulada con nítrico y se enrasa a 250 ml.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,55 ml. SCNK 0,11321 N=29,38% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,55 ml. SCNK 0,11321 N=29,38% de Cl.

La: 50 ml. dieron 0,1670 g. La_2O_3 =49,79% de La.

40 ml. dieron 0,1324 g. La_2O_3 =49,03% de La.

Se disuelve nueva muestra para repetir las anteriores de terminaciones. 1,6150 g. se disuelven en agua destilada, se adiciona nítrico y se enrasan a 250 ml.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N=10,15 ml. SCNK 0,11321 N=29,66% de Cl.

La: 25 ml. dieron 0,0945 g. La_2O_3 =50,37% de La.

25 ml. dieron 0,0938 g. La_2O_3 =49,53% de La.

Determinación de carbono e hidrógeno: En muestra aparte se hicieron las siguientes determinaciones:

1) carbono=6,67% Hidrógeno=2,40%

2) carbono=6,70% Hidrógeno=2,35%

que expresados en ácido acético y ión acetato respectivamente son 16,70% y 16,42%.

ENSAYO NUM. 25.—La reacción del nitrato de galio octohidratado con cloruro de acetilo.

Se emplea nitrato de galio octohidratado, calidad Fluka puriss. b (99,99%) que se coloca en el matraz de reacción; se adiciona el cloruro de acetilo, produciéndose reacción inmediata y violenta con gran desprendimiento de gases pardo-rojizos y acusada tonalidad térmica positiva. Se produce así una disolución roja, transparente, de la que no se puede separar ningún precipitado.

He aquí los datos numéricos:

Experiencia XXXVIII.—Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura: ambiente.

Empleado: ClCOCH_3 =25 ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Ga}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ =0,8689 g.

ENSAYO NUM. 26.—La reacción del nitrato de bismuto pentahidratado con cloruro de acetilo.

Se trata el nitrato molido con cloruro de acetilo, produciéndose una reacción inmediata y violenta, dando una disolución oscura, con desprendimiento de vapores pardos y tonalidad térmica positiva. La disolución aclara ligeramente al calentar.

Se trata la disolución obtenida con éter y cloroformo anhidros sin obtenerse sólido alguno.

La disolución contiene bismuto, pero no el ión nitrato.

Experiencia XXXIX.—Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura: a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}\cdot 5\text{H}_2\text{O}=4,9990$ g.

ENSAYO NUM. 27.—La reacción del nitrato de hierro (III) con nueve moléculas de agua con cloruro de acetilo.

El nitrato de hierro hidratado se pulveriza y se coloca en el matraz de reacción. La reacción es instantánea con gran desprendimiento gaseoso y de calor. Se calienta hasta lograr el aclaramiento de la disolución.

Se añade a la disolución más nitrato férrico hidratado, que reacciona también violentamente pero sin lograrse la formación de precipitado alguno.

Otra parte, se trata con distintos disolventes como éter, cloroformo y tetracloruro de carbono, sin obtenerse resultado alguno.

A otra muestra se añade nitrato de cinc exahidratado sin que se forme fase sólida.

Experiencia XL.—Tiempo de reacción: 30 minutos. Temperatura: ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}\cdot 9\text{H}_2\text{O}=4,204$ g.

F. DESOLVATACION DE LOS CLORUROS OBTENIDOS EN LAS REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO

ENSAYO NUM. 28.—Desolvatación de los cloruros solvados de magnesio, calcio, cobalto, níquel y cadmio.

La desolvatación de los productos tratados se lleva a cabo por calentamiento en corriente de aire o de CO_2 secos, en el aparato representado en la figura 6 y los resultados obtenidos se reseñan a continuación.

Experiencia XLI.—Esta experiencia tiene lugar empleando un sólido preparado según (3) de composición $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 4,04\text{AcH}$. La temperatura se mantuvo cerca de tres horas a 120°C y unos minutos a 200°C .

Análisis del sólido: 0,2731 g. se disuelven en agua destilada sin turbidez y se enrasan a 250 ml.

Cl: 25 ml — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 12,95 ml. SCNK 0,1103 N=74,24% de Cl.

Mg: 25 ml. dieron 0,0995 g. oxinato=25,42% de Mg (49).

Experiencia XLII.—Se emplea Cl_2Ca . 1,07 CH_3COCH preparado según (3). La temperatura máxima adquirida ha sido 210°C . permaneciendo una y media horas dentro del horno, en atmósfera de CO_2 seco. El sólido obtenido es blanco sucio.

Análisis del sólido: 0,2037 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, sin turbidez.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 14,50 ml. SCNK 0,1093 N=63,76% de Cl.

Ca: 0,0570 g. dieron 0,0699 g. SO_4Ca =36,10% de Ca.

Experiencia XLIII.—El sólido tratado en esta experiencia de composición $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 0,125 \text{CH}_3\text{COOH}$, obtenido análogamente al de la experiencia XXVIII, se mantiene a 180°C dos horas en corriente de aire seco.

Análisis del sólido: 0,6550 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. dieron 0,1435 g. $\text{ClAg} = 54,19\%$ de Cl.

Co: 25 ml. dieron 0,0781 g. $\text{SO}_4\text{Co} = 45,33\%$ de Co (52).

Experiencia XLIV.—Según la exp. XXIX se obtiene un sólido de composición $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 0,30 \text{CH}_3\text{COOH}$, que se trata a 180°C en corriente de aire seco durante dos horas. El sólido obtenido es de color amarillo de azufre.

Análisis del sólido: 0,6499 g. se disuelven en 25 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 9,75 ml. SCNK 0,1037 N = $53,80\%$ de Cl.

Ni: 50 ml. dieron 0,2844 g. de dimetilglioximato = $44,45\%$ de Ni.

Experiencia XLV.— $\text{Cl}_2\text{Cd} \cdot 0,64 \text{CH}_3\text{COOH}$ obtenidos siguiendo el curso de la reacción de la exp. XX se trata a 230°C durante dos horas en corriente de CO_2 seco, en el horno, fig. 6.

Análisis del sólido: 0,5754 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. 77 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 12,60 ml. SCNK 0,1093 N = $38,39\%$ de Cl.

Cd: 50 ml. dieron 0,1303 g. $\text{SO}_4\text{Cd} = 61,03\%$ Cd.

G. MECANISMO DE LAS REACCIONES

ENSAYO NUM. 29.—Investigación del dióxido de nitrógeno y del oxígeno como productos primarios de la reacción.

El aparato diseñado en la figura 3 consiste en un recipiente esmerilado (A) como depósito de la nieve carbónica que al sublimar produce el paso de una corriente de CO_2 con que se obtiene en el matraz de tres bocas (B) una atmósfera inerte. Mediante la llave de doble vía (C) puede dirigirse la corriente de CO_2 a la atmósfera, previo cierre con ácido sulfúrico, o bien a la bureta de gases (D) llena de una disolución de KOH al 40% capaz de absorber todos los vapores ácidos. El embudo de decantar

ción (E) permite la adición de cloruro de acetilo una vez asegurada la ausencia de oxígeno en el interior del aparato.

Experiencia XLVI.—Se pasa CO_2 durante dos horas (fig. 3) sobre 5,7902 g. de NO_3K , molido y seco, consiguiéndose al final de este período a absorción total cuando el gas se dirige a la bureta de gases; se añaden entonces 20 ml. de cloruro de acetilo sobre el NO_3K por medio del embudo E. Se presenta un amarilleamiento progresivo en el sólido, que a los 10 minutos, se ha extendido al líquido; el enrojecimiento se produce con lentitud dada la ausencia de agitación y el burbujeo de vapores pardos se produce asimismo con retraso respecto a la reacción en el aparato (fig. 1) con agitación magnética. La aparición de color rojo pardo es, pues, evidente, aún en ausencia de oxígeno atmosférico.

Experiencia XLVII.—Se repite la experiencia anterior con la intención de recoger y medir en la bureta de gases el posible oxígeno producido. Después de 50 minutos de paso de CO_2 la corriente burbujea 5 minutos en la disolución de KOH donde desaparece sin dejar volumen residual (seguridad de ausencia de aire); se añaden entonces 20 ml. de cloruro de acetilo sobre 4,8430 g. de nitrato amónico molido y seco. El desprendimiento de vapores pardos es evidente; sin embargo todos los gases de reacción se disuelven perfectamente en la solución de KOH sin dejar ningún volumen de gas residual.

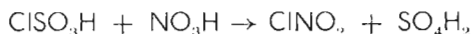
Experiencia XLVIII.—A 4,8235 g. de nitrato de plomo, molido y seco, se añaden 20 ml. de cloruro de acetilo, una vez asegurada la atmósfera inerte de CO_2 . Después de media hora de reacción con fuerte desprendimiento gaseoso, el volumen de gas no absorbido es del orden de 1 cc. (siendo el oxígeno teórico del orden de 160 cc.) y que también poco a poco es absorbido por la disolución alcalina. La producción de vapores pardos es clara, así como la ausencia de gases no absorbibles en disolución de KOH .

Experiencia XLIX.—Se tratan 4,7768 g. de nitrato de plata, molido y seco, análogamente a lo descrito en las experiencias an-

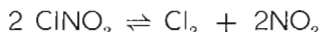
teriores. Se repite la ausencia de oxígeno en los gases de reacción, y la presencia de vapores pardo-rojos.

ENSAYO NUM. 30.—La reacción del cloruro de nitrilo con cloruro de acetilo.

Experiencia L.—Para la preparación del cloruro de nitrilo se siguió el método descrito por G. Brauer (53) mediante la acción del ácido clorosulfónico sobre ácido nítrico fumante.



