

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN VII

NUMERO 2

OVIEDO

1 9 6 6



Depósito legal: O. 45 - 1958

OVIEDO

1958

---

IMPRESA Y LIBRERIA «GRAFICAS SUMMA»

Avenida del Mar, 7 y Doctor Casal, 2 — OVIEDO

## SUMARIO

---

	<u>Página</u>
<i>César García Ortiz</i> : Nuevas aplicaciones analíticas del $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , disuelto en polialcoholes, en medios alcalinos de carbonato sódico .....	3
<i>Carmina Virgili e Inmaculada Corrales</i> : Las series molásicas estefanienses del occidente de Asturias .....	69
<i>Salvador Reguant</i> : Estratigrafía del Eoceno marino de Vic (Barcelona) .....	79
<i>J. A. Martínez Alvarez y M. Torres Alonso</i> : Aportación al conocimiento de la bibliografía geológica del noroeste de España. ..	97
Resumen de la Memoria de la IV Reunión del Grupo Español de Sedimentología .....	101
Memoria del viaje Fin de Carrera. V Promoción. Mayo 1966 ..	105

# NUEVAS APLICACIONES ANALITICAS DEL $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , DISUELTO EN POLIALCOHOLES, EN MEDIOS ALCALINOS DE CARBONATO SODICO

POR

CESAR GARCIA ORTIZ

## INTRODUCCION

En 1963, y como consecuencia del estudio realizado por esta Cátedra acerca del comportamiento de ciertos cationes en disoluciones de carbonato sódico (1), se empleó por vez primera el  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  como reactivo reductimétrico para efectuar valoraciones en medios alcalinos débiles, como son los proporcionados por el carbonato sódico, aprovechando la mayor estabilidad del Sn (II) en este medio, así como la ausencia de dismutación del catión, la menor influencia del oxígeno atmosférico que operando a alcalinidades más fuertes y su mayor poder reductor en medio alcalino.

La primera aplicación práctica del citado empleo fue la valoración de mercuritiocianatos por disoluciones clorhídricas de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (2).

En posteriores trabajos de esta Cátedra se hizo un estudio, lo más exhaustivo posible, acerca del comportamiento del Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico en presencia de otros cationes, así como de la estabilidad del Sn (II), de su poder reductor y de sus posibles aplicaciones analíticas (3).

Igualmente, y vista la poca estabilidad de las disoluciones valoradas de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en medio clorhídrico, por su fácil oxidación por el oxígeno atmosférico, lo que obliga a su conservación en dispositivos especiales en atmósfera inerte y a tomar precauciones en la valoración, se buscaron otros disolventes del  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , encontrando que las disoluciones en glicerol, o en mezclas de glicerol-etanol (3), apenas son oxidadas por el oxígeno atmosférico y su factor se mantiene prácticamente invariable a lo largo

de varios meses sin que sea necesario tomar precauciones especiales para protegerlas de la luz y del aire.

Con estas disoluciones en glicerol se valoró, por vez primera, el ion ferricianuro en medio alcalino de carbonato sódico, empleando el complejo amoniacal de la plata como indicador del punto final, así como también se encontró factible la valoración de cromatos en el citado medio sin necesidad de recurrir a atmósfera inerte ni a reactivos reductimétricos poco estables, empleando la dimetilglioxina ferrosa como indicador del punto final. De esta manera se resolvió fácilmente la valoración de cromatos en presencia de reductores, tales como sulfitos y tiocianatos, que son compatibles con aquellos en medio alcalino, pero no en medio ácido (4).

Otra consecuencia práctica de estos estudios ha sido la valoración de cromo en aceros, ferrocromos y cromitas (5).

Continuando esta línea de trabajo, en esta Memoria se proyecta ampliar las posibles valoraciones de las disoluciones en glicerol del Sn (II) a otros sistemas oxidantes en medio alcalino factibles de una valoración cuantitativa.

Igualmente, para evitar algunos inconvenientes de la disolución en glicerol, como es su viscosidad e higroscopicidad, se han probado otros polialcoholes o derivados de los mismos, como disolventes, por si mejoran la estabilidad y mayor facilidad en el manejo de las disoluciones valoradas.

De esta manera, la presente Memoria, queda dividida en los apartados siguientes:

**I. Ensayo de disolventes:** (polialcoholes), que abarca el estudio de las propiedades de los mismos, facilidad de disolución del  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , viscosidad de estas disoluciones, potencial redox y estabilidad con el tiempo.

**II. Aplicaciones cuantitativas:** que comprende ensayos previos de cationes y aniones que pueden ser reducidos, estudio potenciométrico de estas reducciones y puesta a punto de los métodos factibles con un estudio completo que abarca desde el procedimiento operatorio al cálculo de errores y precisión de los métodos.

**III. Conclusiones.**

**IV. Bibliografía.**

## I. ENSAYO DE DISOLVENTES

La idea de utilizar el glicerol como disolvente del  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  se basó en el hecho sugerido por Haring y Walton (6), de que este polialcohol

actúa como catalizador negativo de la oxidación del Sn (II) por el oxígeno atmosférico.

De este hecho no se hizo aplicación analítica alguna, que conste en la bibliografía, hasta 1961 en que Sletten y Backs (7), encontraron que la adición de glicerol a las disoluciones de cloruro estannoso que utilizaban como reactivo para la determinación colorimétrica de ortofosfatos, conservaba el reactivo mucho más tiempo.

En esta Cátedra se han utilizado por vez primera estas disoluciones en glicerol con útiles aplicaciones prácticas, como ya se ha hecho constar en la introducción de esta Memoria (3, 4, 5).

Quizás el mayor inconveniente de estas disoluciones radica en que la viscosidad de algunas marcas comerciales de glicerol, hace que no fluyan por las paredes de la bureta con la rapidez suficiente, y si bien esta dificultad ha quedado solventada empleando mezclas de glicerol y etanol(3), parece oportuno ensayar otros disolventes, que teniendo cierta semejanza constitucional con el glicerol, sean más fluidos.

En principio, y por tener disponibilidades de los correspondientes productos en el laboratorio, se han utilizado los productos siguientes:

Etilenglicol, butilglicol, 1. 2 propilenglicol, dietilenglicol y sorbitol, además del glicerol.

No hemos encontrado antecedentes bibliográficos alguno que haga referencia al empleo de estos disolventes para preparar disoluciones de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , ni tampoco referencias a si estos productos inhiben, como en el caso del glicerol, la oxidación del Sn (II) por el oxígeno atmosférico, por lo que hemos iniciado el estudio con unas pruebas sencillas sobre la posible solubilidad del  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en los mismos, estabilidad de las soluciones obtenidas, acidez y poder reductor de éstas.

## I. 1. PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES

Se han visto las propiedades físicas y químicas más notables de los disolventes citados al objeto de adquirir información adecuada para ver si alguno de ellos es más apto que el glicerol como disolvente del cloruro estannoso.

En la tabla I se indican los datos referentes a higroscopicidad, densidad y fluidez, y en la tabla II los que expresan la acción sobre ellos del ferricianuro potásico en medio ácido y en medios alcalinos de carbonato e hidróxido sódico, respectivamente, lo que nos dará una idea de su resistencia frente a los oxidantes en principio, más débiles en medio alcalino que el ferricianuro, que han de ser posteriormente valorados con la disolución de cloruro estannoso.



**TABLA I**

Disolventes	Higroscopicidad	Densidad	Fluidez
Etilenglicol	Higroscópico	1,1155	Poco fluido
Dietilenglicol	Muy higroscópico	1,1184	Menos fluido que el anterior
Propilenglicol	Higroscópico	1,0381	3 veces menos fluido que el etilenglicol
Butilglicol	"	1,0059	Fluido
Sorbitol 30% sol. ac.	"	—	Muy fluido
Glicerol	"	1,2620	Muy poco fluido

**TABLA II**

Se expresa por "negativo" la no reducción del ferricianuro y por "positivo" la transformación total o parcial de éste en ferrocianuro.

Disolventes	Sol. ácida		Sol. sat. de $\text{CO}_3\text{Na}_2$		Sol. de $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Observaciones
	Frio	Caliente	Frio	Caliente	Frio	Caliente	
Etilenglicol	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	
Dietilenglicol	"	"	"	pos.	"	pos.	
Propilenglicol	"	"	"	neg.	"	"	
Butilenglicol	"	"	"	"	"	"	El butilenglicol se descompone en medio alcalino, con aparición de dos capas no miscibles.
Sorbitol sol. ac. 30%	"	"	"	pos.	pos.	"	
Glicerol	"	"	"	parcialmente positivo	neg.	pos.	

## CONSECUENCIAS DE LAS TABLAS I Y II

A la vista de estos datos se llega a las conclusiones siguientes:

- a) Que la higroscopicidad de todos ellos es semejante.
- b) Que el orden de fluidez, de mayor a menor, es el siguiente:

sorbitol  
butilglicol  
etilenglicol  
dietilenglicol  
propilenglicol  
glicerol

c) Que no puede usarse el butilglicol en valoraciones en medio alcalino de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  o de  $\text{NaOH}$  por aparecer una reacción secundaria con descomposición del disolvente en productos no miscibles.

d) Que el orden de menor a mayor poder reductor de los disolventes estudiados, frente al ferricianuro es:

etilenglicol  
propilenglicol  
glicerol  
dietilenglicol  
sorbitol

### I. 2. FACILIDAD DE DISOLUCION, ACIDEZ DE LAS MISMAS Y POTENCIALES REDOX DE LAS DISTINTAS DISOLUCIONES

Como el reactivo así obtenido se va a emplear para reducciones en medio alcalino, se ha medido también su potencial redox en este medio, tanto en disoluciones saturadas de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , como en disoluciones de  $\text{NaOH}$ . En todos los casos, se han preparado o intentado preparar, disoluciones de concentración, 0,1N en cloruro estannoso.

Los potenciales y los pH se han medido en potenciómetro marca pH-METER-TYPE PH 390 WTW, con ESC como referencia y de platino como indicador, o de vidrio para el pH.

Las medidas de los potenciales en disoluciones de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  o de  $\text{NaOH}$  se han hecho adicionando al mismo volumen del líquido (60 ml) y con agitación constante, gota a gota, la disolución reactiva, lo mismo que si se estuviera efectuando una valoración, hasta conseguir la estabilización del potencial.

Con esta experiencia se intenta poner de manifiesto el poder reductor del Sn(II) en los distintos disolventes, su estabilidad en los medios alcalinos en los que, posteriormente, se van a efectuar valoraciones; la posible acción del oxígeno atmosférico sobre las mismas y si el propio disolvente actúa como agente enmascarante de los hidróxidos o sales básicas del estaño que pueden formarse a esas alcalinidades, de manera análoga a como actúa el glicerol para determinados cationes entre ellos los del estaño, según trabajos recientes de Pyatniskii y colaboradores (8), comprobados en los trabajos anteriores de esta Cátedra ya citados.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla núm. III.

TABLA III

FACILIDAD DE DISOLUCION, ACIDEZ Y POTENCIALES DE CLORURO ESTA NNOSO 0,1 en DISOLVENTES

DISOLVENTE	FACILIDAD O DIFICULTAD DE DISOLUCION	ACIDEZ de la DISOLUCION	POTENCIAL en mV contra E. S. C. EN SOL. SAT.		
			DE LA DISOL.	EN SOL. SAT. CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	EN SOLUCION NaOH <sup>n</sup> N
Etilenglicol	Se disolvió después de 1 hora.	pH=0,80	+ 35 mV	-760 mV pdo. blanco	-980 mV sin pdo.
Butilglicol	Se disolvió después de 24 horas.	pH=0,60	+190 mV	-700 mV pdo. blanco y descomposición en dos capas no miscibles	-1000 mV pdo. blanco y descomposición en dos capas
1,2 propilenglicol	Se disolvió después de 24 horas.	pH=1,0	+ 40 mV	-740 mV pdo. blanco	-1020 mV ligerísima opalescencia
Dietilenglicol	Se disolvió después de 2 horas.	pH=1,4	+ 80 mV	-720 mV pdo. blanco	-1000 mV ligerísima opalescencia
Sorbitol al 30 % en H2O	Se disolvió rápidamente. la sol. queda ligeramente turbia.	pH=1,7	+ 60 mV	-760 mV ligerísima turbidez	-1020 mV ligera turbidez
Glicerol	Se disolvió después de 2 horas.	pH=1,6	+120 mV	-690 mV ligerísima turbidez	-1000 mV Sin precipitado

## CONSECUENCIAS DE LA TABLA III

### 1.º Facilidad de disolución.

La rapidez de disolución del  $\text{Cl}_2\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ , en concentración 0,1N en los distintos disolventes empleados varía mucho de unos disolventes a otros. A continuación se expresa esta facilidad de disolución en orden decreciente:

Sorbitol (Solución acuosa al 30%)

Etilenglicol

Dietilenglicol

Butilglicol

Glicerol

1,2 propilenglicol

### 2.º Mayor poder reductor (potenciales más bajos) de las distintas disoluciones en medio alcalino.

Medidos los potenciales del cloruro estannoso en los diferentes disolventes y en las disoluciones de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (solución saturada) y de  $\text{NaOH}$  2N, se observa que tienen mayor poder reductor las disoluciones de cloruro estannoso, en  $\text{NaOH}$  2N, como era de esperar, dada la mayor alcalinidad de éstas.

Podemos considerar dos casos:

a) Poder reductor en medio de carbonato sódico (solución saturada). El orden de mayor a menor poder reductor, de las disoluciones es el siguiente:

Sorbitol

Etilenglicol

1,2 propilenglicol

Dietilenglicol

Butilglicol

Glicerol

b) El orden de mayor a menor, en medio de  $\text{NaOH}$ , es el siguiente:

Sorbitol

1,2 propilenglicol

Dietilenglicol

Glicerol

Butilglicol

Etilenglicol

} iguales

} iguales

Sobre este aspecto hay que hacer notar que los valores encontrados a partir de las variaciones del potencial al adicionar el reductor al

medio alcalino son sólo aproximados y tienen, más bien, carácter comparativo.