En el matraz A (fig. 4) se colocan 9 ml. de ácido nítrico de densidad 1,49 (94%), a los que se añaden poco a poco y con fuerte agitación 13 ml. de ácido clorosulfónico mediante el embudo de llave B. La reacción se produce y el cloruro de nitrilo gas (punto de ebullición -15°C)— se hace burbujear en el matraz C; el cloruro de acetilo se colorea de amarillo tenue, algo después de las primeras burbujas, que lentamente se intensifica llegando al mismo color rojo intenso de las soluciones resultantes en las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo. Se continúa pasando el cloruro de nitrilo por cloruro de acetilo pero la descomposición del primero según:



hace que el aparato se coloree de pardo, no sólo en la atmósfera del matraz C sino también en el tubo que une éste con el matraz de reacción, A, incluido el frasco lavador con ácido sulfúrico D.

En los gases que se desprenden por el extremo E se investigan:

a) Cloro con fluorescencia y bromuro potásico (25): positivo. b) Dióxido de nitrógeno, mediante borboteo en agua destilada e identificación del ión nitrato con brucina y difenilamina en medio sulfúrico: positivo (38). c) Cloruro de hidrógeno por los humos blancos en presencia de solución de amoníaco o por precipitación del cloruro de plata, una vez disuelto en agua destilada, ésta última identificación es común al cloro.

La disolución de cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo decolora una disolución de iodo en cloruro de acetilo, que pasa de violeta a amarillo claro; añadida esta disolución sobre una acuosa de ioduro potásico, produce una coloración intensa por liberación de iodo, que se intensifica aún más al añadir iodato sódico, que libera más iodo.

Calentada la disolución de cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo en un aparato (fig. 1) se decolora con desprendimiento de vapores pardos; pero sin perder un tinte amarillo ténue, a pesar de prolongar el calentamiento 25 horas a 51°.

ENSAYO NUM. 31.—Identificación de cloro y dióxido de nitrógeno como gases desprendidos en las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo.

Experiencia LI.—Se trata una pequeña cantidad de nitrato de plata, seco, con 5 ml. de cloruro de acetilo en el aparato (figura 5).

En los gases desprendidos se investiga:

a) Cloro: Con fluoresceína y bromuro potásico: Positivo. Pasado el gas por KOH precipita en $ClAg$ al añadir nitrato de plata (común con cloruro de hidrógeno).

b) Dióxido de nitrógeno.

Con brucina en medio sulfúrico: Positivo.

Con difenilamina en medio sulfúrico: Positivo.

Con sulfato ferroso y ácido sulfúrico: Positivo.

Las identificaciones de nitratos se realizan en la disolución de KOH donde el gas se borboteó.

Se repitieron las anteriores identificaciones empleando nitrato potásico seco y nitrato de cinc exahidratado, con idénticos resultados.

ENSAYO NUM. 32.—Nitración y cloración de tolueno por acción de una mezcla de cloruro de acetilo y un nitrato metálico.

Experiencia LII.—En el aparato usualmente empleado para las reacciones de nitratos con cloruro de acetilo (fig. 1) se colocan 14,5652 g. de nitrato potásico, pulverizado y seco, 15,4 ml. de to-

lueno y 40 ml. de cloruro de acetilo. La reacción se produce con fuerte desprendimiento gaseoso y calentamiento, como es normal; se agita magnéticamente dos horas y se filtra, despreciándose el sólido.

El filtrado se hidroliza, formándose dos fases, una acuosa más densa y amarilla, y la orgánica, rojo-amarilla. De la fase acuosa es extraída con éter etílico (tres veces) la parte orgánica que contenga y evaporado el éter, se une el residuo a la fase orgánica.

Esta fase orgánica se destila desprendiéndose al principio gran cantidad de cloruro de hidrógeno; a 110° el tolueno que no reaccionó, algo turbio y amarillo; de 155° a 175° destila un líquido amarillo claro; finalmente a 228°, aproximadamente, destilan unas pocas gotas rojo-amarillas, de olor a compuesto nitrado aromático.

Los puntos de ebullición y densidades del tolueno y de sus derivados clorados y nitrados son los siguientes:

	P. e.	Densidad
Tolueno	110,8°	0,866
o-clorotolueno	159,5°	1,082
m-clorotolueno	161,6°	1,072
p-clorotolueno	162,2°	1,070
o-nitrotolueno	222,3°	1,163
m-nitrotolueno	230,1°	1,160
p-nitrotolueno	237,7°	1,139

En la segunda fracción fue investigada la presencia de cloro mediante fusión con sodio metálico, tratamiento con agua e identificación del ión cloruro, dando resultado positivo (54). Asimismo se investigó cloro, con CaO y NO₃Ag con resultado positivo (55).

Experiencia LIII.—Se repite la experiencia anterior a fin de destilar más cuidadosamente, e investigar los radicales en las fracciones que se produzcan.

La mezcla de reacción se compone de 16,4823 g. de nitrato potásico, seco y molido, 17,4 ml. de tolueno y 40 ml. de cloruro de acetilo. Se mantiene la agitación durante 12 horas y se deja en reposo dos días. Se filtra e hidroliza el filtrado, siendo más densa la fase orgánica. Se extraen los productos orgánicos que pueda contener la fase acuosa (varias veces con éter etílico), y una vez evaporado el disolvente se une el residuo a la fase orgánica.

Se destila ésta cuidadosamente, produciéndose en primer lugar cloruro de hidrógeno; a 110° destila la primera fracción (tolueno); la segunda destila de 158,5° a 160,5°, y la última lo hace a 222° y algo por encima de esta temperatura. Las cantidades destiladas son, en apreciación cuantitativa, mucho mayor la segunda fracción que la tercera; el volumen de la segunda fracción es de 3-4 ml. frente a 6-8 gotas en la tercera.

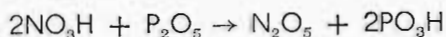
La fracción que destila a 158,5°-160,5° se agita con agua destilada, y en la fase acuosa se investiga el ión cloruro con resultado negativo, excluyéndose así la existencia de cloruro de hidrógeno. Se funde entonces con sodio metal, se hidroliza y filtra, dando el filtrado resultado positivo a la investigación de cloruros con nitrato de plata (repetido se confirma). En otra parte se investigó cloro con CaO y NO₃Ag. dando asimismo resultado positivo.

En la fracción que destila por encima de 222° se investiga nitrógeno según la prueba de Lassaigne (56) con resultado positivo.

ENSAYO NUM. 33.—Preparación de pentóxido de dinitrógeno y su reacción con cloruro de acetilo.

Experiencia LIV.—El pentóxido de dinitrógeno se prepara según G. Brauer (57), por acción del pentóxido de fósforo sobre ácido nítrico de la concentración más alta posible, enfriando con hielo y sal; el producto se destila cuidadosamente dado el peligro de explosión.

La reacción es:



Se tratan 8 ml. de ácido nítrico concentrado, densidad 1,51, con un exceso de pentóxido de fósforo poco a poco, destilándose la masa resultante. En el matraz colector se forman varios cristales incoloros de pentóxido de dinitrógeno, pero en una atmósfera pardo amarillenta de NO_2 , que se forma por descomposición del N_2O_5 . Se añaden a estos cristales unos milímetros de cloruro de acetilo, produciéndose una reacción violenta, con gran desprendimiento de NO_2 , quedando el cloruro de acetilo teñido de rojo, análogo al obtenido en los filtrados de las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo.

ENSAYO NUM. 34.—Espectro de absorción del filtrado de una reacción de un nitrato metálico con cloruro de acetilo.

Las experiencias que tratan de medidas absorciométricas, se han realizado con el espectrofotómetro Beckman DU, empleando células de cuarzo de un cm., tomando como disolución de referencia el agua destilada. La célula que contiene el cloruro de acetilo o sus disoluciones, fue cerrada mediante un tapón de goma bien ajustado, asegurando previamente que el cierre era efectivo.

Experiencia LV.—2,3374 g. de nitrato potásico se tratan con 25 ml. de cloruro de acetilo siguiendo la marcha de otras experiencias, evitando calentar, y se filtra.

En el filtrado se realizan las medidas de absorción cuyos datos y espectro se encuentran en la tabla 35 y figura 7, respectivamente.

ENSAYO NUM. 35.—Espectro de absorción de las disoluciones en cloruro de acetilo de ClNO_2 , NO_2 , Cl_2 y N_2O_5 .

Experiencia LVI.—La figura 8 muestra el espectro de absorción de la disolución del cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo obtenida en la experiencia L, diluída con cloruro de acetilo. La tabla 37 recoge los datos correspondientes.

Experiencia LVII.—Se prepara una disolución en cloruro de acetilo de NO_2 , por paso de una corriente del gas, secado pre-

viamente con Cl_2Ca , producido por ataque de cobre metálico con ácido nítrico concentrado. La tabla 38 y la figura 9 reproducen los datos obtenidos y el espectro correspondiente.

Experiencia LVIII.—Se prepara una corriente de cloro por acción del ácido clorhídrico sobre permanganato potásico, se seca con ácido sulfúrico y se borbotea en cloruro de acetilo con lo que éste toma un color amarillo limón. El espectro y los datos correspondientes se recogen en la figura 10 y tabla 39.

Experiencia LIX.—Se prepara una pequeña cantidad de pentóxido de dinitrógeno sobre la que se añaden unos milímetros de cloruro de acetilo, produciéndose una pequeña explosión. La tabla 40 recoge los datos absorciométricos de la disolución que se origina y la figura 11 representa el espectro.

TABLA 36

Longitud de onda en $\text{m}\mu$	Absorción	Longitud de onda en $\text{m}\mu$	Absorción
325	—	500	0,595
350	—	520	0,263
375	—	540	0,123
400	1,5	550	0,100
420	1,5	560	0,102
440	0,975	570	0,107
450	1,07	580	0,102
460	1,22	590	0,087
470	1,23	600	0,054
480	1,10	625	0,014
490	0,825	650	0,006

TABLA 37

Longitud de onda en m μ	Absorción	Longitud de onda en m μ	Absorción
320	2,0	500	0,408
340	2,0	520	0,184
360	2,0	540	0,082
380	1,64	550	0,068
400	1,05	560	0,065
420	0,722	570	0,070
440	0,69	580	0,066
450	0,75	590	0,052
460	0,86	600	0,036
470	0,875	625	0,010
480	0,76	650	0,002
490	0,583		

TABLA 38

Longitud de onda en m μ	Absorción	Longitud de onda en m μ	Absorción
320	1,15	500	0,110
340	0,845	520	0,051
360	0,69	540	0,022
380	0,485	550	0,015
400	0,302	560	0,017
420	0,200	570	0,019
440	0,186	580	0,017
450	0,205	590	0,010
460	0,236	600	0,007
470	0,234	625	—
480	0,205	650	—
490	0,155		

TABLA 39

Longitud de onda en m μ .	Absorción	Longitud de onda en m μ .	Absorción
320	1,5	460	0,042
340	1,85	480	0,015
360	2,0	500	0,008
380	1,03	520	—
400	0,385	540	—
420	0,182	560	—
440	0,093		

TABLA 40

Longitud de onda en m μ .	Absorción	Longitud de onda en m μ .	Absorción
320	2,0	500	0,306
340	1,8	520	0,135
360	1,8	540	0,065
380	1,95	550	0,048
400	0,89	560	0,048
420	0,585	570	0,053
440	0,545	580	0,048
450	0,585	590	0,042
460	0,680	600	0,027
470	0,680	610	0,017
480	0,582	625	0,008
490	0,440	650	0,003

H. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO EN PRESENCIA DE TETRACLORURO DE TITANIO

ENSAYO NUM. 36.—La reacción entre el nitrato potásico el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

Esta reacción con adición de tetracloruro de titanio se realiza empleando los mismos dispositivos que en las experiencias anteriores, es decir, los esquematizados en las figuras 1 y 2. Se coloca en el matraz de reacción el nitrato metálico seco y pulverizado, se adiciona en primer lugar el cloruro de acetilo y luego el tetracloruro de titanio. Se calienta al final de la reacción para favorecer la expulsión de los vapores producidos y se filtra fuera del contacto con aire húmedo. Se lava varias veces con tetracloruro de carbono anhidro, que se colorea ligeramente de amarillo y se pasa a un desecador de vacío, donde se mantiene hasta alcanzar constancia de peso.

Investigada la presencia de ión nitrado en el sólido, da resultado negativo, pero positivo para Ti y Cl.

Experiencia LX.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura: ambiente, calentándose la última media hora a 30°C.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{K}=7,0832$ g.; $\text{Cl}_4\text{Ti}=7$ ml.

Análisis del sólido: 1,5540 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 10 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,20 ml. SCNK 0,11223 N=56,94% de Cl.

10 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,30 ml. SCNK 0,11223 N=56,94% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,0770 g. $\text{TiO}_2=14,85\%$ de Ti (58).

Se disuelve más muestra para repetir el análisis. 1,6133 g. se disuelven en agua destilada, que se aclara por adición de gotas de ácido nítrico.

Cl: 10 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,65 ml. SCNK 0,11167N=56,80% de Cl.

10 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,60 ml. SCNK 0,11167 N=57,11% de Cl.

Ti: 75 ml. dieron 0,1202 g. $\text{TiO}_2=14,88\%$ de Ti.

75 ml. dieron 0,1194 g. $\text{TiO}_2=14,79\%$ de Ti.

Vuelve a disolverse nueva muestra y a determinarse Titanio: 2,5637 g. se disuelven en 250 ml.

Ti: 25 ml. dieron 0,0634 g. $\text{TiO}_2=14,82\%$ de Ti.

25 ml. dieron 0,0620 g. $\text{TiO}_2=14,50\%$ de Ti.

El sólido restante mantenido en desecador 5 meses vuelve a analizarse: 0,9600 g. se disuelven en 250 ml. de agua acidulada con nítrico.

Cl: 20 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,35 ml. SCNK 0,11321 N=56,10% de Cl.

20 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,40 ml. SCNK 0,11321 N=55,81% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,0480 g. $\text{TiO}_2=14,99\%$ de Ti.

50 ml. dieron 0,0476 g. $\text{TiO}_2=14,86\%$ de Ti.

ENSAYO NUM. 37.—La reacción entre el nitrato de amonio, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

Se adiciona al nitrato amónico seco y pulverizado, en primer lugar el cloruro de acetilo deseado y a continuación el correspondiente tetracloruro de titanio. Se agita durante la reacción y se calienta durante la última parte de la misma. Se filtra y se lava con tetracloruro de carbono. Se pasa luego abundante corriente de aire seco y se mantiene en desecador de vacío hasta que alcanza constancia de peso.

Investigada la presencia de ión nitrato con brucina en medio sulfúrico, da resultado negativo.

Experiencia LXI.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura la del ambiente, a no ser la de la última media hora en que se calienta ligeramente.

Empleado: $\text{CICOCH}_3 = 25$ ml.; $\text{NO}_3\text{NH}_4 = 4,0060$ g.; $\text{Cl}_4\text{Ti} = 5$ ml.

Análisis del sólido: 1,3267 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada acidulada con nítrico.

Cl: 15 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 10,05 ml. SCNK 0,11321 N = 60,66% de Cl.

15 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 10,05 ml. SCNK 0,11321 N = 60,66% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,0625 g. TiO_2 = 14,12% de Ti.

50 ml. dieron 0,0632 g. TiO_2 = 14,28% de Ti.

100 ml. dieron 0,1248 g. TiO_2 = 14,09% de Ti.

Con la finalidad de eliminar parte del indeterminado que resta se trata una parte del sólido obtenido (1,3002 g.) en una pistola secadora empleando en el baño termostático benceno, donde se mantiene 32 horas y se procede entonces a su análisis.

1,2006 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,30 ml. SCNK 0,11321, N=48,97% de Cl.

15 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,20 ml. SCNK 0,11321 N=49,52% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,06885 g. TiO_2 = 17,18% de Ti.

50 ml. dieron 0,06935 g. TiO_2 = 17,31% de Ti.

ENSAYO NUM. 38.—La reacción entre el nitrato de plomo anhidro, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

Después de agitar magnéticamente las sustancias reaccionantes, se calienta suavemente sin pasar de los 45° la temperatura del baño de agua.

Se filtra y se lava con tetracloruro de carbono.

Resulta negativa la investigación de nitratos en el sólido.

Experiencia LXII.—Tiempo de reacción: 4 horas. Temperatura: 3 horas a 45° y el resto a la del ambiente.

Empleado: ClCOCH_3 = 25 ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ = 6,1813 g.; Cl_4Ti = 5 ml.

Análisis del sólido; 1,4413 g. se trata con solución caliente de CO_3Na_2 aproximadamente 0,1 M y se filtra. El filtrado se enrasa a 500 ml. (sol. A); el sólido se disuelve con nítrico diluído y se enrasa a 250 ml. (sol. B).

Cl: 50 ml. de sol. A — 20 ml. NO_2Ag 0,1 N — 9,00 ml. SCNK 0,11167 N=24,48% de Cl.

50 ml. de sol. A — 20 ml. NO_2Ag 0,1 N — 9,00 ml. SCNK 0,11167 N=24,48% de Cl.

Pb: 50 ml. sol. B dieron 0,3360 g. CrO_4Pb =74,72% Pb.

50 ml. sol. B dieron 0,3368 g. CrO_4Pb =74,90% de Pb.

ENSAYO NUM. 39.—**La reacción entre cloruro de acetilo el tetracloruro de titanio y los nitratos hidratados de manganeso, cobalto, níquel y cadmio.**

Los nitratos hidratados pulverizados, se tratan en primer lugar con cloruro de acetilo y luego se añade el tetracloruro de titanio. En todos los casos el tratamiento se realiza a temperatura ambiente, calentándose la última hora de la reacción para lograr la total expulsión de los gases producidos.

La tabla 41 resume los resultados analíticos.

El sólido obtenido en el caso del Ni se lava con cloroformo anhidro (por repeticiones de lavado o por tratamiento en un Soxlet) lográndose una variación sustancial de la composición.

ENSAYO NUM. 40.—**La reacción entre el cloruro de acetilo, el tetracloruro de titanio y el ácido acético glacial.**

La reacción se lleva a cabo en el aparato figura 1, añadiendo poco a poco el tetracloruro de titanio sobre el cloruro de acetilo, produciéndose una solución amarilla; a continuación se añade el ácido acético glacial, que provoca abundante reacción y burbujeo, pero sin formación de precipitado alguno. Se calienta con lo que el color se va intensificando y oscureciendo. Después de una noche en reposo se forma una gran masa cristalizada, rojo-amarilla, con cristales de gran tamaño.

TABLA 41

	% Cl	% Ti	% Mc	% C	% H	Fórmula del sólido
Mn	17,80	22,18	5,84	—	—	$Cl_{4,72}Ti_{4,36}Mn_{1,00}$
Co	28,18	18,42	8,52	14,90	3,10	$Cl_{3,49}Ti_{2,70}AcH_{4,30}Co_{1,00}$
Ni	22,05	19,61	16,59	14,20	2,80	$Cl_{2,20}Ti_{1,45}AcH_{2,10}Ni_{1,00}$
Cd	24,07	12,27	16,60	—	—	$Cl_{4,60}Ti_{1,73}Cd_{1,00}$

Se filtra fuera del contacto de la humedad del ambiente y se pasa abundante corriente de aire seco.