Durante las experiencias, se observan fluctuaciones del potencial, particularmente cuando éste alcanza valores muy negativos, con retrocesos del potencial, lo que hace sospechar la existencia de una posible acción del oxígeno atmosférico sobre el Sn(II), circunstancia que es importante tener en cuenta a la hora de escoger la disolución más adecuada.

Se han observado los siguientes hechos:

a) **Disolución en etilenglicol:** En carbonato sódico, los potenciales negativos son prácticamente estables, estabilizándose pronto en  $-760$  mV. Sin embargo, en medio más alcalino (NaOH 2N) la inestabilidad es mayor; se observan frecuentemente retrocesos del potencial a valores menos negativos y se tarda en recuperar el potencial inicial.

b) **Disolución en butilglicol:** Potenciales muy inconstantes, que bajan lentamente con la adición del reactivo, con aparición de una reacción secundaria que acarrea la descomposición de la disolución valorante adicionada al medio alcalino, con aparición de saponificación del disolvente,, no miscibles en el agua.

c) **Disolución en 1,2—propilenglicol:** También existen oscilaciones del potencial, particularmente al agitar el líquido, necesitando una mayor cantidad de Sn(II) para que el potencial adquiera el valor constante de  $-760$  mV.

d) **Disolución en dietilenglicol:** También existen fluctuaciones del potencial, si bien la constancia del mismo, al valor de  $-760$  mV, se alcanza pronto. Lo mismo ocurre en medio de NaOH con la única diferencia de que se consiguen valores más negativos.

e) **Disolución en sorbitol:** Apenas existen oscilaciones o retrocesos del potencial, tanto en carbonato sódico como en hidróxido sódico.

f) **Disoluciones en glicerol:** En medio del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  los potenciales tienen pocas variaciones; bajan lentamente con la adición del reactivo. En medio de NaOH la estabilidad es mayor.

A la vista de estas consideraciones, se puede establecer el siguiente orden de prelación de mayor a menor estabilidad:

Sorbitol

Glicerol

Etilenglicol

Propilenglicol

Dietilenglicol

Butilglicol

### I. 3. ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES CON EL TIEMPO

Para saber si la concentración de estas disoluciones se conserva o varía, se han hecho valoraciones de las mismas a distintos intervalos de tiempo.

Se ha escogido como tipo de valoración la del ferricianuro potásico bien seguida potenciométricamente, o bien utilizando el complejo amoniacal de la plata como indicador de punto final, ya que la experiencia de la Cátedra sobre esta valoración (3, 4, 5) es suficientemente amplia como para considerarla como muy segura.

En este ensayo ya no se ha tenido en cuenta la disolución en butilglicol, que ha sido rechazada por su descomposición en medios alcalinos.

Los resultados se expresan en la tabla IV.

TABLA IV

Disolución de $\text{Cl}_2\text{Sn}$ en	Días transcurridos hasta la valoración	Normalidad del $\text{Cl}_2\text{Sn}$
Etilenglicol	El día de su preparación	0,09174
	15	0,08928
	30	0,08547
	40	0,07692
Dietilenglicol	El día de su preparación	0,08695
	15	0,08510
	30	0,08393
	40	0,07891
Propilenglicol	El día de su preparación	0,08474
	15	0,08130
	30	0,06944
	40	0,04825
Sorbitol	El día de su preparación	0,08196
	15	0,06622
	30	0,04761
	40	0,01428
Glicerol	El día de su preparación	0,08902
	15	0,08908
	30	0,08878
	40	0,08858

**CONSECUENCIA:** Es bien notorio, a la vista de la tabla, que las disoluciones en glicerol, son las que mejor se conservan, circunstancia sabida por experiencias anteriores ya consignadas en el comiento del epígrafe I.

Ninguno de los otros disolventes mejora esta cualidad antioxidante del glicerol, poder que aún se manifiesta, aunque en menor grado, en los demás glicoles ensayados y del que carece en absoluto el sorbitol.

## CONCLUSIONES GENERALES DEL APARTADO I.

Del estudio comparativo realizado en los epígrafes precedentes acerca de la fluidez, higroscopicidad, acidez de las disoluciones, potencial redox y estabilidad de las mismas y sopesando todas las posibles ventajas e inconvenientes encontrados, se llega a la conclusión general de que el glicerol tiene la manifiesta ventaja sobre los demás de la estabilidad y de la buena conservación de las disoluciones con él obtenidas, dado su poder antioxidante (6) y que esta ventaja predomina sobre el inconveniente de su mayor viscosidad.

Se rechazan sin más el sorbitol y el butilglicol; el primero por la inestabilidad del Sn(II) disuelto en él y el segundo por su descomposición en medio alcalino. Dado que el etilenglicol disuelve mucho mejor y más rápidamente el  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  y tiene la ventaja sobre el glicerol de una mayor fluidez proponemos sustituir el etanol preconizado para aumentar la fluidez del glicerol (3) por el etilenglicol, con lo que así queda el siguiente **procedimiento** para preparar las disoluciones que vamos a utilizar en adelante.

"El peso teórico de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  necesario para preparar el volumen deseado de disolución 0,1N, se dispone en un matraz erlenmeyer aforado y se adiciona el volumen aproximado de etilenglicol para su disolución (aproximadamente 250 ml. para los 11,275 g de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  necesarios para preparar un litro de solución 0,1N) y se completa el volumen con glicerol, homogenizando la mezcla."

Cuando el glicerol es suficientemente fluido (Merck,  $d=1,221$  P. a. puro bidestilado) no es necesaria la adición de alcoholes.

## II. APLICACIONES CUANTITATIVAS DE LAS DISOLUCIONES DE Sn (II) EN GLICEROL O EN MEZCLAS GLICEROL-ETILENGLICOL

Ya hemos señalado anteriormente que en esta Cátedra se ha utilizado el Sn (II) como reactivo reductimétrico para valoraciones cuantitativas en medios alcalinos de carbonato sódico. Así, se ha determinado el com-

plejo  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  con una disolución clorhídrica de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (2), y se han valorado los aniones ferricianuro y cromato (4) y se ha aplicado el método a la determinación del cromo en aceros ferrocromos y cromitas (5).

R. Rincón, en trabajos efectuados en estos laboratorios (3), estudia el poder reductor de las disoluciones de  $\text{Sn}(\text{II})$  en glicerol y encuentra, desde el punto de vista cualitativo, qué cationes y aniones pueden ser reducidos.

## POSIBILIDAD DE VALORACIONES CUANTITATIVAS

Dado que el problema a valorar hay que disponerle previamente junto con la disolución de carbonato sódico en el recipiente de valoración, los métodos que, en principio, aparecen posibles, quedan restringidos a aquellos cationes que no precipitan con el carbonato sódico, o bien, que esta precipitación puede evitarse por formación de complejos de estabilidad suficiente que eviten la precipitación del catión con el citado reactivo, y que, a su vez, puedan ser reducidos por el  $\text{Sn}(\text{II})$ ; o bien a la de aquellos aniones que en el susodicho medio alcalino de carbonato sódico aún tengan potencial oxidante suficiente para oxidar al  $\text{Sn}(\text{II})$ , sin que afecten al disolvente (glicerol-etilenglicol).

Así pues, se han estudiado los complejos de la plata y del mercurio, donde se han visto posibilidades de valoración en tentativas previas, valoraciones que se expondrán detalladamente más adelante.

Se ha probado igualmente la valoración del  $\text{Bi}(\text{III})$ , en presencia de tartratos, citratos y AEDT como agentes complejantes del catión que evitan su precipitación con carbonato sódico.

En ningún caso se han observado saltos de potencial definidos en la equivalencia. Por lo general, el valor del potencial experimenta un brusco descenso con las primeras adiciones del reactivo y luego fluctúa irregularmente. Hemos comprobado una gran tendencia del bismuto metálico a adherirse al electrodo indicador de platino, lo que puede justificar las dificultades observadas.

Las soluciones clorhídricas de  $\text{Au}(\text{III})$ , cuando no son muy concentradas, con un gran exceso de carbonato sódico, permanecen en disolución. Seguido el proceso de reducción potenciométricamente, aun utilizando electrodo indicador de oro, no se encuentran resultados reproducibles.

Naturalmente, no se ha intentado la valoración del  $\text{Hg}(\text{I})$  por su dismutación en carbonato sódico, ni lo de  $\text{Cu}(\text{II})$ , porque sólo es reducido cuantitativamente a ebullición.

Respecto a los distintos aniones que aún conservan poder oxidante suficiente en el medio alcalino en que trabajamos, el ferricianuro y el cromato ya han sido estudiados, como reiteradamente hemos dicho, en trabajos precedentes en estos laboratorios (4), (5).

El permanganato actúa sobre los disolventes (glicerol y etilenglicol.) a los que oxida, por lo que no es posible su valoración en carbonato sódico. Lo mismo ocurre con los hipohalogenitos.

Sin embargo, las disoluciones de cloramina T, en virtud de su menor potencial redox en medio alcalino, es posible su valoración, como expondremos detalladamente más adelante.

Respecto a los teluritos, más fácilmente reductibles que los teluratos, después de muchos ensayos, y aun cuando en la equivalencia, o en sus proximidades, se observa un salto de potencial de unos 200 mV, se abandonaron los ensayos por obtenerse errores que en algunos casos, superan el 8%.

No se ensayaron selenitos o seleniats, porque la reducción es lenta y sólo tiene lugar la precipitación cuantitativa en caliente.

La reducción del  $H_2O_2$  es también lenta en este medio, y por eso no se ha hecho estudio cuantitativo.

En resumen, el estudio cuantitativo de esta segunda parte, abarca los siguientes epígrafes:

- a) Valoración de los complejos del mercurio (II).
- b) Valoración de los complejos de la plata (I).
- c) Valoración de la cloramina T.

Finalmente, se efectúan algunas valoraciones indirectas utilizando un exceso de ferricianuro potásico como oxidante, y valorando el exceso con la disolución de  $Cl_2Sn$ .

## II. 1. VALORACIONES DE LOS COMPLEJOS DEL Hg (II)

Desde un punto de vista teórico, los potenciales redox de los sistemas Hg (II) como núcleos de complejo/Hg metálico, serán tanto más negativos cuanto más estable sea el complejo(9), (10); o sea, cuanto más pequeño sea el valor de la constante de estabilidad correspondiente, lo que equivale a decir que serán más difícilmente reductibles a mercurio metálico por el Sn (II) a medida que la estabilidad del complejo sea mayor.

Sin embargo, dado que también disminuye el potencial redox del sistema Sn (IV) / Sn (II) en medio alcalino, y que este incremento del poder reductor puede ser suficientemente grande, será posible, en prin-

cipio, conseguir la reducción a Hg metálico por el Sn (II), cualquiera que sea la estabilidad del complejo formado.

Por ejemplo, es sabido el hecho de que el  $I_4Hg^{2-}$  no precipita mercurio metálico por el Sn (II) en medio ácido, pero sí en medio alcalino, circunstancia que utiliza S. Arribas en Marcha Analítica de Cationes sin precipitación de sulfuros (11) para efectuar un reconocimiento directo del  $Hg^{2+}$  con Sn (II) mediante un ensayo que resulta prácticamente específico, y cuyos detalles y aplicaciones a otros campos está en estudio en esta Cátedra(12).

En la tabla V se consignan los valores, sacados de la bibliografía de las distintas constantes de los complejos del Hg (II).

**TABLA V (13)**

Compuesto	Valor de K	p K
$Cl_2Hg$	1, $7,10^{-13}$	12,78
$Cl_4Hg^{2-}$	1, $2,10^{-15}$	14,92
$(SCN)_2Hg$	3, $4,10^{-15}$	17,47
$(SCN)_4Hg^{2-}$	5, $9,10^{-22}$	21,23
$I_4Hg^{2-}$	1,48, $10^{-30}$	29,83
$(S_2O_3)_2Hg^{2-}$	3, $6,10^{-30}$	29,44
$(S_2O_3)_3Hg^{4-}$	1,26, $10^{-32}$	31,90
$(S_2O_3)_4Hg^{6-}$	2, $8,10^{-34}$	33,24
$(CN)_4Hg^{2-}$	4, $10^{-42}$	41,40
Y $Hg^{2+}$	3, $10,10^{-21}$	22,51

ANTECEDENTES.—En la bibliografía consultada no se encuentra descrito más que un procedimiento basado en un proceso redox llevado a cabo en medio alcalino para valorar los complejos del Hg (II) y ha sido precisamente efectuado en esta Cátedra, empleando el Sn (II) como agente reductor del  $Hg(SCN)_4^{2-}$ (2).

Sin embargo, sí que existen algunas citas, aunque escasas, del empleo de los citados complejos para otras valoraciones. Así, C. del Fresno y Alvarez Piquero (14), determinan As (III) y Sb (III), pero no Sn (II), con el complejo  $I_4Hg^{2-}$  en medios fuertemente básicos de NaOH.

F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas (15) valoran directamente el ión ferricianuro con  $I_4Hg^{2-}$  en disolución 2N de NaOH e indirectamente sales crómicas, arsenitos, peróxido de hidrógeno e hidracina.

F. Lucena (16), valora también el ión ferricianuro directamente con  $(SCN)_4Hg^{2-}$  a diversos medios de pH, encontrando buenos valoses en disoluciones de carbonato sódico, pero no en medios de NaOH.

En experiencias anteriores, realizadas en esta Cátedra(1), se hizo un intento de valorar, además del mercuritiocianato citado, otros complejos del mercurio, utilizando soluciones clorhídricas de Sn (II) y trabajando incluso en atmósfera inerte de  $CO_2$ , no encontrando resultados satisfactorios, posiblemente porque la acidez elevada de las disoluciones de  $Cl_2Sn$  introducían reacciones secundarias con posible descomposición de los complejos ensayados.