El sólido obtenido es insoluble en cloroformo y xilol anhidros, pero soluble en éter etílico, con color amarillo.

Experiencia LXIII.—Tiempo de reacción: 14 horas. Temperatura: ambiente y la media hora final a reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{Cl}_4\text{Ti}=10$ ml.; $\text{CH}_3\text{COOH}=15$ ml.

Análisis del sólido: 3,80712 g. se disuelven en solución diluída de NaOH en matraz esmerilado con tapón para evitar las pérdidas del cloruro de hidrógeno que se forma y se enrasa a 250 ml.

Cl: 10 ml. — NO_3Ag 0,1 N — 4,20 ml. SCNK 0,11302 N=47,17% de Cl.

10 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 4,20 ml. SCNK 0,11302 N=47,17% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,2048 g. $\text{TiO}_2=16,12\%$ de Ti.

50 ml. dieron 0,2012 g. $\text{TiO}_2=15,84\%$ de Ti.

Determinación de materia orgánica:

C=16,42% H=2,16%

La cantidad de ácido acético a partir del contenido en carbono, es 41,05% ya partir del hidrógeno 32,40%. En cambio expresado en anhídrido acético es a partir del carbono 34,89% y a partir del hidrógeno 36,72%

La relación atómica C:H es en el ácido acético 0,5:1 y en el anhídrido acético 0,666:1, más de acuerdo con la relación hallada en el caso en que tratamos que asciende a 0,633:1.

En el estudio de las reacciones con cloruro de acetilo de los nitratos de Li, Na, K·NH₄, Sr, Ba, Ag, Zn, Cd, Hg (I) y Hg (II), Pb, Mn, Co, Ni, Al, La, Ga, Bi y Fe (III) hemos establecido las siguientes

CONCLUSIONES

1.^a Todas las sales anhidras, con excepción de los nitratos de estroncio y bario, reaccionan para dar el correspondiente cloruro anhidro y nitrato de acetilo que se descompone formando (CH₃CO)₂O y desprendiendo cloro y óxidos de nitrógeno.

2.^a Los nitratos anhidros de estroncio y bario reaccionan muy lentamente y la velocidad del ataque puede acelerarse si se añaden al cloruro de acetilo, agentes formadores de complejos como CH₃COOH y (CH₃CO)₂O, entre otros.

3.^a Los nitratos hidratados de cationes divalentes dan el correspondiente cloruro más o menos solvatados con ácido acético. Con nitrato de cinc se obtiene una disolución homogénea debido a la solubilidad del cloruro.

4.^a Los nitratos de Hg (I) y Hg (II) dan lugar al mismo producto final: Cl₂Hg pues el ión Hg₂⁺⁺ es oxidado por el cloro que se forma en la descomposición del nitrato de acetilo.

5.^a Los nitratos hidratados de aluminio y lantano forman cloroacetatos. Hemos aislado los compuestos



que no han sido descritos en la literatura.

6.^a Los nitratos hidratados de Ga, Bi y Fe reaccionan dando disoluciones homogéneas.

7.^a Se determina que el mecanismo de la descomposición del nitrato de acetilo conduce a la formación de cloruro de nitrilo, como intermedio, completamente dissociado en cloro y dióxido de nitrógeno. Esto permite, además, la interpretación del poder de cloración y nitración anómalos de ClNO₂ frente a compuestos orgánicos aromáticos.

8.^a La acción de disoluciones de TiCl_4 en ClCOCH_3 sobre los nitratos anhidros de K, NH_4 , y Pb lleva respectivamente, a la formación de $[\text{TiCl}_5] \text{K}$, $[\text{TiCl}_6] (\text{NH}_4)_2$ y Cl_2Pb .

9.^a Con nitratos hidratados en presencia de TiCl_4 se obtienen mezclas complejas debido a la formación simultánea de TiO_2 y de $\text{TiCl}_4 \cdot \text{O}(\text{OC} \cdot \text{CH}_3)_2$ procedentes de las reacciones del Cl_4Ti con el agua de cristalización y con el $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ formado en la reacción del nitrato con cloruro de acetilo.

10.^a Como consecuencia del estudio experimental que lleva a la anterior conclusión, hemos preparado el compuesto $\text{TiCl}_4 \cdot \text{O}(\text{OC} \cdot \text{CH}_3)_2$ que no aparece descrito en la bibliografía consultada.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. W. WAIT, PH. S. GENTILE y E. P. HELVENSTON.—*J. Am. Chem. Soc.* 77, 2752 (1955).
- (2) R. USON y E. GOZÁLEZ.—*Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, XII, 9, (1957). Tesis de E. González.
- (3) R. USON y A. VITALLER.—*Rev. Fac. Ciencias Oviedo*, núm. 1/2, (1961). Tesis de A. Vitaller.
- (4) R. CH. PAUL, D. SINGH y S. S. SHANDU.—*J. Chem. Soc. (London)* 315 (1959).
- (5) N. V. SIDGWICK.—*The Chemical Elements and their Compounds*, Claredon Press (1950) I, pág. 276.
- (6) T. C. WADDINGTON.—*Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, I, pág. 201 (1959).
- (7) DESCUDÉ.—*Compt. rend.* 132, 1129; A. ch. 7, 29, 497. *Belstein Handbuch*, Bd. 2, pág. 174. 4.^a ed. Berlín (1918).
- (8) V. GRIGNARD.—*Traité de Chimie Organique*, V, pág. 978 Masson et Cie., Paris (1937).
- (9) *Beilstein Handbuch*, Bd. I, pág. 638, 4.^a ed. Berlín (1918).
- (10) A. W. DAVIDSON y W. CHAPPEL.—*J. Am. Chem. Soc.* 61, 2164/7 (1939). *Gmelins Handbuch*, 32, (erg. bd.) pág. 272, 8.^a ed. Weinheim (1956).
- (11) G. REDDELIEN.—*Lieb. Ann.* 388, 165/99 (1912). *Gmelins Handbuch*, 32, (erg. Bd.) pág. 872, 8.^a ed. Weinheim (1956).
- (12) N. V. SIDGWICK.—*The Chemical Elements and their Compounds*, Claredon Press, II, pág. 1390 (1950).
- (13) J. WALKER y A. SPENCER.—*J. Chem. Soc.* 85, 1108 (1904) *Gmelins Handbuch*, 35, B, Lfrg. 1, pág. 215, 8.^a ed. (1956).
- (14) A. F. DOBRYANSKII y A. P. SIVERTSEV. *J. Gem. Chem. (USSR)* 17, 907/12 (1947). C. A. 42, 1562 d (1948).
- (15) A. P. SIVERTSEV.—*Vestnik Leningrad Uni.* 2, No. 8, 94/9 (1947). C. A. 42, 2577i (1948).
- (16) H. FUNK y J. SCHROMÜLLER.—*Z. anorg. Chem.* 199, 93/6, (1931). C. A. 25, 5861 (1931).
- (17) A. BENRATH.—*J. pr. Ch.* 2, 72, 233 (1905). *Gmelins Handbuch* 35, B, Lfrg. 1, pág. 215, 8.^a ed. (1956).
- (18) J. BOESEKEN y F. M. CLUWEN.—*Rev. Trav. Chim.* 31, 368, (1912). *Gmelins Handbuch* 35, B, Lfrg. 1, pág. 215, 8.^aed. (1956).

- (19) G. B. FRANKFORTER y W. KRITCHEVSKY.—*J. Am. Chem. Soc.* 36, 1526 (1914), Gmelins H. 35, B, Lfrg. 1, pág. 215, 8.ª ed. (1956).
- (20) J. BOESSEKEN.—*Rev. Trav. Chim.* 20, 104 (1901). Gmelins Handbuch 35, B, Lfrg. 1, pág. 215, 8.ª ed. (1956).
- (21) N. N. GREENWOOD y K. WADE. *J. Chem. Soc.* 1527 (1956).
- (22) R. CH. PAUL, D. SINGH y S. S. SHANDU.—*J. Chem. Soc.* 320 (1959).
- (23) H. SCHMIDT, I. WITTKOPF y G. JANDER.—*Z. anorg. Chem.* 256, 113/24 (1948). C. A. 43, 2876f (1949).
- (24) H. FUNK y M. DEMMEL.—*Z. anorg. Chem.* 227, 94/102, (1936). C. A. 30, 4422 (1936).
- (25) F. FEIGL.—*Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota*, pág. 239, Paraninfo, Madrid (1949).
- (26) C. C. PRICE y C. A. SEARS.—*J. Am. Chem. Soc.* 75, 3276 (1953).
- (27) GILLESPIE y MILLEN.—*Quart. Rev.* 2, 277 (1948).
- (28) F. P. GINTZ, D. R. GODDARD y M. J. COLLIS. *J. Chem. Soc.* 438 (1958).
- (29) International Critical Tables 6, 143 (1929).
- (30) G. CHARLOT y B. TREMILLON.—*Les reactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, pág. 460, Gauthiers Villars, Ed. Paris (1963).
- (31) F. J. GARRICK.—*Phil. Mag.* 7, 14, 914 (1932).
- (32) P. PASCAL.—*Traité de Chimie Mineral*, pág. 78, IX, Masson et Cie, Paris (1961).
- (33) A. BERTRAND.—*Bl. Soc. Chim.* 2, 33, 252 (1880). Gmelins Handbuch 41, pág. 371, 8.ª ed. (1956).
- (34) K. C. PANDO y R. C. MEHROTRA.—*J. prak. Chem.* (4) 5, 101/4, (1957). C. A. 52, 15319c (1958).
- (35) D. DOUNE y J. M. O'SHANGHNESS.—(to National Lead Co.) U.S. 2, 898, 357, Aug. 4 (1959). C. A. 53, 20721e (1959).
- (36) R. N. KAPOOR, K. C. PANDE y R. C. MEHROTRA.—*J. Indian Chem. Soc.* 35, 157/60 (1958). C. A. 53, 11080a (1959).
- (37) N. A. PUSCHIN.—*Z. anorg. Chem.* 233, 41/6 (1937). Gmelins Handbuch 20, pág. 285 (erg. bd.) 8.ª ed. (1960).
- (38) F. BURRIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS.—*Química Analítica Cualitativa*, pág. 471, Paraninfo, Madrid (1957).
- (39) F. BERMEJO.—*Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, página 471, Santiago de Compostela (1958).
- (40) *Ib.*, pág. 295.
- (41) *Ib.*, pág. 697.
- (42) R. BELCHER y C. L. WILSON.—*New Methods in Analytical Chemistry*, pág. 246, Chapman and Hall.
- (43) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 247.
- (44) F. P. TREADWELL.—*Tratado de Química Analítica Cuantitativa* pág. 143, Marin, Barcelona (1940).

- (45) G. CHARLOT.—*Analyse Cuantitative Minerale*, pág. 865. Masson et Cie. Paris (1961).
- (46) BERL-LUNGE-D'ANS.—*Métodos de Análisis Químico Industrial*, pág. 577. II. 2.^a parte, Labor. Barcelona (1949).
- (47) F. BERMEJO y A. P. BOUZA.—*Aplicaciones analíticas del AEDT y similares*, pág. 370, Santiago de Compostela (1960).
- (48) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 258.
- (49) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 263.
- (50) R. B. RASHBROOK.—*The Analyst* 87, 826/7 (1962).
- (51) C. L. WILSON y D. W. WILSON.—*Comprehensive Analytical Chemistry*, pág. 452, Vol. Ic. Elsevier (1962).
- (52) F. P. TREADWELL.—*Ob. cit.*, pág. 103.
- (53) G. BRAUER.—*Química Inorgánica Preparativa*, pág. 317, Reverté, Barcelona (1958).
- (54) H. T. CLARKE.—*Manual de Análisis Orgánico*, pág. 9, Marín, Barcelona (1945).
- (55) GATTERMANN-WIELAND.—*Prácticas de Química Orgánica*, pág. 57, Marín, Barcelona (1927).
- (56) F. FEIGL.—*Ob. cit.*, pág. 378.
- (57) G. BRAUER.—*Ob. cit.*, pág. 304.
- (58) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 325.