Sin embargo, reproducido el intento ahora con las disoluciones en glicerol del  $Cl_2Sn$ , o con disoluciones en mezclas glicerol-etilenglicol, los resultados han sido satisfactorios, conforme se expone más adelante.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos empleados

**Cloruro estannoso O, 1N.**—Se han preparado dos tipos de disoluciones: una, la A), en glicerol Merck, para análisis; otra, la B), en una mezcla de tres partes de glicerol y una de etilenglicol; ambas a partir de la sal bihidratada  $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$ , pura, para análisis.

La disolución A) se prepara, disolviendo la cantidad teórica de cloruro estannoso en el volumen requerido de glicerol y se deja estar hasta la disolución total. No es conveniente agitar, pues se introducen burbujas de aire que pueden facilitar la oxidación de Sn (II) a Sn (IV).

Para obtener la disolución B), la cantidad teórica de la sal se añade a 250 ml de etilenglicol, y se deja estar hasta disolución completa. Se completa el volumen con glicerol y se homogeneiza la mezcla.

### Valoración de las disoluciones de $Cl_2Sn$

Como ya se ha dicho anteriormente, se ha escogido como tipo de valoración de estas disoluciones, la del ferricianuro potásico, suficientemente comprobada en esta Cátedra (3, 4, 5), bien seguida potenciométricamente, o bien usando el complejo amoniacal de la plata como indicador de punto final.

Se ha empleado una disolución 0,1000N exacta de  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  purísimo, para análisis, Merck, previamente secada a  $110^\circ\text{C}$ , considerada como tipo primario(17), (18).

Se han obtenido los siguientes factores:

Solución A) = 0,915; Solución B) = 0,904

**Carbonato sódico.**—Solución saturada en agua destilada del producto puro, para análisis, cristalizado.

**Complejos del mercurio (II).**—Se han preparado en el mismo momento de su utilización a partir de una disolución 0,1N de nitrato mercuríco valorada por el método de Volhard (19), utilizando como indicador el alumbre férrico.

El volumen que se intenta valorar se dispone en el recipiente de valoración; se adicionan unos ml de la disolución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total y, posteriormente, solución 2N del reactivo complejante hasta disolución total del precipitado. Se completa con carbonato sódico hasta el volumen requerido para la valoración y se procede a realizar ésta conforme se indica en el procedimiento operatorio.

#### Dispositivos y aparato utilizado

Se ha seguido el curso de la valoración potenciométrica empleando un valorador WTW, tipo pH 390, cuya escala está comprendida entre + 1500 y — 1500 mV, con electrodos de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia.

Cuando es preciso hacer la valoración en atmósfera inerte se emplea un vaso especial de doble pared, por si es necesario calentar, con tapa perfectamente ajustada y construida de manera adecuada para poder colocar en ella: los electrodos, la bureta, y permitir la entrada y salida del  $\text{CO}_2$ . Figs. 1 y 2.

## II. 2. VALORACION DEL $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$

Aunque esta valoración ya ha sido conseguida satisfactoriamente en esta Cátedra(2) con disoluciones corrientes de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en  $\text{ClH}$ , se ha ensayado si es posible realizarla también con el reactivo disuelto en glicerol y en mezcla de etilenglicol-glicerol y se han obtenido resultados poco concordantes, ya que si el  $\text{CO}_2$  que se produce al caer la disolución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en  $\text{ClH}$  sobre el exceso de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  que contiene el complejo a valorar garantiza la atmósfera inerte, no ocurre así cuando se emplean soluciones de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en glicerol o en glicerol-etilenglicol, pues el pH que poseen estas

soluciones no permite la formación de  $\text{CO}_2$ . Es, por tanto, indispensable, para obtener buenos resultados en esta volumetría, operar en atmósfera inerte de  $\text{CO}_2$ . En estas condiciones se han obtenido valores constantes y saltos de potencial bien definidos.

### PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A la disolución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  0,1N de  $f = 1,05$ , dispuesta en el vaso especial para valoraciones en atmósfera inerte de  $\text{CO}_2$ , se adicionan unos ml de solución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total y, a continuación, solución 2N de SCNK hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml más de carbonato sódico, más un poco de producto sólido y se procede a realizar la valoración con cloruro estannoso en glicerol de  $f = 0,915$  (solución A), y en mezcla de glicerol etilenglicol de  $f = 0,904$  (solución B). El transcurso de la valoración se sigue potenciométricamente, con electrodo de platino como indicador y ESC como referencia. Se utiliza un agitador magnético, ya que el dispositivo de atmósfera inerte no permite la agitación mecánica.

Los resultados obtenidos utilizando la solución A) se encuentran en la tabla VI; en la VII, los que se obtienen con la solución B); en la tabla VIII las variaciones del potencial, y en la fig. 4 la gráfica correspondiente.

**TABLA VI**

Soluciones:

1.  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$  0,1N de  $f = 1,05$
2.  $\text{Cl}_3\text{Sn}$  (en glicerol) 0,1N  $f = 0,915$  — (Disolución A)
3.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (disolución saturada del producto cristalizado)

MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000N corregi dos puestos	MI de $\text{Cl}_3\text{Sn}$ 0,0915N gas- tados	MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000N encon- trados	Error absoluto	Error relativo	Diferencia %
5,25	5,75	5,26	+ 0,01	0,0019	+ 0,19
10,50	11,55	10,56	+ 0,06	0,0057	+ 0,57
15,75	17,25	15,78	+ 0,03	0,0019	+ 0,19
21	23,05	21,09	+ 0,09	0,0042	+ 0,42
26,25	28,70	26,26	+ 0,01	0,00038	+ 0,03
31,5	34,45	31,52	+ 0,02	0,00063	+ 0,06

**TABLA VII**

Soluciones:

1.  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$  0,1N de  $f = 1,05$
2.  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (en mezclas de etilenglicol-glicerol) 0,1N;  $f = 0,904$
3.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (disolución saturada del producto cristalizado)

MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000 N corre- gidos puestos	MI de $\text{Cl}_2\text{Sn}$ 0,0804 N gastados	MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000 N encontrados	Error absoluto	Error relativo	Diferencia %
5,25	5,85	5,28	+ 0,03	0,005	+ 0,5
10,50	11,65	10,53	+ 0,03	0,0027	+ 0,27
15,75	17,50	15,82	+ 0,07	0,0044	+ 0,44
21	23,30	21,06	+ 0,06	0,0028	+ 0,28
26,25	29,10	26,30	+ 0,05	0,0019	+ 0,19
31,5	34,85	31,50	—	—	—

**TABLA VIII**

Se valoran 10 ml. de mercuritiocianato equivalentes a 10,50 ml. 0,1000 N

**VARIACIONES DE POTENCIAL**

Ml. de $\text{Cl}_2$ Sn añadidos	Potencial en mV. contra E.S.C.	$\Delta E / \Delta V$
0,00	+ 75	
2,00	+ 73	1
4,00	+ 70	1,5
6,00	+ 65	2,5
8,00	+ 50	7,5
10,00	+ 30	10
11,00	0	30
11,10	- 10	100
11,20	- 20	100
11,30	- 30	100
11,35	- 40	200
11,40	- 50	200
11,45	- 70	400
11,50	- 90	400
11,55	- 120	600
11,60	- 150	600
11,65	- 190	800
11,70	- 400	4.200 Máx.
11,80	- 460	600
12,00	- 500	200
12,20	- 530	150
12,30	- 540	100
12,40	- 550	100
12,50	- 560	100

ml. de mercuritiocianato puestos ..... 10,50  
 ml. de mercuritiocianato encontrados ..... 10,53  
 Diferencia % ..... +0,24

## PRECISION DE LOS RESULTADOS

Con objeto de fijar la reproductividad de los procedimientos consignados y, en consecuencia, la bondad y grado de concordancia de los mismos, así como si un resultado es o no, aceptable o rechazable, se han hallado la desviación media y la desviación normal o standard a partir de un conjunto de diez determinaciones sobre el mismo volumen de muestra.

La desviación media,  $\sigma$ , es la media aritmética del conjunto de las desviaciones,  $d$ , entendiéndose por desviación la diferencia entre el valor hallado y la medida aritmética de los valores hallados.

$$\sigma = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n}{n} = \frac{\sum d}{n}$$

La desviación normal, standard o cuadrática  $\sigma$  es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones partidas por el número de determinaciones menos uno

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

Para rechazar un resultado se adopta el criterio usualmente establecido, de que la desviación de dicho resultado  $d_i$  sea igual o mayor que el doble de la desviación normal:

$$d_i \geq 2\sigma$$

Los resultados obtenidos para la valoración de  $\text{Hg}^{2+}$  en su complejo con tiocianato, se encuentran en las tablas IX y X.

**TABLA IX**

Valores encontrados en la determinación de 10 ml de  $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$  0,1N de  $f = 1,05$  con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  disuelto en glicerol, 0,1N de  $f = 0,915$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$ 0,105N	ml de $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,56	10,56	0,00
2	10,54		- 0,02
3	10,56		0,00
4	10,59		+ 0,03
5	10,56		0,00
6	10,54		- 0,02
7	10,56		0,00
8	10,56		0,00
9	10,55		- 0,01
10	10,53		+ 0,02

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

$$\sigma = 0,0155$$

$$2\sigma = 0,031$$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$

TABLA X

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$  0,1N de  $f=1,05$  con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , disuelto en etilenglicol-glicerico, 0,1N de  $f=0,904$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,105N	Ml de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,52	10,53	— 0,01
2	10,53		0,00
3	10,53		0,00
4	10,54		+ 0,01
5	10,51		— 0,02
6	10,55		+ 0,02
7	10,53		0,00
8	10,56		+ 0,03
9	10,50		— 0,03
10	10,53		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2 \sigma$

$$\sigma = 0,0177$$

$$2 \sigma = 0,0354$$

## II. 3. VALORACION DEL $I_4Hg^{2+}$

Esta volumetría ha sido intentada anteriormente en estos laboratorios, sin éxito, utilizando disoluciones clorhídricas del reactivo  $Cl_2Sn$ . En este caso, no se logran saltos de potencial definidos y los valores sucesivos del potencial del sistema reaccionante acusan fluctuaciones y retrocesos continuados. Ni aun operando en atmósfera inerte, se obtuvieron valores concordantes.

Sin embargo, con las soluciones A y B., se obtienen resultados buenos, sin necesidad de atmósfera inerte, conforme se indican en las tablas que vienen a continuación.

La explicación a este hecho posiblemente se encuentre en el poder complejante y antioxidante de la glicerina, aparte de la escasa acidez de las disoluciones. El poder complejante impide la precipitación de sales básicas de Sn (IV), lo que favorece la reducción impidiendo la superposición de reacciones secundarias que afecten al potencial, mientras que la pequeña acidez mantiene el pH prácticamente constante aun en el lugar de contacto del reactivo con el problema.

### PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A volúmenes distintos de la disolución de  $(NO_3)_2Hg$  0,1N de  $f=0,992$ , dispuestos en el vaso de valoración, se adiciona disolución saturada de  $CO_3Na_2$  hasta precipitación total y, a continuación, disolución 2N de IK hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml más de disolución de carbonato sódico más unos gramos de producto sólido. Se introducen los electrodos y el sistema de agitación mecánica y se procede a la valoración.

En las tablas XI, XII y XIII se expresan los resultados hallados con las soluciones A y B y las variaciones del potencial y en la fig. 4 la gráfica correspondiente a dichas variaciones en función del volumen del reactivo añadido.

Los datos que señalan la precisión del método en el procedimiento operatorio seguido se encuentran en las tablas XIV y XV.



TABLA XI

Soluciones:

1.— $I_4Hg^{2-}$  0,1N de  $f = 0,992$ .2.— $Cl_2Sn$  (en glicerol) 0,1N  $f = 0,915$  (Disolución A).3.— $CO_3Na_2$  (disolución saturada del producto cristalizado).

ml de $I_4Hg^{2-}$ 0,1000N corre- gidos puestos	ml de $Cl_2Sn$ 0,0915N gastados	ml de $I_4Hg^{2-}$ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia % /.
4,96	5,40	4,94	0,02	0,004	- 0,4
9,92	10,85	9,93	0,01	0,001	+ 0,1
14,88	16,3	14,91	0,03	0,002	+ 0,2
19,84	21,7	19,85	0,01	0,0005	+ 0,05
24,80	27,15	24,84	0,04	0,0006	+ 0,16
29,76	32,55	29,78	0,02	0,0016	+ 0,06

**TABLA XII**

Soluciones:

- 1.— $I_4Hg^{2+}$  0,1N de  $f = 0,992$ .
- 2.— $Cl_2Sn$  (en mezclas de etilenglicol-glicerico) 0,1N;  $f = 0,8333$ .
- 3.— $CO_3Na_2$  saturado.

ml de $I_4Hg^{2+}$ 0,1000N gastados	ml de $Cl_2Sn$ 0,08333N gastados	ml de $I_4Hg^{2+}$ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	diferencia °
4,96	6,00	5	0,04	0,008	+ 0,8
9,92	11,95	9,96	0,04	0,004	+ 0,4
14,88	17,90	14,92	0,04	0,0026	+ 0,26
19,84	23,85	19,87	0,03	0,0015	+ 0,15
24,80	29,80	24,83	0,03	0,0012	+ 0,12
29,76	35,75	29,79	0,03	0,001	+ 0,1

**TABLA XIII**

Se valoran 10 ml. de iodomercuriato equivalentes a 9,92 ml. 0,1000 N.

VARIACIONES DE POTENCIAL

Ml de $\text{Cl}_2$ Sn añadidos	Potencial en mV contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	— 130	15
2,00	— 160	20
4,00	— 200	25
6,00	— 250	—
8,00	— 250	25
9,00	— 300	30
9,50	— 315	30
10,00	— 330	40
10,50	— 350	40
11,00	— 370	40
11,50	— 390	100
11,60	— 400	—
11,65	— 400	—
11,70	— 400	100
11,75	— 405	100
11,80	— 410	100
11,85	— 415	100
11,90	— 420	200
11,95	— 680	5.000 → Máx.
12,00	— 430	200
12,05	— 690	200
12,10	— 700	200
12,15	— 710	200
12,20	— 720	200
12,30	— 730	

ml de  $\text{I}_4 \text{ Hg}^{2+}$  puestos ..... 9,92  
 ml de  $\text{I}_4 \text{ Hg}^{2+}$  encontrados ..... 9,96  
 Diferencia por 100 ..... + 0,4

TABLA XIV

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de  $I_4Hg^{2+}$  0,1N de  $f = 0,992$  con  $Cl_2Sn$ , disuelto en glicerol, 0,1N de  $f = 0,915$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $I_4Hg^{2+}$ 0,0992N	ml de $I_4Hg^{2+}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,92	9,93	- 0,01
2	9,96		+ 0,03
3	9,93		0,00
4	9,92		- 0,01
5	9,93		0,00
6	9,97		+ 0,04
7	9,93		0,00
8	9,91		- 0,02
9	9,93		0,00
10	9,92		- 0,01

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0188$$

$$2\sigma = 0,0376$$

No se rechaza el resultado número 6, aunque el valor de su desviación es mayor que  $2\sigma$  ya que la diferencia entre el valor de esta desviación y  $2\sigma$  es mínimo.

**TABLA XV**

Valores encontrados en la determinación del 10 ml. de  $I_4Hg^{2-}$  0,1N de  $f = 0,992$  con  $Cl_2Sn$ , disuelto en etilenglicol-glicerol 0,1N de  $f = 0,8333$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $I_4Hg^{2-}$ 0,0992N	ml de $I_4Hg^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,96	9,96	0,00
2	9,93		- 0,03
3	9,96		0,00
4	9,99		+ 0,03
5	9,95		- 0,01
6	9,96		0,00
7	9,96		0,00
8	9,95		- 0,01
9	9,96		0,00
10	9,99		+ 0,03

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

$$\sigma = 0,0179$$

$$2 \sigma = 0,0358$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2 \sigma$

## II. 4. VALORACION DEL Hg(AEDT)<sup>2-</sup>

Por vez primera se efectúa la valoración de este complejo por precipitación de mercurio metálico. No existen antecedentes bibliográficos a este respecto, aunque el AEDT, como ocurre con otros cationes, haya sido ampliamente utilizado en valoraciones complexométricas de compuestos del mercurio(20).

Las primeras tentativas para efectuar esta valoración, seguida potenciométricamente, realizadas al aire, no dieron resultados satisfactorios. Las fluctuaciones y retrocesos del potencial eran tan continuados que no era posible fijar con exactitud el punto de equivalencia.

Sin embargo, realizada la valoración en atmósfera de CO<sub>2</sub> se obtuvieron resultados concordantes y reproducibles, conforme señalan las tablas que se insertan a continuación.

Es de resaltar el hecho de que de los diversos complejos del mercurio ensayados, los del mercuriotiocianato y AEDT necesitan atmósfera inerte, circunstancia que no es necesaria para valorar los complejos con yoduro o tiosulfato. Dado que la constante de estabilidad de estos dos últimos es mayor que la de los dos primeros (tabla V), se puede adelantar la hipótesis de que en los complejos menos perfectos tienen lugar reacciones secundarias, posiblemente con el anión que funciona como ligando, con intervención del oxígeno atmosférico.

### PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A la disolución de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg 0,1N de  $f = 1,05$  dispuesta en el vaso especial para valoraciones en atmósfera inerte de CO<sub>2</sub>, se adicionan unos ml de solución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total, y, a continuación, solución al 5% de AEDT hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml más de carbonato sódico más un poco de producto sólido y se procede a realizar la valoración con cloruro estannoso en glicerol de  $f = 0,915$  (solución A), y en mezcla de glicerol-etilenglicol de  $f = 0,904$  (solución B). El transcurso de la valoración se sigue potenciométricamente con electrodo de platino como indicador y E. S. C. como referencia, utilizando agitación magnética.

Los resultados obtenidos utilizando la solución A, se encuentran en la tabla XVI; en la XVII, los que se obtienen con la solución B, y en la XVIII, las variaciones de potencial. En la figura 5 se representa la gráfica correspondiente.

Los datos que señalan la precisión del método en el procedimiento operatorio seguido, se encuentran en las tablas XIX y XX.

TABLA XVI

Soluciones:

1. Hg(AEDT)<sup>2-</sup> 0,1N de f = 1,05
2. Cl<sub>2</sub>Sn (en glicerol) 0,1N f = 0,915
3. CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de Hg(AEDT) <sup>2-</sup> 0,100N corregidos puestos	ml de Cl <sub>2</sub> Sn 0,0915N gastados	ml de Hg(AEDT) <sup>2-</sup> 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia $\frac{v_1}{v_0}$
5,25	5,75	5,26	0,01	0,0019	+ 0,19
10,50	11,50	10,52	0,02	0,0019	+ 0,19
15,75	17,25	15,73	0,02	0,0012	- 0,12
21,00	23,00	21,04	0,04	0,0019	+ 0,19
26,25	28,70	26,26	0,01	0,0003	+ 0,03
31,50	34,40	31,47	0,03	0,0009	- 0,09

**TABLA XVII**

Soluciones:

1. Hg(AEDT)<sup>2-</sup> 0,1N de f = 1,05
2. C<sub>2</sub>Sn (en mezclas de etilenglicol-glicerol) 0,1N f = 0,904
3. CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de Hg(AEDT) <sup>2-</sup> 0,1000N corregidos puestos	ml de Cl <sub>2</sub> Sn 0,0904N gastados	ml de Hg(AEDT) <sup>2-</sup> 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia % /o
5,25	5,75	5,9	0,06	0,011	- 1,1
10,50	11,65	10,53	0,03	0,0028	+ 0,28
15,75	17,45	15,77	0,02	0,0012	+ 0,12
21,00	23,20	20,97	0,03	0,0014	- 0,14
26,25	29,05	26,26	0,01	0,0003	+ 0,03
31,50	34,80	31,45	0,05	0,0015	- 0,15

**TABLA XVIII**

Se valoran 10 ml de Hg (AEDT)<sup>2-</sup> equivalentes a 10,50 ml 0,1000N

**VARIACIONES DE POTENCIAL**

MI. de Cl <sub>2</sub> Sn. añadidos	Potencia en mV. contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	— 30	15
2,00	— 60	5
4,00	— 70	5
6,00	— 80	5
8,00	— 90	7,5
10,00	— 105	15
11,00	— 120	—
11,10	— 120	50
11,20	— 125	50
11,30	— 130	—
11,40	— 130	—
11,45	— 130	—
11,50	— 130	200
11,55	— 140	200
11,60	— 150	5.200 → Máx.
11,65	— 410	400
11,70	— 430	200
11,80	— 450	200
11,90	— 470	100
12,00	— 480	100
12,10	— 490	—
12,20	— 490	50
12,30	— 495	50
12,40	— 500	—

MI de Hg (AEDT)<sup>2-</sup> puestos ..... 10,50  
 MI. de Hg (AEDT)<sup>2-</sup> encontrados ..... 10,53  
 Diferencia % ..... +0,28

TABLA XIX

Valores encontrados en la determinación de 10 ml de  $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$  0,1N de  $f = 1,05$  con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , disuelto en glicerol 0,1N  $f = 0,915$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$ 0,105N	ml de $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,52		0,00
2	10,55		+ 0,03
3	10,54		+ 0,02
4	10,52		0,00
5	10,50	10,52	- 0,02
6	10,49		- 0,03
7	10,55		+ 0,03
8	10,52		0,00
9	10,52		0,00
10	10,51		= 0,01

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,02$$

$$2\sigma = 0,04$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$

**TABLA XX**

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de  $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$  0,1N de  $f = 1,05$  con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , disuelto en etilenglicol-glicerol, 0,1N de  $f = 0,904$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$ —0,105N	ml de $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,53		0,00
2	10,53		0,00
3	10,52		— 0,01
4	10,55		+ 0,02
5	10,51	10,53	— 0,02
6	10,56		+ 0,03
7	10,53		0,00
8	10,50		— 0,03
9	10,54		+ 0,01
10	10,53		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0177$$

$$2 \sigma = 0,0354$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$

## II. 5. VALORACION DEL $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$

Esta volumetría, lo mismo que la del  $I_4Hg^{2-}$ , ya ha sido intentada, sin éxito, en esta Cátedra, utilizando  $Cl_2Sn$  disuelto en ácido clorhídrico. Posiblemente los resultados poco satisfactorios encontrados fueron debidos a la acidez proporcionada por la disolución clorhídrica del  $Cl_2Sn$ , que al caer sobre la disolución alcalina del  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  destruyen parcialmente el complejo. Sin embargo, con las soluciones de  $Cl_2Sn$  en glicerol y en glicerol-etilenglicol, se obtienen resultados buenos sin necesidad de atmósfera inerte, conforme señalan las tablas correspondientes.

### PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A volúmenes distintos de la disolución de  $(NO_3)_2Hg$  0,1N de  $f = 0,992$  dispuestos en el vaso de valoración se adiciona solución saturada de  $CO_3Na_2$  hasta precipitación total y, a continuación, disolución 2 N de  $S_2O_3Na_2$  hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml. más de disolución de carbonato sódico, más unos gramos del producto sólido, se introducen los electrodos y el sistema de agitación mecánica y se procede a la valoración.

En las tablas XXI, XXII y XXIII se exponen los resultados hallados con las soluciones A y B y las variaciones de potencial, y en la fig. 6, la gráfica correspondiente a dichas variaciones en función del volumen del reactivo añadido.

Los datos que indican la precisión del método descrito se encuentran en las tablas XXIV y XXV.

Volumen de $(NO_3)_2Hg$ (ml)	Volumen de $CO_3Na_2$ (ml)	Volumen de $S_2O_3Na_2$ (ml)	Potencial (V)	Observaciones
10	10	10	0,10	
20	20	20	0,15	
30	30	30	0,20	
40	40	40	0,25	
50	50	50	0,30	
60	60	60	0,35	
70	70	70	0,40	
80	80	80	0,45	
90	90	90	0,50	

TABLA XXI

Soluciones:

1.  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  0,1N de  $f = 0,992$
2.  $Cl_2Sn$  (en glicerol) 0,1N  $f = 0,915$
3.  $CO_3Na_2$  (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N corregidos puestos	ml de $Cl_2Sn$ 0,0915N gastados	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,96	5,50	4,94	0,02	0,004	- 0,4
9,92	10,90	9,97	0,05	0,005	+ 0,5
14,88	16,30	14,91	0,03	0,002	+ 0,2
19,84	21,70	19,85	0,01	0,0004	+ 0,04
24,80	27,20	24,78	0,02	0,0008	- 0,08
29,76	32,50	29,73	0,03	0,001	- 0,1

TABLA XXII

Soluciones:

1.  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  0,1N de  $f = 0,992$
2.  $Cl_2Sn$  (en mezclas de etilenglicol-glicerol) 0,1N  $f = 0,8333$
3.  $CO_3Na_2$  (solución saturada del producto cristalizado)

ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N corregidos puestos	ml de $Cl_2Sn$ 0,08333N gastados	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,96	5,90	4,92	0,04	0,008	- 0,8
9,92	11,90	9,92	0,00	0,000	0,00
14,88	17,80	14,83	0,05	0,0033	- 0,3
19,84	23,80	19,83	0,01	0,0005	- 0,05
24,80	29,80	24,83	0,03	0,0012	+ 0,12
29,76	35,80	29,83	0,07	0,0023	+ 0,23

**TABLA XXIII**

Se valoran 10 ml. de  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  equivalentes a 9,92 ml. 0,1000N

**VARIACIONES DE POTENCIAL**

ml de $Cl_2$ Sn. añadidos	Potencial en mV. contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	— 195	20
2,00	— 235	20
4,00	— 275	20
6,00	— 315	22,5
8,00	— 360	25
9,00	— 385	—
10,00	— 385	—
10,50	— 385	30
11,00	— 400	—
11,50	— 400	—
11,55	— 400	100
11,60	— 405	100
11,65	— 410	200
11,70	— 420	200
11,75	— 420	300
11,80	— 435	5.300 → Máx.
11,85	— 700	300
11,90	— 715	150
12,00	— 730	—
12,10	— 730	100
12,20	— 740	100
12,30	— 750	100
12,40	— 760	—
12,50	— 760	—
12,60	— 760	—

ml. de  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  puestos ..... 9,92  
 ml. de  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  encontrados ..... 9,92  
 Diferencia % ..... no hay



TABLA XXIV

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  0,1N de  $f = 0,992$  con  $Cl_2Sn$ , disuelto en glicerol, 0,1N de  $f = 0,915$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,0992N	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,00		+ 0,03
2	9,96		- 0,01
3	9,97		0,00
4	9,97		0,00
5	9,94	9,97	- 0,03
6	9,99		+ 0,02
7	9,97		0,00
8	9,97		0,00
9	9,97		0,00
10	9,98		+ 0,01

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0163$$

$$2 \sigma = 0,0326$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2 \sigma$

**TABLA XXV**

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  0,1N de  $f = 0,992$  con  $Cl_2Sn$  disuelto en etilenglicol-glicerol, 0,1N de  $f = 0,833$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ —0,0992N	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,95		+ 0,03
2	9,92		0,00
3	9,93		+ 0,01
4	9,92		0,00
5	9,92	9,92	0,00
6	9,90		— 0,02
7	9,89		— 0,03
8	9,92		0,00
9	9,96		+ 0,04
10	9,92		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0208$$

$$2 \sigma = 0,0416$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$

## II. 6. VALORACION DEL COMPLEJO AMONIAICAL DE LA PLATA

Entre las numerosas aplicaciones analíticas de las sales de plata en volumetrías de precipitación o de formación de complejos, o bien entre los variados métodos descritos por la literatura para valorar sales de plata, son muy escasos los que se basan en una precipitación del catión al estado elemental, y entre éstos, todavía menos, los que operan en medio alcalino.