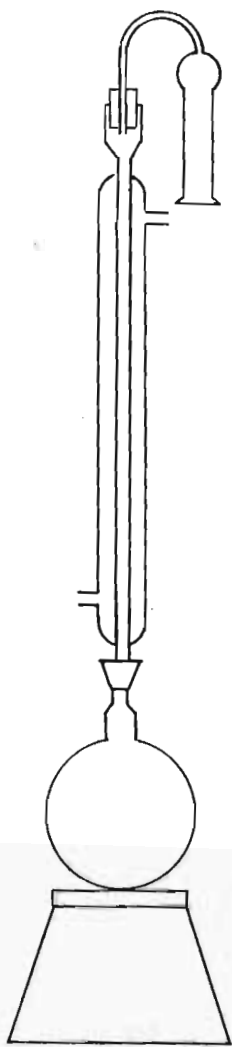


Fig. 1

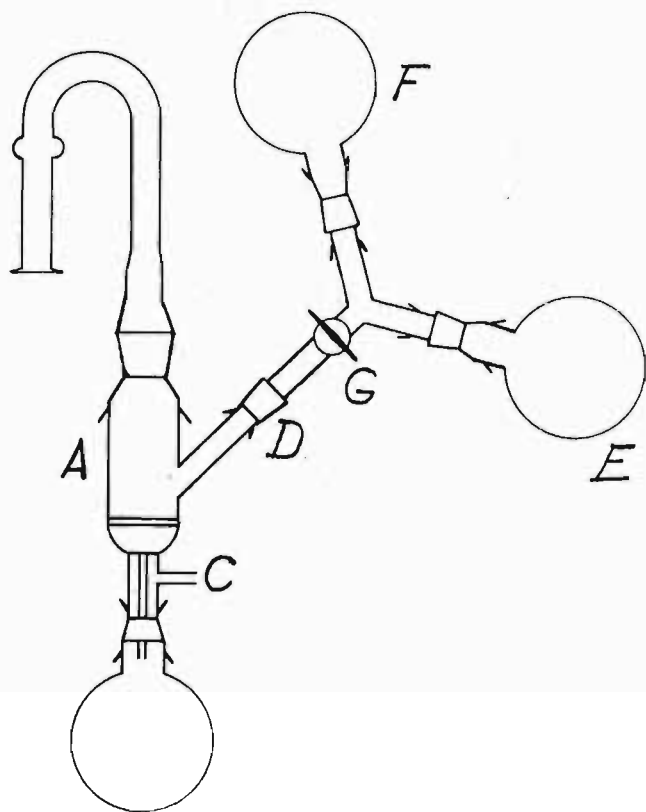


Fig. 2

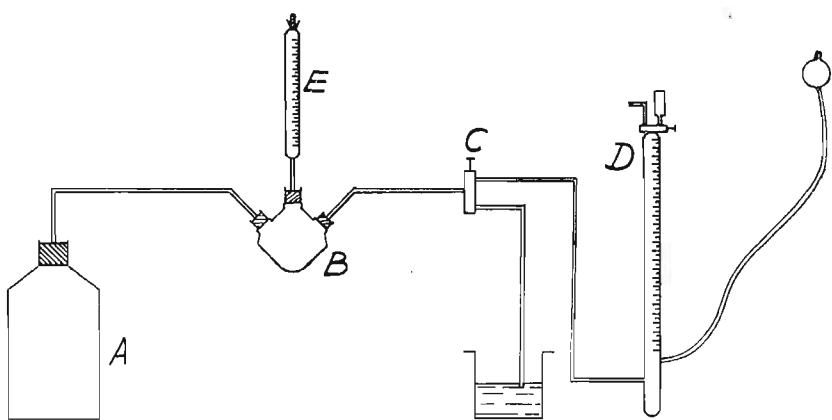


Fig. 3

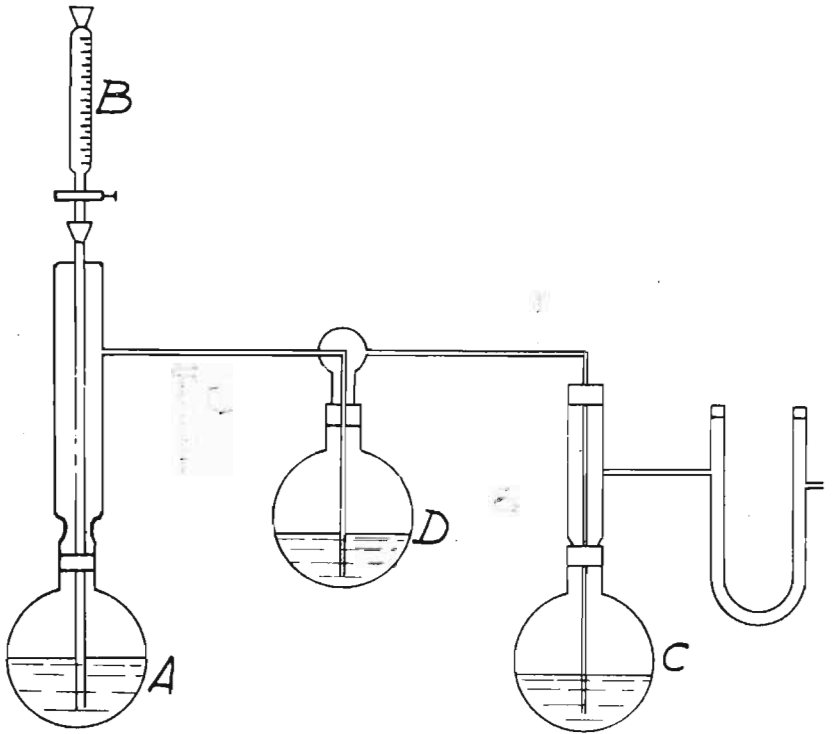


Fig. 4

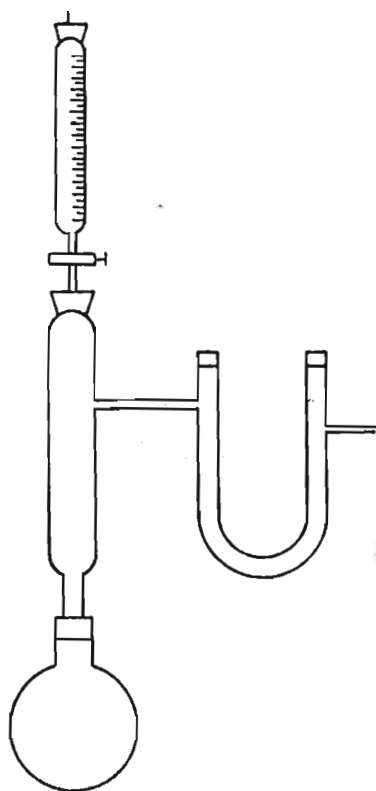


Fig. 5

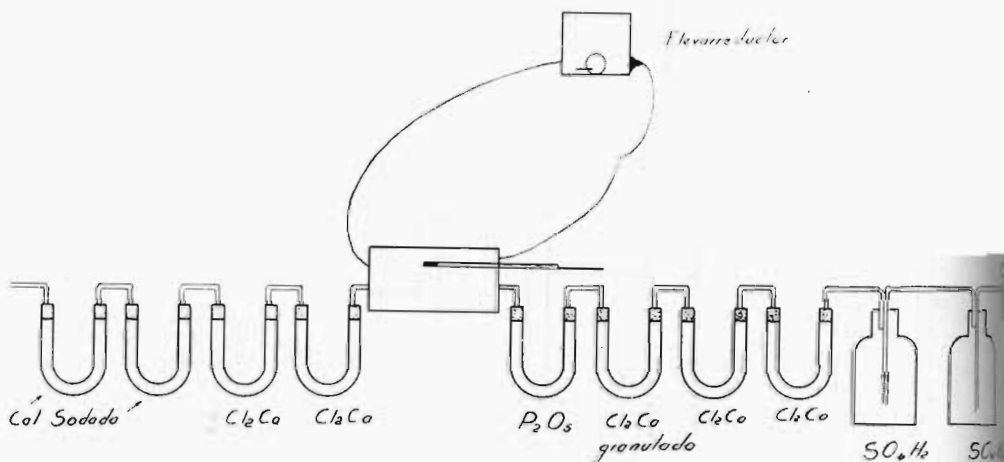


Fig. 6

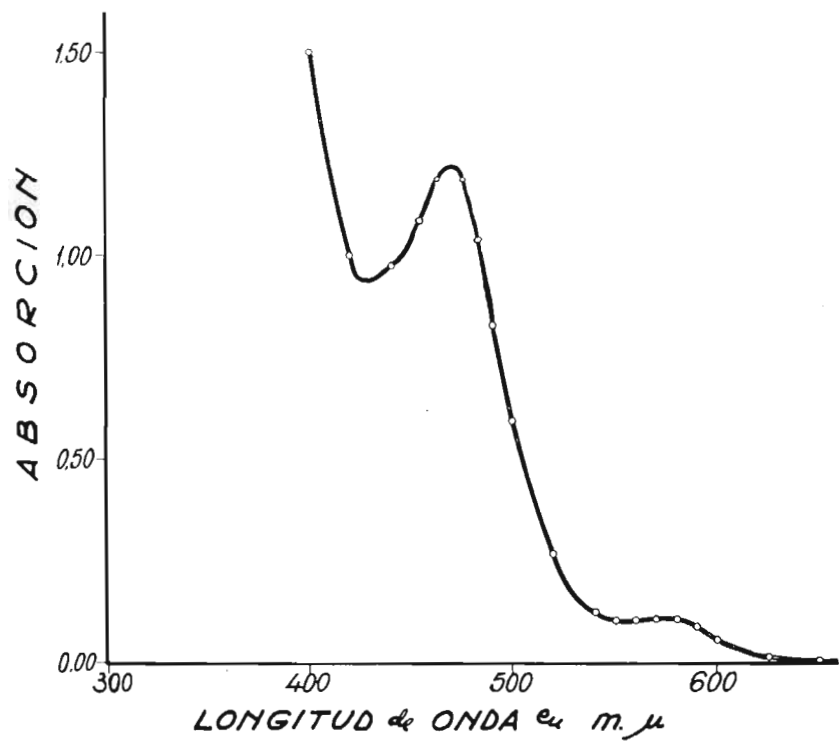


Fig. 7

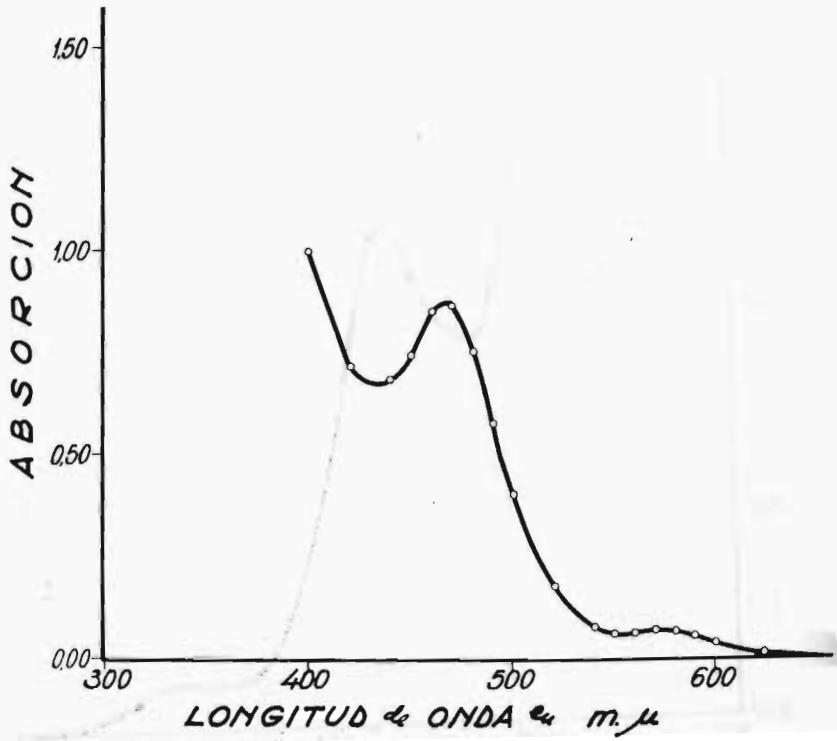


Fig. 8

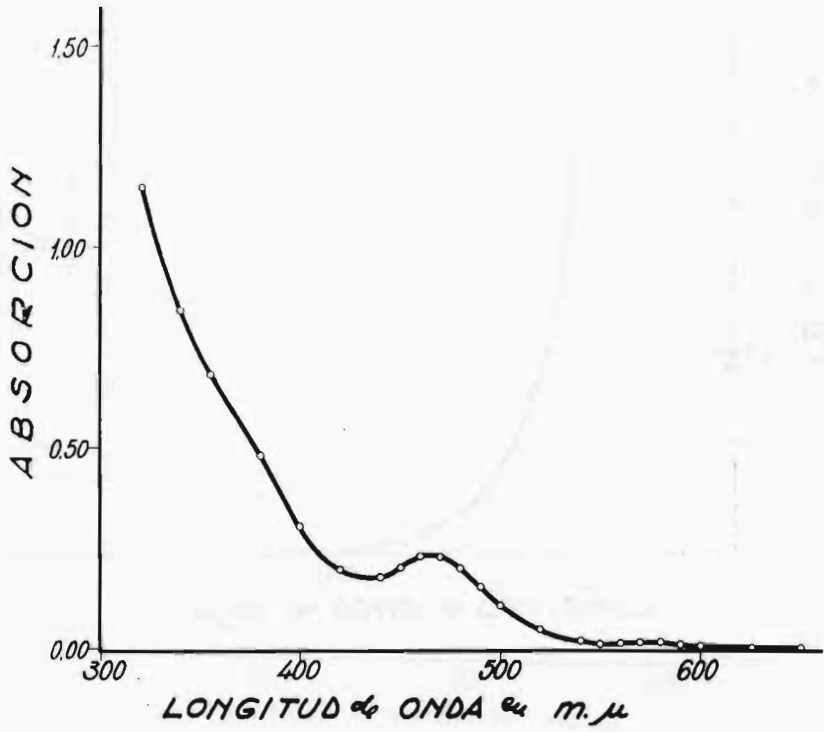


Fig. 9

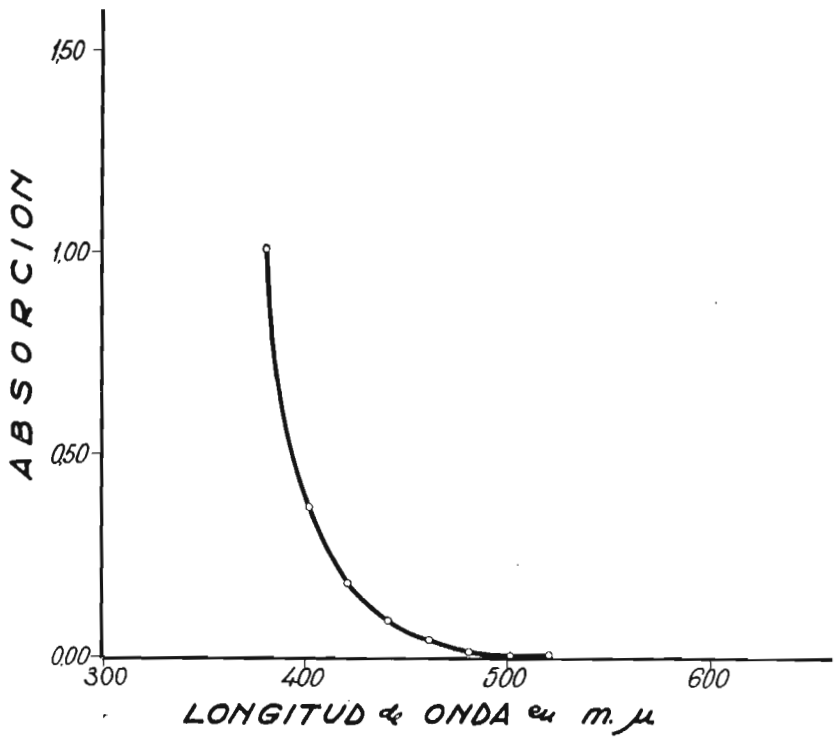


Fig. 10

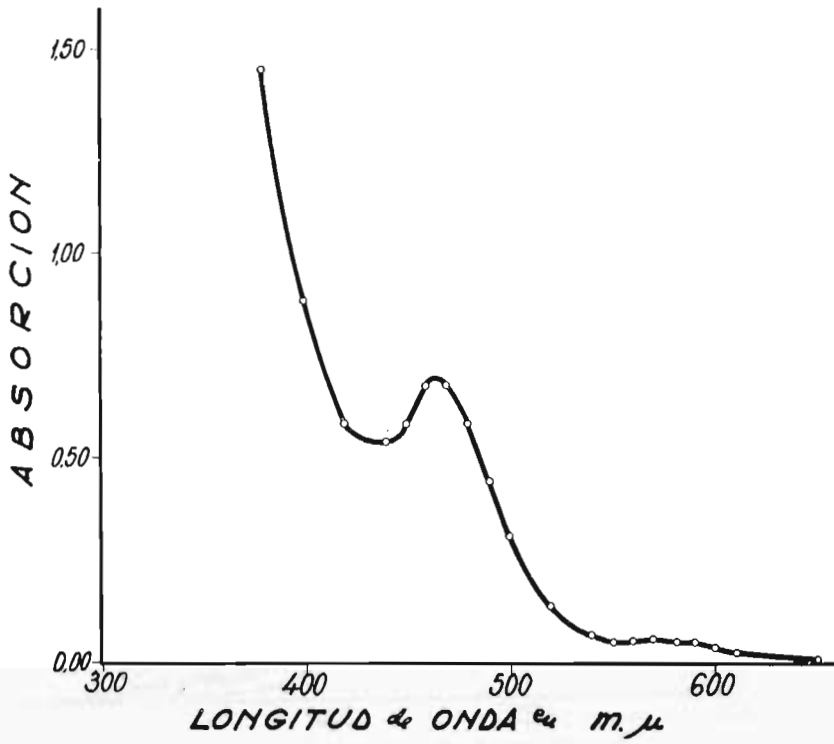


Fig. 11

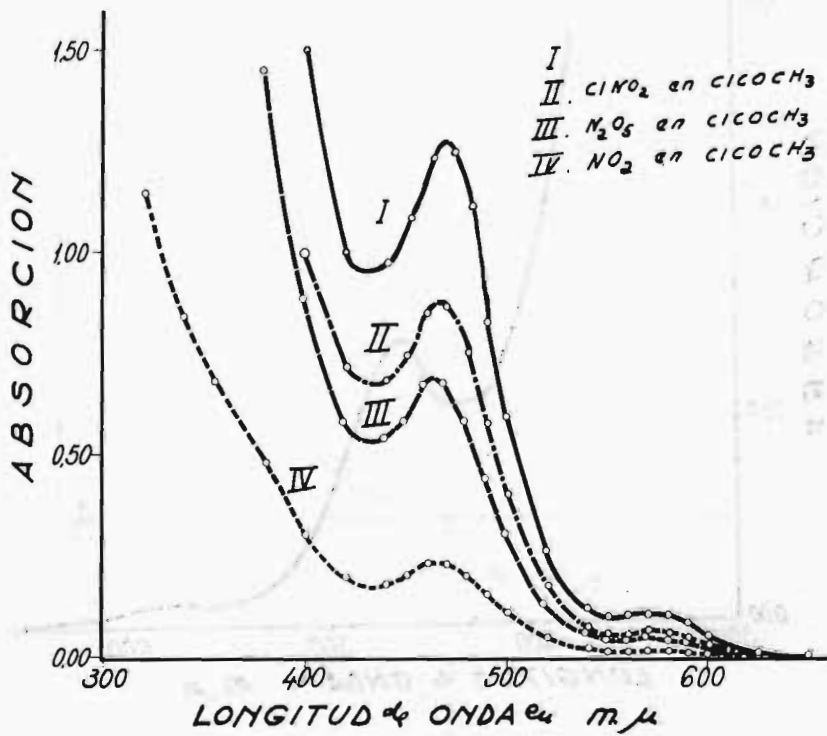


Fig. 12

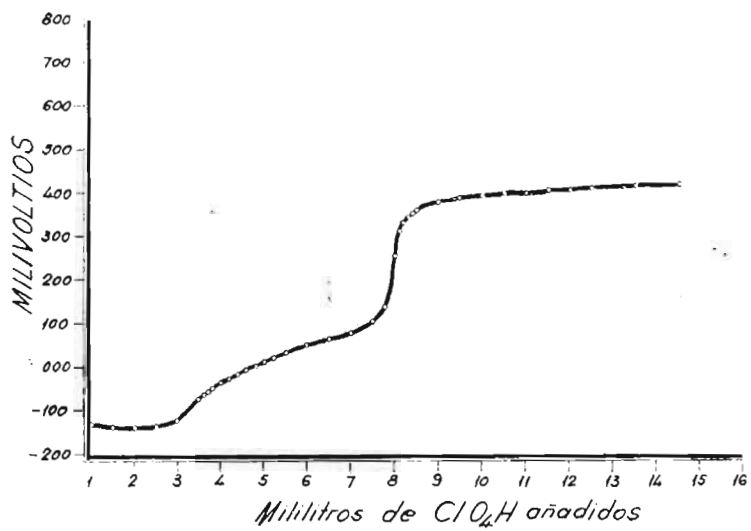


Fig. 13

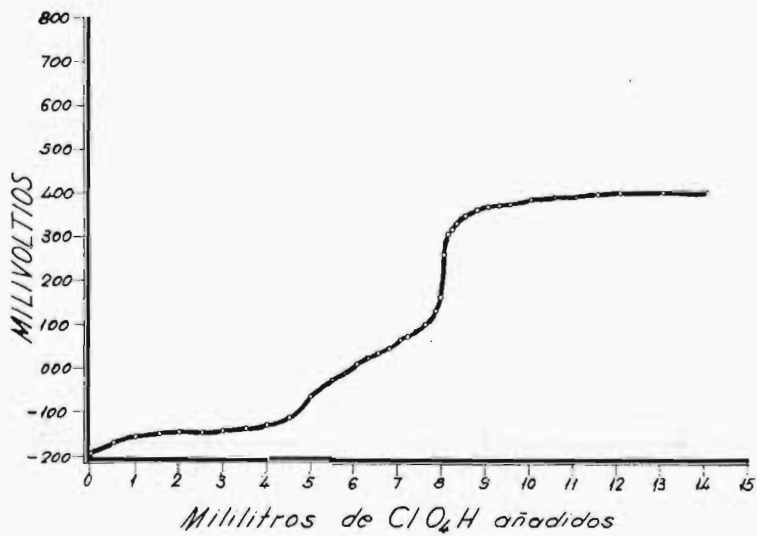


Fig. 14

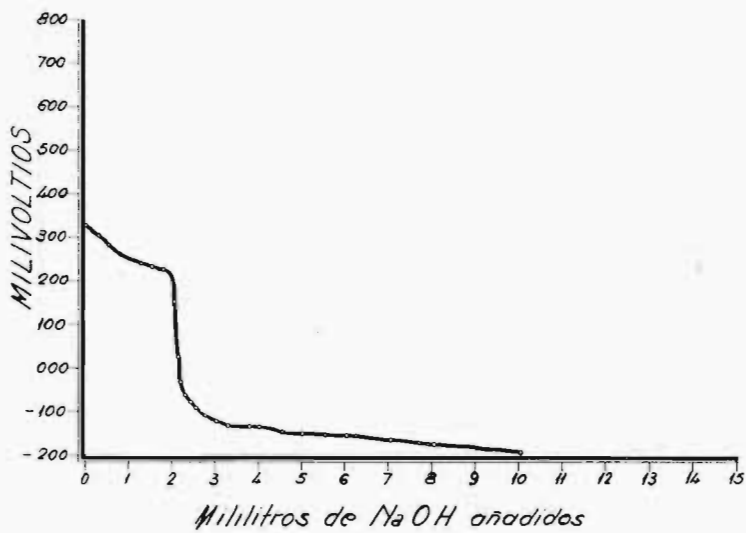


Fig. 15

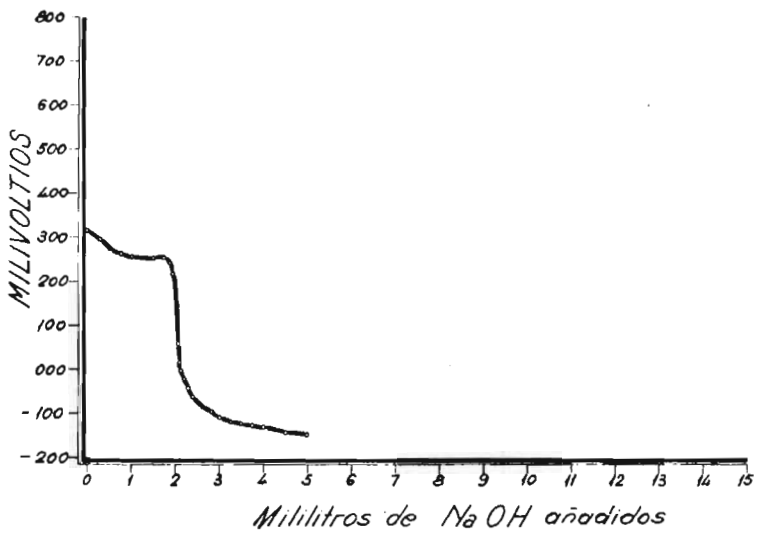


Fig. 16

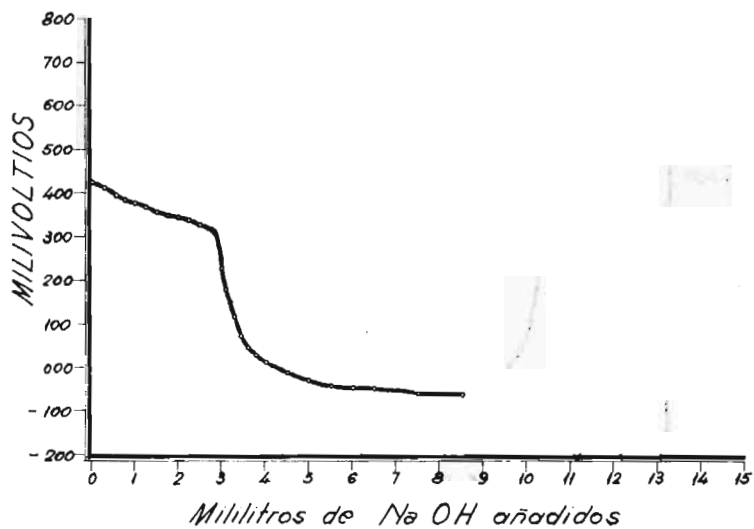


Fig. 17

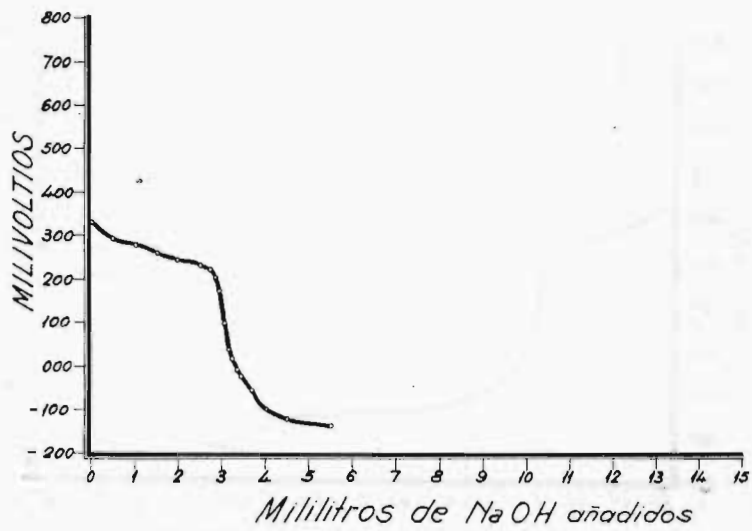


Fig. 18

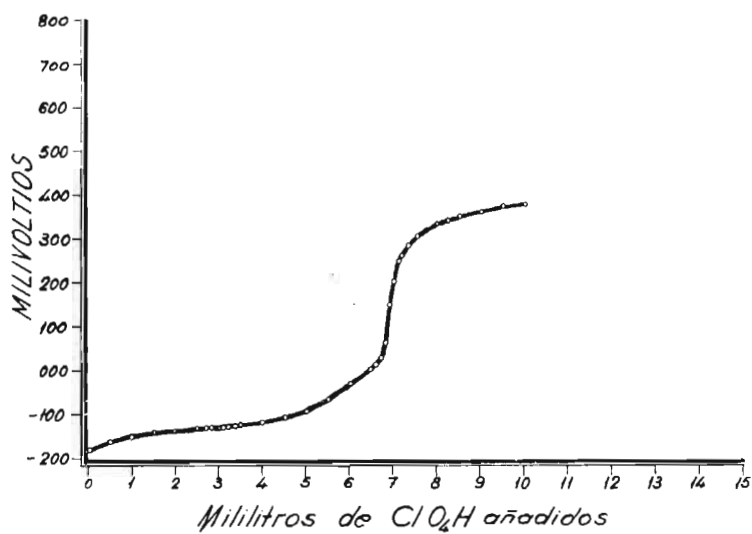


Fig. 19

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. Rafael Usón Lacal, y que fue presentada el día 8 de junio de 1964 ante el siguiente Tribunal:

Presidente:

Prof. Dr. José Virgili Vinadé.

Vocales:

Prof. Dr. Juan Martín Sauras.

Prof. Dr. Maximiliano Gutiérrez de Celis.

Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno.

Secretario:

Prof. Dr. Rafael Usón Lacal.

habiendo obtenido por unanimidad la calificación de "Sobresaliente cum laude".

VIAJE DE ESTUDIOS FIN DE CARRERA 1966 DE LA SECCION DE QUIMICAS

Los alumnos de quinto curso de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Oviedo, realizaron un viaje de estudios al Reino Unido, con objeto de visitar varias instalaciones industriales y científicas de dicho país.

Fueron acompañados por el señor Decano de la Facultad y Catedrático de Química Analítica don Siro Arribas Jimeno, por la señorita María Rosario Alvarez Buylla, profesora adjunto de la Cátedra de Orgánica y por el señor don José Benito A. Buylla, profesor de inglés del Instituto Jovellanos de Gijón.

Se desea hacer constar, ante todo, nuestro agradecimiento al Instituto de Directores Británico y a las Empresas que con él colaboraron, cuya ayuda e interés en todos los órdenes hizo posible la realización de dicha visita.

Después de un breve recorrido por Francia, Bélgica y Holanda, el grupo llegó a Londres el día 12 de abril siendo recibido en nombre del Instituto de Directores por Mr. A. Cutt Watson, coordinador de la visita.