Posiblemente fueron C. del Fresno y E. Mairlot (21), los primeros que valoraron el catión  $Ag^+$  en medio alcalino, empleando sulfato de vanadilo como agente reductor y utilizando el método potenciométrico para detectar el punto final.

En medio ácido, se han utilizado como agentes reductores el ácido fórmico, el formaldehído, el ácido ascórbico y el cinc metálico. Parece ser que es el ácido ascórbico el que da mejores resultados (22).

Más recientemente, se ha propuesto el sulfato ferroso en presencia de AEDT, a pH 5 regulado, para la precipitación de pequeñas cantidades de plata (23).

No hemos encontrado otros antecedentes que determinen la plata por precipitación al estado elemental en medio alcalino, ni tampoco referencia alguna al empleo del  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  como agente reductor.

Ya hemos dejado constancia reiterada de que el complejo amoniacal de la plata se ha empleado como indicador de punto final en la valoración de ferricianuros (4) en estos laboratorios, y dada la facilidad con la que la plata se reduce, parece oportuno intentar esta valoración, bien en este complejo amoniacal o en otros suficientemente estables que impidan la precipitación de la plata con el carbonato sódico.

Se han ensayado, además del complejo amoniacal, los que forma el catión con cianuro potásico, con tiosulfato sódico y con AEDT.

El complejo cianurado no es reducido por el Sn (II) en medio alcalino de carbonato sódico; el complejo tiosulfúrico tiene el inconveniente de su inestabilidad y fácil dismutación con precipitación  $\text{SAg}_2$ , negro.

En los intentos de valoración, a partir del complejo con AEDT, no se hallan valores concordantes, ni reproducibles, ni aun utilizando electrodo de plata como indicador o trabajando en atmósfera inerte.

Por consiguiente, sólo ha podido ser estudiada con amplitud la valoración del complejo amoniacal.

## PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A la disolución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,1N Merck, pura para análisis, disuelta en el vaso de valoración se adiciona disolución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total y a continuación disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N hasta disolución completa del precipitado.

Se añaden unos 50 ml. más de solución saturada de carbonato sódico más un poco del producto sólido y se procede a realizar la valoración con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en glicerol de  $f = 0,960$  (solución A) y en mezcla de glicerol-etilenglicol de  $f = 1,05$  (solución B). La valoración se sigue potenciométricamente con electrodo de platino como indicador y E. S. C. como referencia. La agitación utilizada fue mecánica. Es independiente verificar la valoración al aire o en atmósfera inerte de  $\text{CO}_2$ .

Los resultados obtenidos utilizando la solución A se encuentran en la tabla XXVI, en la XXVII los que se obtienen con la solución B; en la tabla XXVIII, las variaciones de potencial y en las figura 7 la gráfica correspondiente a dichas variaciones.

Los datos que señalan la precisión del método en el procedimiento operatorio seguido, se encuentran en las tablas XXIX y XXX.

**TABLA XXVI**

Soluciones:

1.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  0,1N
2.  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (en glicerol) 0,1N de  $f = 0,906$  (disolución A)
3.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N puestas	ml de $\text{Cl}_2\text{Sn}$ 0,0906N gastados	ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
5	5,50	4,98	0,02	0,004	— 0,4
10	11,20	10,04	0,04	0,004	+ 0,4
15	16,60	15,03	0,03	0,002	+ 0,2
20	22,10	20,02	0,02	0,001	+ 0,10
25	27,70	25,09	0,09	0,0036	— 0,36
30	33,30	30,16	0,16	0,0053	+ 0,53

**TABLA XXVII**

Soluciones:

1.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  0,1N
2.  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (etilenglicol-glicerol) de  $f = 1,05$  (disolución B)
3.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N puestas	ml de $\text{Cl}_2\text{Sn}$ 0,105N gastados	ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
5	4,75	4,99	0,01	0,002	— 0,2
10	9,55	10,02	0,02	0,002	+ 0,2
15	14,30	15,01	0,01	0,0006	+ 0,06
20	19,10	20,05	0,05	0,0025	+ 0,25
25	23,80	24,99	0,01	0,0004	— 0,04
30	28,60	30,03	0,03	0,001	+ 0,10

**TABLA XXVIII**

Se valoran 10 ml. de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  0,1000 N.

**VARIACIONES DE POTENCIAL**

Ml. de $\text{Cl}_2$ Sn añadidos	Potencial en mV contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	+ 115	
1,00	+ 110	5
2,00	+ 105	5
3,00	+ 100	5
4,00	+ 95	5
5,00	+ 85	10
6,00	+ 75	10
7,00	+ 65	10
7,50	+ 60	10
8,00	+ 50	20
8,50	+ 30	40
9,00	+ 10	40
9,10	0	100
9,20	— 10	100
9,30	— 20	100
9,35	— 30	200
9,40	— 40	200
9,45	— 60	400
9,50	— 85	500
9,55	— 320	4.700 → Máx.
9,60	— 320	—
9,70	— 330	100
9,80	— 340	100
9,90	— 350	100
10,00	— 360	100

Ml. $\text{NO}_3$ Ag. O,IN puestos .....	10,00
Ml. $\text{NO}_3$ Ag. O,IN encontrados .....	10,02
Diferencia % .....	+0,20

**TABLA XXIX**

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  0,1N de  $f = 1,000$  con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  disuelto en glicerol 0,1N de  $f = 0,906$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1000N	ml $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,04		0,00
2	10,04		0,00
3	10,02		- 0,02
4	10,07		+ 0,03
5	10,04	10,04	0,00
6	10,05		+ 0,01
7	10,04		0,00
8	10,04		0,00
9	10,04		0,00
10	10,02		- 0,02

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0143$$

$$2 \sigma = 0,0286$$

No se rechaza el resultado número 4, aunque **el valor de** su desviación es mayor que  $2 \sigma$ , ya que la diferencia entre el valor de esta desviación y  $2 \sigma$  es mínima.

TABLA XXX

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  0,1N de  $f = 1,000$  con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  disuelto en etilenglicol-glicerol 0,1N de  $f = 1,05$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1000N	ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,03	10,02	+ 0,01
2	10,02	10,02	0,00
3	10,00	10,02	- 0,02
4	10,04	10,02	+ 0,02
5	10,02	10,02	0,00
6	10,02	10,02	0,00
7	10,02	10,02	0,00
8	10,01	10,02	- 0,01
9	10,02	10,02	0,00
10	10,02	10,02	0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0104$$

$$2 \sigma = 0,0208$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2 \sigma$

## II. 7. VALORACION DE LA CLORAMINA T

Hemos dicho en la página 29 de esta Memoria, que no es posible valorar hipohalogenitos en medio alcalino con disoluciones de Sn (II) en polialcoholes, porque el elevado potencial redox de los mismos en el citado medio hace que el oxidante actúe también sobre el disolvente, pero que tal hecho no ocurre con la cloramina T, que tiene determinadas analogías en comportamiento químico con los citados hipohalogenitos, ya que dicha cloramina tiene, en medio alcalino, un potencial redox inferior al de aquellos.

Efectivamente, ensayos previos de orientación, demostraron que era posible la valoración de las disoluciones de cloramina T con las de Sn (II) disuelto en glicerol y en mezclas de glicerol-etilenglicol, ya que, seguido potenciométricamente el curso de la posible valoración, se encontraron saltos de potencial definidos y valores que, en principio, parecían reproductibles.

Creemos que el conseguir la valoración de la citada cloramina en medio alcalino con Sn (II) es interesante, no sólo por la vez primera que se consigue esta valoración en medio alcalino, sino, porque la cloramina T es un producto barato y estable que sustituye con eficacia a otros oxidantes análogos, más caros e inestables, y porque se presta a gran número de valoraciones directas e indirectas.

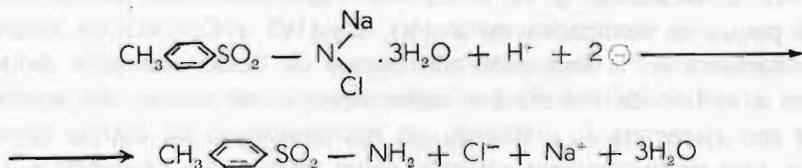
La cloramina T es la sal sódica de la n-cloro-p-toluolsulfonamida y fue propuesta como agente oxidante volumétrico por vez primera por A. Noll (24) en 1924, como un sustituto barato del yodo en las determinaciones de As (III) y Sb (III).

En 1936, y en esta Facultad de Ciencias de Oviedo, C. del Fresno y A. Aguado (25), emplean la cloramina T (clorina, o cloramina Heyden de entonces), para una valoración bromotenciométrica del TI (1) en medio ácido.

Un estudio más completo de su acción oxidante fue realizado posteriormente por E. Bishop y V. J. Jennings en 1958 y siguientes a lo largo de varios trabajos (26).

En disolución acuosa, la cloramina T actúa como si fuera un hipoclorito, poseyendo la ventaja sobre los hipocloritos alcalinos de ser más estable que ellos.

La ecuación química que representa el proceso de reducción de la cloramina T es el siguiente:



Esquemáticamente, el proceso esencial no es más que una reducción del  $\text{Cl}^+$  a  $\text{Cl}^-$ ; es decir:



Las disoluciones acuosas de cloramina T se han utilizado en medios ácidos, además de en las valoraciones de As (III) y Sb (III), ya citados, para la determinación de Sn (II),  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , Fe (II), Hg (I), hidracina y sus derivados orgánicos en valoraciones directas.

Indirectamente, también se han propuesto métodos para determinar peróxido de hidrógeno, dióxido de plomo, dióxido de selenio, formiatos, metaperyodatos, permanganatos y dicromatos.

Todas estas sustancias se tratan por un exceso conocido de un reductor adecuado, y el exceso de reductor es valorado por retroceso con cloramina T.

Se ha propuesto como reductor muy adecuado para estas valoraciones el sulfato etilendiamin ferroso (27).

Los cationes Zn (II), Mg (II), Fe (III), Al (III), V (V) y Ti (IV) se pueden determinar precipitándoles con oxina en disolución acética, disolviendo el precipitado en  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + etanol, añadiendo exceso de cloramina T y valorando por retroceso con IK y  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (28).

L. Erdey y G. Svehla (29) valoran la cloramina T en disolución débilmente ácida con ácido ascórbico, acelerando la reacción por la adición de yoduro potásico.

R. Jensen, S. Garrin y F. Tayeau (30), modifican el método clásico de valoración de la cloramina T con IK y  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ , que da resultados irregulares en presencia de formaldehído, adicionando ácido acético antes que el IK.

P. K. Norkus (31) sugiere un método para la determinación simultánea de hipocloritos y cloramina T, que es apropiado para la valoración de pequeñas cantidades de hipoclorito sódico en presencia de grandes de cloramina T o al revés. Primero se valora el hipoclorito en medio de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  potenciométricamente en arsenito sódico y luego, en el mismo medio, se determina la cloramina con IK, valorando el yodo libre bien potenciométricamente o bien con almidón como indicador.

G. S. Deshmukt y M. C. Eshwar (32) determinan amperométricamente pequeñas cantidades de V (V), Ce (IV) y Cr (VI). La valoración se fundamenta en la reducción con exceso de ácido ascórbico, óxido arsenioso o sulfato de hidracina y determinación del exceso del agente reductor con cloramina T, utilizando un microelectrodo de platino como indicador, otro de calomelanos saturado como referencia y operando a + 300 mV a un pH regulado de 4,3 a 4,9. Utilizan el cloruro de yodo como catalizador en la oxidación del exceso de óxido arsenioso o de sulfato de hidracina.

G. Aravamudan y V. R. Satyanarayana (33) elaboran un interesante método que permite determinar tiourea, en presencia de urea y de catión amonio, mediante la cloramina T. Operan a un pH de 10 adicionando un exceso de cloramina y valorando el exceso de oxidante yodométricamente en medio clorhídrico diluido.

J. Fecko (34) determina fenilbutazona con cloramina T en medio clorhídrico utilizando el carmín de índigo como indicador de punto final.

T. J. Jacob y C. G. Nair (35) encuentran que la tioacetamida se oxida por la cloramina T en caliente y en medio alcalino, convirtiéndose cuantitativamente el azufre de la molécula en sulfato, sugiriendo un método de valoración de la tioacetamida basado en esta oxidación.

No se ha encontrado antecedente alguno que haga referencia al empleo del Sn (II), en medio alcalino, para la valoración de la cloramina T, o a la inversa, por lo que se procede a su estudio experimental una vez comprobado que, en disoluciones de carbonato sódico, la cloramina T no actúa sobre el glicerol o sobre mezclas de glicerol-etilenglicol.

### **Preparación y valoración de cloramina T 0,1N.**

Como el equivalente de la cloramina E, según la ecuación anteriormente escrita, es la mitad de su peso molecular ( $281,703/2=140,8515$ ), para preparar una disolución 0,1N se pesan 14,085 gr. del producto (marca Doesder) y se disuelven en agua destilada, completando el volumen a un litro.

Se valora con arsenito sódico, yoduro potásico y almidón como indicador y se comprueba su factor con IK, en medio ácido, valorando el yodo liberado con tiosulfato sódico, según los procedimientos consignados en Vogel (36).

Se encuentra un promedio de factor = 0,913.

### **Valoración con Sn (II).**

A volúmenes distintos de disolución de cloramina T 0,1N de  $f=0,913$ , se añaden 50 ml de solución saturada de carbonato sódico más un poco del producto sólido. Se sigue potenciométricamente el curso de la valoración, empleando E. S. C. como referencia y de Pt como indicador, mediante agitación magnética y sin necesidad de atmósfera inerte.

Con las primeras adiciones del reductor, el potencial desciende bruscamente con tendencia a recuperar los valores iniciales, pero en las proximidades de la equivalencia, el potencial se estabiliza y se aprecian saltos buenos del mismo, que son reproducibles.

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas XXXI XXXII y XXXIII y la figura 8 representa la gráfica correspondiente a las variaciones del potencial en función del cloruro estannoso añadido.

Se ha intentado encontrar un indicador químico de punto final, ensayando diversos colorantes que teníamos a disposición, así como el complejo amoníacal de la plata, que tan buenos resultados da en la valoración

del ferricianuro, y el telurito potásico, sin haber hallado en ningún caso, buenos resultados, por lo que, esta valoración sólo puede efectuarse por vía potenciométrica.

En las tablas XXXIV y XXXV se consignan los valores encontrados en un conjunto de 10 determinaciones y los cálculos para hallar la precisión del método.

En ningún caso es rechazable el resultado, por lo que el método tiene buena precisión.

**TABLA XXXI**

Soluciones:

1. Cloramina T 0,1N de  $f = 0,913$ .
2.  $Cl_2Sn$  en glicerol de  $f = 0,932$ .
3.  $CO_3Na_2$  (disolución saturada del producto cristalizado).

ml de cloramina T 0,1N corregidos puestos	ml de $Cl_2Sn$ 0,0932N gastados	ml de cloramina T encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,56	4,9	4,57	0,01	0,002	+ 0,2
9,13	9,81	9,14	0,01	0,001	+ 0,1
13,69	14,7	13,7	0,01	0,0007	+ 0,007
18,26	19,40	18,08	0,18	0,009	- 0,9
22,82	24,50	22,83	0,01	0,0004	+ 0,04

**TABLA XXXII**

Soluciones:

1. Cloramina T 0,1N de  $f = 0,913$ .
2.  $Cl_2Sn$  (en etilenglicol-glicerol) 0,1N de  $f = 0,8264$ .
3.  $CO_3Na_2$  (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de cloramina T 0,1000N corregidos puestos	ml de $Cl_2Sn$ 0,08264N gastados	ml de cloramina T encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,56	5,6	4,54	0,02	0,004	- 0,4
9,13	11,10	9,17	0,04	0,004	+ 0,4
13,69	16,40	13,56	0,13	0,009	- 0,9
18,26	22,0	18,18	0,08	0,004	- 0,4
22,82	27,70	22,89	0,07	0,0030	+ 0,30

### TABLA XXXIII

Se valoran 10 ml. de CLORAMINA-T equivalentes a 9,13 ml. 0,1000N

#### VARIACIONES DE POTENCIAL

Ml de Cl <sub>2</sub> Sn añadidos	Potencial en mV contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,0	+ 75	
1,0	+ 65	10
2,00	+ 55	10
3,0	+ 45	10
4,0	+ 35	10
5,0	+ 25	10
6,0	+ 15	10
7,0	+ 5	10
8,0	— 5	10
9,0	— 15	10
10,0	— 25	10
10,5	— 40	30
10,6	— 50	100
10,7	— 60	100
10,8	— 70	100
10,85	— 80	200
10,90	— 90	200
10,95	— 100	200
11,00	— 110	200
11,05	— 120	200
11,10	— 270	3.000 → Máx.
11,20	— 300	300
11,30	— 330	300
11,40	— 360	300
11,50	— 370	100

Ml. de Cloramina-T puestos .....	9,13
Ml. de Cloramina-T encontrados .....	9,17
Diferencia % .....	+0,4

**TABLA XXXIV**

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de cloramina T 0,1N de  $f = 0,913$ , con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  disuelto en glicerol 0,1N de  $f = 0,932$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de cloramina T 0,0913 N	Ml de cloramina T encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,14		0,00
2	9,14		0,00
3	9,14		0,00
4	9,16		+ 0,02
5	9,12	9,14	- 0,02
6	9,12		- 0,02
7	9,13		- 0,01
8	9,16		+ 0,02
9	9,15		+ 0,01
10	9,14		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,014$$

$$2 \sigma = 0,028$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2 \sigma$

**TABLA XXXV**

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de cloramina T 0,1N  $f = 0,913$ , con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  0,1N en etilenglicol-glicerol de  $f = 0,8264$  en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de cloramina T 0,0913 N	ml de cloramina T encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,16		— 0,01
2	9,17		0,00
3	9,17		0,00
4	9,16		— 0,01
5	9,18	9,17	+ 0,01
6	9,17		0,00
7	9,18		+ 0,01
8	9,17		0,00
9	9,17		0,00
10	9,17		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,007$$

$$2\sigma = 0,014$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$

## II. 8. VALORACIONES POR RETROCESO

El hecho de que, tanto el ión ferricianuro como la cloramina T, pueden ser fácilmente valorados por el procedimiento nuestro con disoluciones alcohólicas de Sn (II), sugiere una gran cantidad de métodos de análisis indirectos en que ambos oxidantes pueden utilizarse como tales en medio alcalino, empleando un exceso del mismo para forzar la reacción y valorando el exceso de oxidante, en el propio medio alcalino, con nuestras disoluciones de Sn (II).

Las posibilidades son tan numerosas que, al escapar de los límites de esta Memoria el estudio de todas, se ha escogido para tal estudio un ejemplo representativo. Y así hemos procedido a ensayar la posibilidad de valoración de arsenitos en medio alcalino de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , adicionando un exceso de ferricianuro y determinando luego este exceso con la disolución glicerol-etilenglicol de Sn (II).

El hecho de haber escogido, entre numerosas posibilidades, precisamente la reseñada, se justifica por el hecho de ser ambas sustancias (ferricianuro potásico y óxido arsenioso) tipo primario, lo que, sin duda, da una mayor seguridad a los resultados obtenidos.

Ya se ha indicado reiteradamente que S. Arribas y colaboradores (4), (5) valoran en presencia de carbonato sódico el ferricianuro potásico con Sn (II) disuelto en glicerol, utilizando el complejo amoniacal de la plata como indicador de punto final.

En cuanto a la oxidación del As (III) en medio alcalino mediante el ferricianuro potásico con fines analíticos, fue propuesta por vez primera por Palmer (37). Utiliza un medio fuertemente alcalino de NaOH y emplea unas cinco veces la cantidad teórica necesaria de ferricianuro potásico; después de la oxidación, hace la solución amoniacal, precipita el arseniato con mixtura magnésiana y valora el ferrocianuro por permanganimetría, según Haen; es decir, un método demasiado complicado, y, sin duda, poco exacto.

C. del Fresno y L. Valdés (38) simplifican el procedimiento utilizando un medio muy alcalino (25% en NaOH) y operando a 70° C. En estas condiciones, valoran directamente arsenitos con ferricianuro potásico standard. El punto final lo determinan potenciométricamente.

H. Willard y G. Manalo (39) tratan el As (III) con exceso de ferricianuro en medio de NaOH 3M; calientan a 90° C y, después de frío, valoran el exceso de oxidante con sulfato de vanadilo, en atmósfera inerte. Emplean diversos derivados de la difenilamina como indicadores de punto final.

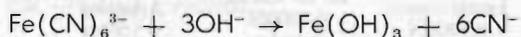
S. Arribas (40) oxida el As (III) con ferricianuro en caliente y en medio fuertemente alcalino de KOH, y el exceso de ferricianuro lo valora potenciométricamente con perclorato mercurioso.

Suseela Ba Sant (41) estudia el efecto catalítico del ácido ósmico en la oxidación del As (III) por el ferricianuro en medio alcalino fuerte, y que Mitsuo Kiboku (42) determina indirectamente el As (III) precipítandole como sulfuro, disolviendo en carbonato sódico el sulfuro precipitado y valorando el anión sulfuroso con ferricianuro y nitro-prusiato sódico como indicador.

Los iones ferricianuro y arsenito reaccionan en medio básico según la ecuación:



De la anterior ecuación se infiere que un aumento de la alcalinidad favorece la oxidación, también la temperatura ejerce una acción favorable sobre la misma. Sin embargo, no es recomendable ni un exceso fuerte de álcali ni una temperatura elevada, ya que ambas circunstancias pueden descomponer el propio ferricianuro, según:



A su vez, el ión cianuro formado es oxidado en medios alcalinos por el ferricianuro no alterado, lo que daría lugar a errores notables.

Efectuando esta oxidación en medio alcalino no muy fuerte, como es el proporcionado por el carbonato sódico, y calentando a una temperatura que no llegue a la ebullición, se evitan estas reacciones secundarias y se obtienen buenos resultados, conforme se observa en las tablas que más adelante consignan los resultados obtenidos.

#### **Preparación de la disolución de arsenito 0,1N**

Se ha partido del  $\text{As}_2\text{O}_3$  Merck, purísimo, para análisis, pesando 4,9455 gr. del producto seco y disolviéndolo siguiendo las prescripciones que consigna Bermejo (43).

#### **Procedimiento operatorio para la oxidación con ferricianuro y valoración con Sn (II).**

En distintos matraces erlen-meyers se disponen volúmenes variables de la disolución de arsenito, se añade un exceso suficiente de disolución 0,1N de ferricianuro potásico tipo, 25 ml. de solución saturada de carbonato sódico. Se calienta suavemente, evitando la ebullición, durante veinte minutos; se enfría y se diluye con agua destilada hasta unos 60 ml. si es necesario; se añade un poco de carbonato sódico sólido y se procede a valorar el exceso de ferricianuro con disolución 0,1N de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en glicerol, y en glicerol-etilenglicol conforme al procedimiento conocido. El punto final puede reconocerse, bien potenciométricamente o bien utilizando el complejo amoniacal de la plata como indicador.

Los resultados obtenidos utilizando la disolución en glicerol, se consignan en la tabla XXXVI, y en la disolución en glicerol-etilenglicol en la tabla XXXVII.

**TABLA XXXVI**

Soluciones:

1. Ferricianuro potásico 0,1000N.
2.  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (en glicerol) 0,1N de  $f = 0,9320$ .
3. Arsenito sódico 0,1000N.

ml de Arsenito 0,1000N puestos	ml de Ferricianuro 0,1000N puestos	ml de $\text{Cl}_2\text{Sn}$ 0,1000N gastados	ml de Arsenito 0,1000N encontrados	Diferencia %
5,00	10	5,35	5,02	+ 0,4
10,00	20	10,75	9,99	- 0,1
15,00	30	16,1	15	-
20,00	30	10,75	19,99	- 0,05
25,00	40	16,1	25	-

**TABLA XXXVII**

Soluciones:

1. Ferricianuro potásico 0,1000N.
2.  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (en etilenglicol-glicerol) 0,1N de  $f = 0,8264$ .
3. Arsenito sódico 0,1000N.

ml de Arsenito 0,1000N puestos	ml de Ferricianuro 0,1000N puestos	ml de $\text{Cl}_2\text{Sn}$ 0,1000N gastados	ml de Arsenito 0,1000N encontrados	Diferencia %
5,00	10	6,05	5,00	-
10,00	20	12,05	10,04	+ 0,4
15,00	30	18,1	15,04	+ 0,26
20,00	30	12,2	19,92	- 0,4
25,00	40	18,1	25,04	+ 0,16

### III. — CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup>—Continuando la línea de estudio iniciada en tesis doctorales y trabajos precedentes en la Cátedra de Química Analítica de esta Facultad, acerca del empleo del Sn (II) como agente reductimétrico de valoración en medios alcalinos, en la presente Memoria se amplía el campo de aplicación cuantitativa de dicho reactivo, tanto desde el punto de vista de la preparación de disolución del producto en disolventes que estabilicen el reactivo, como de su empleo a valoraciones, no estudiadas hasta el presente, que sean de utilidad práctica.

2.<sup>a</sup>—En los citados trabajos precedentes se emplearon disoluciones de cloruro estannoso en glicerina (glicerol) o en mezclas de glicerol y etanol, que poseen la ventaja sobre las habituales clorhídricas de una mayor estabilidad y conservación frente a la luz y al aire, dado el efecto inhibitor del glicerol sobre la oxidación del Sn (II) por el oxígeno atmosférico. Sin embargo, estas disoluciones glicéricas de Sn (II), en ocasiones, poseen el inconveniente de su lento fluir por las buretas y su adherencia a las paredes de las mismas, además de la acusada higroscopicidad del glicerol.

En consecuencia, se ensayaron, como disolventes del cloruro estannoso, otros polialcoholes que, por su semejanza constitucional con el glicerol, podría sospecharse su carácter antioxidante y disolvente del mismo. Se emplearon en estas experiencias el etilenglicol, butilglicol, 1-2 propilenglicol, dietilenglicol y sorbitol.

En cada caso se hizo un estudio comparativo acerca de la facilidad de disolución del cloruro estannoso, fluidez, higroscopicidad, acidez, potencial redox en disoluciones saturadas de carbonato sódico, de las distintas soluciones, poder reductor de las mismas frente al ferricianuro potásico, acción de éste sobre el disolvente y estabilidad con el tiempo de las respectivas disoluciones.

Después de este estudio, y conjugando todas las posibles ventajas e inconvenientes de cada caso, reseñadas en la Memoria, se propone el empleo de disoluciones de cloruro estannoso en mezclas de glicerol y etilenglicol, dando el procedimiento operatorio adecuado para su preparación.

Estas disoluciones son las que se han utilizado en todas las determinaciones de la presente tesis, comparándolas con otras en las que utiliza el glicerol como único disolvente.

3.<sup>a</sup>—Como en trabajos anteriores de esta Cátedra quedó perfectamente aclarado que el medio más adecuado para la utilización de estas disoluciones de Sn (II) era el alcalino no muy fuerte proporcionado por disoluciones saturadas de carbonato sódico, porque en ellas no existe dismutación del Sn (II), es casi nula la influencia del oxígeno atmosférico y

los posibles oxidantes a valorar no ejercen acción, o ésta es muy lenta, sobre los grupos alcohólicos del disolvente, a la vista de los cationes y aniones que pueden ser reducidos por el Sn (II) en este medio, se hicieron unas experiencias previas acerca de los iones que, en principio, se prestaban a una determinación cuantitativa y que no hubieran sido estudiados en trabajos precedentes.