El día 13 se visitó en Baintree, condado de Essex, la Factoría de Lake and Elliot, uno de los principales fabricantes de gatos hidráulicos y de tornillo. Después de una cordial acogida, se realizó primeramente un recorrido por las diversas secciones de fabricación y a continuación a los laboratorios de análisis y de control. En ambas secciones pudo apreciarse los modernos mé-

todos utilizados, obtención de aceros especiales en horno eléctrico. procedimientos analíticos clásicos a instrumentales entre los que destaca el uso de rayos X y ultrasonidos, del mayor interés.

El día 14 de abril se desplazó el grupo al Condado de Kent, para visitar la British Petroleum Kent Refinery, una de las mayores del grupo B. P. en el Reino Unido. Es este un moderno complejo que abarca todas las fases de la obtención de los derivados del petróleo, desde la recepción de crudos hasta las operaciones finales de producción.

Después de un grato recibimiento por parte del Director se realizó una visita al laboratorio central de análisis e investigación, en el que cabe destacar el alto grado de automatización existente y donde se puso de manifiesto la gran importancia que en la industria moderna, se concede a la iniciativa personal del químico en los trabajos de investigación técnica. Otro aspecto interesante fue el referente a la posibilidad de obtención de proteínas a partir del petróleo, campo donde se trabaja activamente por parte de la B. P., dado su enorme interés en el problema de la alimentación humana. Por la tarde se efectuó un recorrido a través de las diversas instalaciones al aire libre de la refinería, advirtiéndose la perfecta coordinación de los múltiples procesos técnicos que se realizan en ella, aspecto éste verdaderamente interesante desde el punto de vista de la ingeniería química.

La siguiente visita fue realizada al Centro de Investigación y Fabricación de la Sociedad Edwards High Vacuum International Ltd. en Crawley, Sussex, dedicada a los trabajos sobre alto vacío, tanto en el aspecto de producción de aparatos como a la investigación y aplicaciones de éste. Después de ser recibidos por el Director y personal técnico, se celebró una exposición detallada por parte de diversos especialistas del Centro, de los últimos resultados allí obtenidos sobre aplicaciones del alto vacío, que incluye la conservación de alimentos, operaciones básicas de ingeniería química, además de los sistemas de producción y medida de éste. A continuación en los diversos departamentos, se completó con minuciosas y precisas explicaciones la exposición anterior. En el aspecto técnico cabe señalar como de gran interés, la