Como consecuencia de estos ensayos preliminares, se rechazaron aquellas posibles valoraciones que entrañaban dificultades serias, o que darían lugar a procedimientos poco prácticos y se hizo un estudio completo desde la puesta a punto de la bibliografía, elaboración del procedimiento operatorio y determinación de la precisión del método en aquellas valoraciones que dieron lugar a procedimientos sencillos, conforme se relaciona en las siguientes conclusiones.

4.<sup>ª</sup>—Se ha realizado un estudio potenciométrico, utilizando un valorador WTW, tipo pH 390, alemán, empleando electrodos de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia, acerca de la determinación cuantitativa de los distintos complejos del Hg (II) por reducción a mercurio elemental mediante las disoluciones en polialcoholes de Sn (II), encontrando que dichas determinaciones se pueden efectuar, en medios alcalinos de carbonato sódico, con resultados satisfactorios para los complejos que el catión forma con los aniones tiocianato, yoduro, tiosulfato y con el AEDT.

Se encuentra que las valoraciones de los complejos con yoduro y tiosulfato pueden ser efectuadas al aire, mientras que las de los formados con el anión del AEDT y el tiocianato exigen atmósfera inerte de CO<sub>2</sub> para obtener buenos resultados.

En todos los casos se ha seguido potenciométricamente el curso de la valoración, dibujando la gráfica correspondiente y se ha efectuado un estudio de la precisión de los resultados.

Salvo el complejo con el tiocianato, que tiene precedentes de valoración aunque con distinto procedimiento, precisamente en esta Cátedra de Química Analítica, las demás valoraciones se proponen por vez primera.

5.<sup>ª</sup>—Igualmente se ha efectuado un estudio, también potenciométrico, sobre la posibilidad de valoración de los complejos estables del catión Ag<sup>+</sup> que no precipitan el catión en disoluciones de carbonato sódico, encontrando que sólo es posible esta valoración en el complejo amoniacal, no encontrando valores aceptables en los demás complejos ensayados.

Se puso a punto el procedimiento adecuado, se dibujó la gráfica correspondiente a la valoración potenciométrica y se hizo el estudio de la precisión del método.

Como en el caso de los complejos del mercurio, se propone por vez primera esta forma de valoración de la plata.

6.<sup>a</sup>—Dado que la cloramina T no actúa sobre los disolventes polialcohólicos empleados en la preparación del reactivo Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico, a diferencia de lo que ocurre con los hipohalogénitos, y teniendo en cuenta el interés de la cloramina T como agente susceptible de muchas aplicaciones volumétricas directas o indirectas, se estudió la valoración de la citada cloramina con nuestras disoluciones de Sn (II) poniendo a punto un método nuevo que permite, con buenos resultados, la valoración en medios alcalinos de disoluciones de cloramina T.

Se hace el estudio potenciométrico de la citada valoración, así como de la precisión del método propuesto.

Se ensayaron diversos indicadores químicos de punto final de esta valoración sin encontrar resultados satisfactorios.

7.<sup>a</sup>—El hecho de que tanto el ferricianuro potásico como la cloramina T puedan ser fácilmente valorados con nuestras disoluciones de Sn (II), sugiere una gran variedad de métodos indirectos de análisis en los que es posible valorar agentes reductores en medio alcalino por adición de un exceso de oxidante y determinación del exceso por nuestro método.

A vía de ejemplo, se ha procedido al estudio de la valoración de As (III) por adición de un exceso de ferricianuro al problema disuelto en disolución saturada de carbonato sódico y determinación del exceso con Sn (II) disuelto en glicerol o mezcla de glicerol-etilenglicol, encontrando buenos resultados en las determinaciones efectuadas.

#### IV. — BIBLIOGRAFIA

- (1) R. MORO: Tesis Doctoral. *Revista de la Facultad de Ciencias*. Universidad de Oviedo. Vol. IV, núm. 2, 5 (1960).
- (2) S. ARRIBAS y R. MORO: *Anales de la Real Soc. Esp. de Fis. y Quim.* Tomo LX (B) núm. 6, 489 (1964).
- (3) R. RINCÓN: Tesis Doctoral. *Revista de la Facultad de Ciencias*. Universidad de Oviedo. Vol. 5, núm. 2, 25 (1964).
- (4) S. ARRIBAS, A. RINCÓN, R. MORO y M. L. ALVAREZ: *Anal. Chim. Acta* 33, 205 (1965).
- (5) S. ARRIBAS, R. RINCÓN, R. MORO y M. L. ALVAREZ: *Real Soc. Esp. Fis. y Quim.* Tomo LXII (B), núm. 1, 1 (1966).
- (6) HARING y WALTON: *J. Phys. Chem.* 37, 133 y 375 (1933).
- (7) O. SLETTEN y C. BACH: *J. Am. Water Works Assoc.* 53, 1031 (1961), *Chem. Abstr* 55, 22321, C (1961).
- (8) V. PYATNISKII y A. KHKLEBUS: *Ukr. Khim. Mhur*, 29 (3) 245-251 (1963) *Anal. Abstr.* 11, 484 (1964).
- (9) G. CHARLOT: "L'Analyse Qualitative et les Reactions en Solutions". 4 edc. Masson. Paris (1957), pág. 249.
- (9) F. BURRIEL y S. BOLLE: *Inf. Quim. Anal.* 3, 77 (1954).
- (10) F. BURRIEL y F. LUCENA: *Inf. Quim. Anal.* 6, 1 (1952).
- (11) S. ARRIBAS: "Marcha Analítica de cationes sin precipitación de sulfuros, con inclusión de cationes poco frecuentes". *Revista de la Facultad de Ciencias*. Universidad de Oviedo. Vol. VI, núm. 2 (1965).
- (12) S. ARRIBAS y colb.: Trabajos en preparación.
- (13) Valores tomados de K. B. YATSIMIRSKY y V. P. VASIL'EV: "Inestability Constants of Complex Compounds". Pergamon-Press (1960).
- (14) C. DEL FRESNO y ALVAREZ PIQUERO: *Rev. Universitaria de Oviedo*. Año VI 29 y 30, 37 (1945).
- (15) F. BURRIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS: *Anal. R. Soc. Esp. Fis. y Quim.* 50 (B), 289 y 303 (1954) y *Anal. Chim. Acta* 10, 30 (1954) y 11, 214 (1954).
- (16) F. LUCENA y I. SANCHEZ: *Talanta* 1, 305 (1958).
- (17) I. M. KOLTHOFF: *Fharm. Wekblad*, 59, 66 (1922).
- (18) F. BERMEJO: "Química Analítica Cuantitativa". 2.<sup>a</sup> edc. Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela (1963), pág. 757.
- (19) J. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER: "Volumetric Analysis II", Intersciencia Publisher, N. Y. (1947), pág. 337.
- (20) F. BERMEJO y A. PRIETO: "Aplicaciones Analíticas del AEDT y Similares", Imprenta del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela (1960).
- (21) C. DEL FRESNO y E. MAILOT: *Rev. acad. cienc. de Madrid*, 30, 315 (1933).
- (22) E. C. STATHIS: *Analyt. Chem.*, 20, 271 (1948).
- (23) R. PRIBIL, S. DOLEZAL, V. SIMON: *Chem. Listy.*, 47, 1017 (1953).
- (24) A. NOLL: *Chem. mrg.* 48, 845 (1924); F. BERMEJO, Opus. cit. (21). pág. 750.
- (25) C. DEL FRESNO y A. AGUADO: *Anal. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 34, 818 (1936).

- (26) E. BISHOP y V. J. JENNINGS: *Talanta*, 1, 197 (1958) y números posteriores.
- (27) BALWANT SINGH y SANDUL SINGH: *M. Anal. Chem.*, 162 (5), 325 (1958), *Anal. Abstr.*, 6, 1610 (1959).
- (28) B. SPACU y col.: *Bull. Inst. Politechnic Bueuresti* 18, núm. 3 (1957) y 19, 183 (1957), F. BERMEJO, *Opus. cit.* (21) pág. 750.
- (29) L. ERDEY y G. SVEHLA *Z. Anal. Chem.*, 167, (3) 169 (1959).
- (30) R. JENSEN, S. GARRIN y F. TAYEAU: *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 9:5 (1960), *Anal. Abstr.*, 8, 1219 (1961).
- (31) P. K. NORKUS: *Zhur. Anal. Khim.*, 18, (7), 884 (1963), *Anal. Abstr.*, 11, 3664 (1964).
- (32) G. S. DESHMUKH y M. C. ESHWAR: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, (12), 1599 (1963), *Anal. Abstr.*, 12, 1618 (1965).
- (33) G. ARAVAMUDAN y V. R. SATYANARAYANA RAO: *Talanta*, 11, (1), 55 (1964).
- (34) J. FECKO: *Acta Polon. Pharm.*, 21, (2), 155 (1964), *Anal. Abstr.*, 12, 3502 (1965).
- (35) T. J. JACOB y C. G. NAIR: *Talanta*, 13, 154 (1966).
- (36) ARTHUR I. VOGEL: "*Química Analítica Cuantitativa*", 2.<sup>a</sup> edc., parte I, Editorial Kapelus. Buenos Aires (1960), pág. 521.
- (37) H. E. PALMER: *Z. Anorg. Chem.*, 67, 317 (1910).
- (38) C. DEL FRESNO y L. VALDÉS: *Opus. cit.* (45), pág. 595.
- (39) H. H. WILLARD y G. D. MANALO: *Opus. cit.* (52), pág. 167.
- (40) S. ARRIBAS: *Tesis Doctoral*. Publicaciones Fac. Ciencias. Universidad de Oviedo (1953).
- (41) SUSEELA BA SANT: *Z. Anal. Chem.*, 168, (2), 112-115 (1959).
- (42) MITSUO KIBOKU: *Japan analyst*. 10 (1), 19 (1961); *Anal. Abstr.* 2142, (1963).
- (43) F. BERMEJO: *Opus. cit.* (18), pág. 724.