fabricación de bombas productoras de vacío rotatorias y de difusión: micromanómetros y como aplicaciones la fabricación de espejos de gran poder reflector.

El Instituto de Directores ofreció una recepción al grupo en su sede de Londres, poniéndose de manifiesto una vez más, la cordialidad con que esta Institución recibió la visita española. Durante el transcurso de la misma, el señor Decano de la Facultad, Doctor Arribas Jimeno, pronunció unas palabras de agradecimiento por la magnífica acogida.

Asimismo durante su estancia en el Reino Unido, profesores y estudiantes fueron recibidos por el Embajador de España que departió con ellos sobre los aspectos de su visita a dicho país.

La visita al Departamento de Química del Colegio Imperial de Ciencias y Tecnología fue verdaderamente importante, tanto por el prestigio de dicha Institución, como por tener ocasión de conocer más directamente los métodos de enseñanza e investigación química en uno de los países más adelantados del mundo en este campo de la ciencia.

Primeramente se recibió una interesante información sobre el sistema de enseñanza que allí se desarrolla, y a continuación se visitaron detenidamente los laboratorios docentes y de investigación, destacando la importancia concedida al trabajo experimental y al trabajo personal del estudiante desde los primeros cursos. así como conocer las distintas investigaciones que actualmente se llevan a cabo y los métodos y sistemas instrumentales empleados.

En el laboratorio de Química Analítica fueron recibidas por el director del departamento, Prof. Dr. West, que expuso personalmente y con el mayor interés el estado de las investigaciones desarrolladas en la actualidad.

La ayuda y atenciones en todos los aspectos recibidas por parte del Instituto de Directores Británico que patrocinó el viaje al Reino Unido, y de las Empresas visitadas que igualmente colaboraron en su realización fue esencial para el logro de la mayor eficacia del mismo y de su misma realidad, por lo que se expresa por ello público y sincero agradecimiento.

R E V I S T A
DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

R E D A C C I O N

DIRECTOR: *Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno.*

SECRETARIA: *Srta. Dr. R. Moro García.*

La suscripción anual es de 150 pesetas para España y de 250 pesetas para el extranjero (comprendidos los gastos de envío).