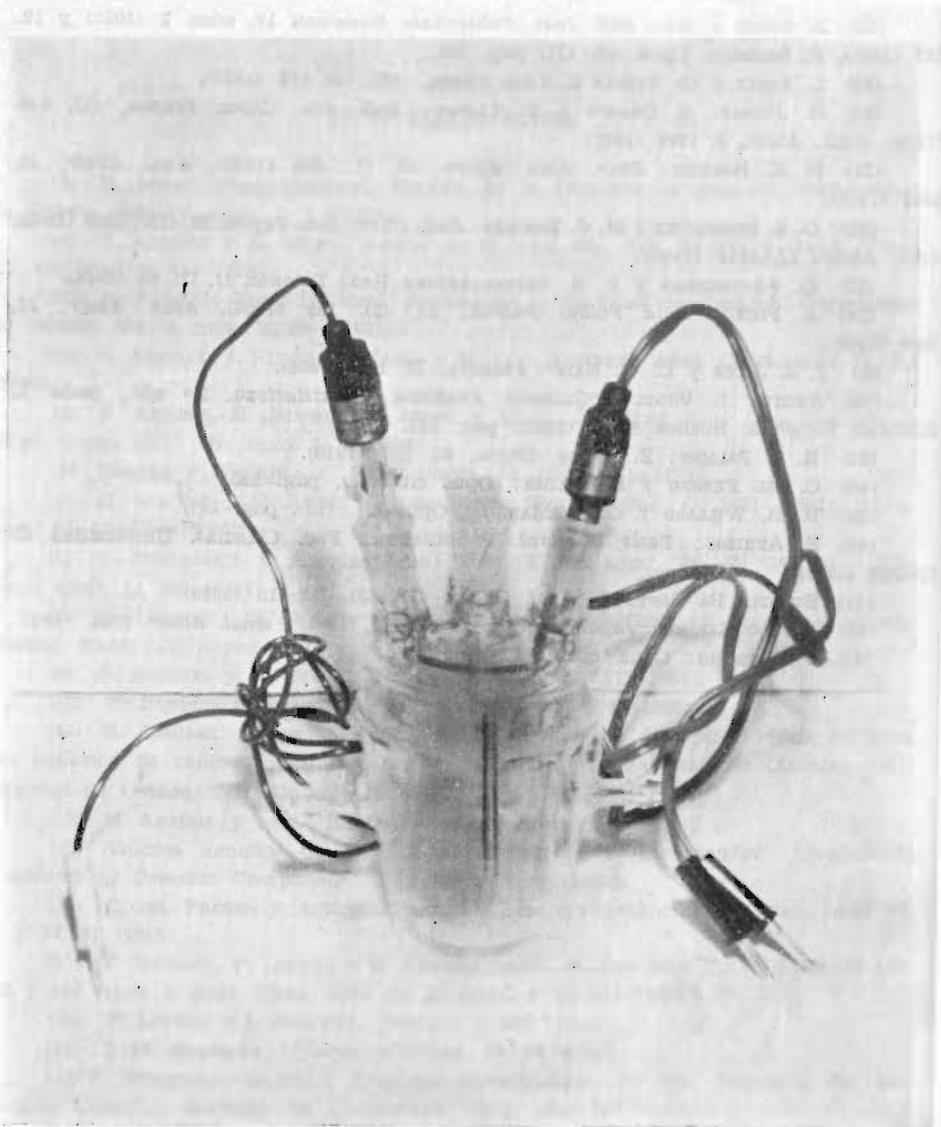


Fig. 1

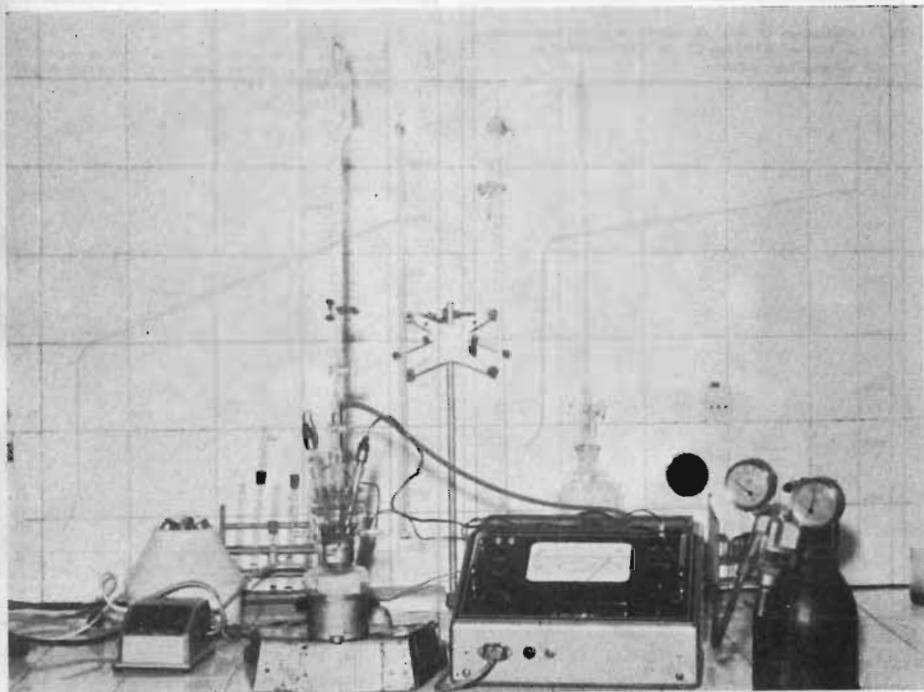


Fig. 2

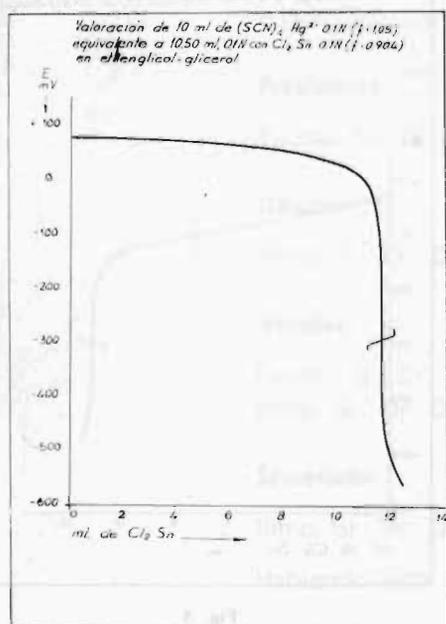


Fig. 3

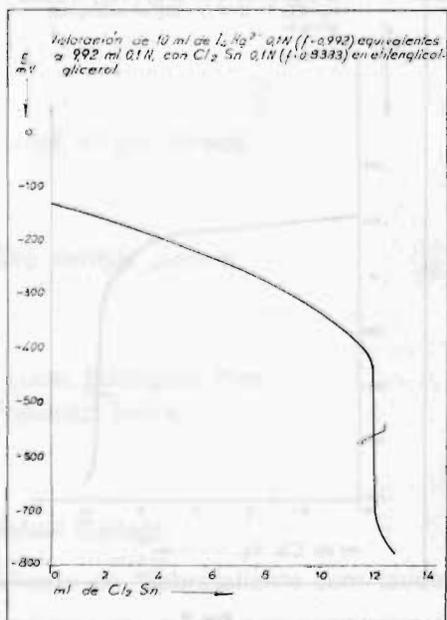


Fig. 4

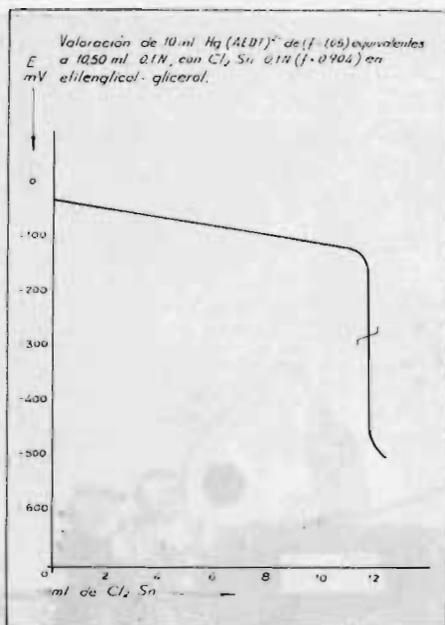


Fig. 5

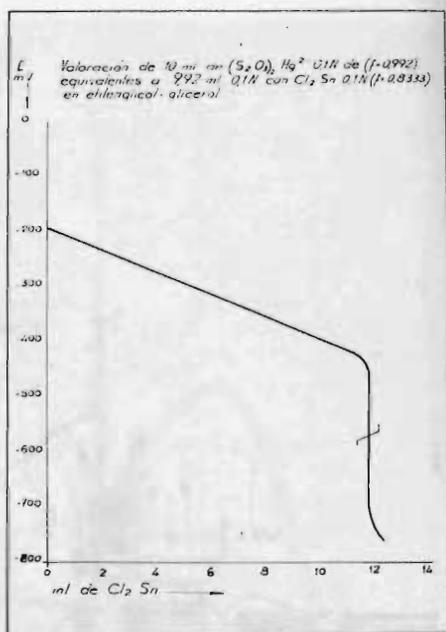


Fig. 6

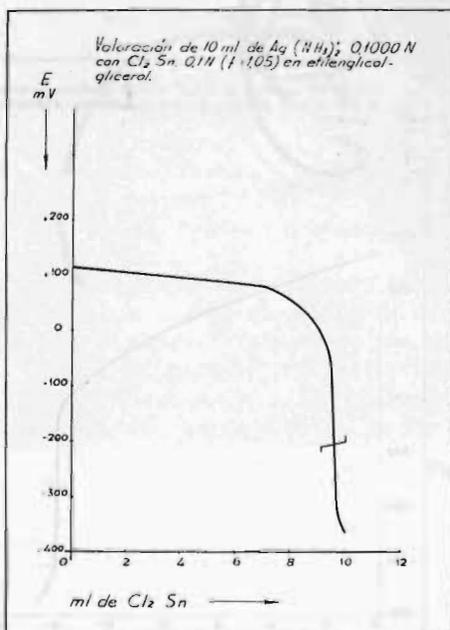


Fig. 7

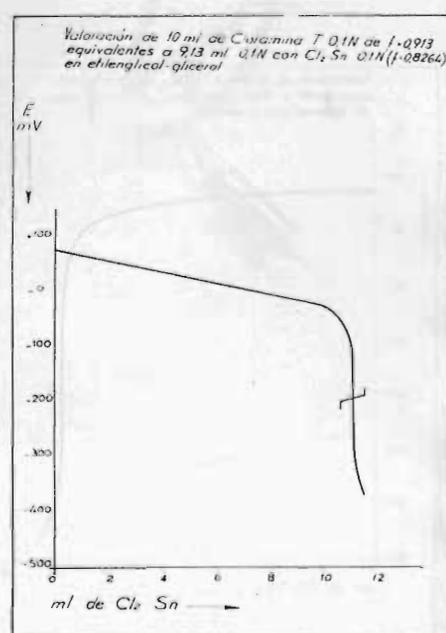


Fig. 8

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. D. Siro Arribas Jimeno, y que fue presentada el día 8 de junio de 1966 ante el Tribunal constituido por:

**Presidente:**

Excmo. Sr. Dr. D. José Virgili Vinadé.

**Director:**

Ilmo. Sr. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

**Vocales:**

Excmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Sierra.

**Secretario:**

Ilmo. Sr. Dr. D. Rafael Gallego.

Habiendo sido calificado de "Sobresaliente cum laude".

# LAS SERIES MOLASICAS ESTEFANIENSES DEL OCCIDENTE DE ASTURIAS (1)

POR

CARMINA VIRGILI E INMACULADA CORRALES

CATEDRA DE ESTRATIGRAFIA: OVIEDO

En el occidente de Asturias se encuentran una serie de afloramientos carboníferos, que hasta el presente no han sido objeto de un estudio estratigráfico detallado. No obstante, ya se hace referencia a ellos en trabajos de carácter general de finales del siglo pasado y comienzos de éste: Barrois (1882), Mallada (1898), Patac (1920) y Schulz (1930). Los estudios paleontológicos son más abundantes, y ya en los trabajos antes mencionados se citan especies que permiten datar estas series como estefanienses. Más recientemente Jongmans (1951), De la Vega Rollán (1959) y Alvarez Ramis, los sitúan exactamente en el Estefaniense B y B-C. Están en curso estudios de Llopis Lladó y Martínez Alvarez.

Todos estos manchones yacen discordantes sobre el Cámbrico o Precámbrico. El hecho de que en muchos puntos el contacto entre el Estefaniense y el zócalo se haga por falla, puede hacer pensar que el depósito de estos materiales pueda haber tenido lugar en cuencas aisladas, originadas por el juego de un conjunto de fallas contemporáneas a la sedimentación. Sin embargo, no hay que descartar la hipótesis de que la sedimentación se haya realizado en una única cuenca. En este caso fallas postsedimentarias y la erosión resultante habrían motivado que en la actualidad estos materiales se presenten en retazos aislados. Sólo un estudio litoestratigráfico detallado del conjunto de estos afloramientos permitirá resolver este problema, así como el conocimiento del trazado de la cuenca o cuencas y del régimen sedimentario de las mismas.

En esta nota se pretende solamente el estudio del afloramiento situado junto a Cangas de Narcea, ya que creemos que puede aportar algunos datos interesantes al problema de carácter más general.

---

(1) Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda concedida por el Fomento a la Investigación y ha sido publicado en Acta Geológica Hispánica, año I. núm. 4, 17 (1966).

El conjunto de los materiales, de unos doscientos metros de potencia, se disponen discordantes sobre el zócalo con un buzamiento de unos 10° a 20° W. El contacto con este zócalo es normal en los bordes N. y E. de afloramiento y por fallas en el S. y E., en este extremo hay también una serie de fallas que afectan al estefaniense.

Como puede verse en el esquema adjunto, la serie está constituida por conglomerados, areniscas, arcillitas y pizarras más o menos carbonosas que forman varias secuencias positivas superpuestas. Las secuencias están separadas entre sí por pequeñas disconformidades o cicatrices, es decir, por superficies que ponen de manifiesto que ha habido un momento de interrupción de la sedimentación y de actuación de la erosión, entre el depósito de las dos secuencias. Esta interrupción y erosión se manifiesta en las irregularidades de la superficie, cambios bruscos en la litología, etc. El término inicial de cada secuencia es un conglomerado o una arenisca gruesa y poco evolucionada y el término final una pizarra más o menos carbonosa que en los casos más favorables contiene carboneros explotables.

La serie más completa y en condiciones más favorables para su estudio es la que suministra la carretera de Cangas de Narcea a Besullo, a partir del km. 3. Es la que se describe a continuación y ha sido representada en el esquema adjunto como columna I.

De muro a techo, es decir, en el mismo orden en que se corta ascendiendo desde Cangas por la citada carretera, es la siguiente:

- 1) Roca volcánica muy alterada, porfídica, con fenocristales de feldespatos maclados. Presenta disyunción en bolas.
- 2) 0,15 m. Pizarras carbonosas.
- 3) 1,50 m. Areniscas de grano grueso; externamente blanco-amarillentas, en fractura fresca, grises; contienen algún canto de pizarras cámbricas.
- 4) 0,7 m. Areniscas de grano fino a medio; de color gris con zonas rojizas y pardas debidas a óxidos de hierro. Algo tableadas.
- 5) 0,8 m. Arenisca amarillenta de grano medio, en un solo banco.
- 6) 2 m. Arenisca tableada de grano fino. En la base presenta un aspecto bandeado, gris y pardo, que desaparece hacia el techo, en donde el color es gris.
- 7) 0,8 m. Arcillas grises, algo arenosas, con restos vegetales y con lechos carbonosos de poco espesor. Localmente aparecen teñidas por óxidos de hierro.
- 8) 5,5 m. Areniscas grises de grano fino, que hacia el centro del tramo se hacen más gruesas.
- 9) 1,45 m. Pizarras carbonosas con restos vegetales.
- 10) 0,08 m. Arcillas grises. El espesor de este tramo no es uniforme, debido a que constituye el techo de un ciclo y está cortado por una cicatriz con paleocanales bastante profundos que lo separan del ciclo inmediatamente superior.
- 11) 16-18 m. Conglomerados de cantos de cuarcita, de diversos tamaños. Presenta algunas intercalaciones de areniscas.

- 12) 1,25 m. Arenisca gris en un solo banco.
- 13) 5,5 m. Conglomerado cuarcítico, de cantos mayores que los del tramo 10, disminuyendo el tamaño hacia el techo.
- 14) 0,6 m. Pizarras grises, que hacia la base van presentando un mayor tamaño de grano.
- 15) 1 m. Arcillas con carboneros que pueden llegar a tener 10 centímetros de espesor.
- 16) 3,4 m. Pizarras grises, algo arenosas, a veces algo tableadas; con restos vegetales.
- 17) 0,15 m. Arcillas grises, análogas a las del tramo 15, pero sin carboneros.
- 18) 0,9 m. Areniscas grises, de grano fino, con restos vegetales.
- 19) 0,3-0,4 m. Arcillas análogas a las de los tramos 15 y 17.
- 20) 1,5 m. Areniscas grises de granos muy gruesos, teñidas localmente por óxidos de hierro. Cicatriz con paleocanales.
- 21) 7 m. Conglomerados cuarcíticos, con algunas intercalaciones de areniscas.
- 22) 3 m. Areniscas grises, de grano fino, teñidas en bandas por óxidos de hierro.
- 23) 1,5 m. Pizarras carbonosas.
- 24) 0,25 m. Arcillas grises con paleocanales en el techo.
- 25) 6 m. Conglomerado de cantos de cuarcita.
- 26) 6,5 m. Arenisca parda, de grano medio, presentando a 1 m. de la base un tramo tableado de 0,5 m. de espesor y a los 4 m., 0,15 de arcillas.
- 27) 0,5 m. Pizarras carbonosas muy alteradas. Cicatriz.
- 28) 12 m. Conglomerado análogo a los de los tramos anteriores.
- 29) 3 m. Arenisca gris-amarillenta, de grano grueso, muy compacta. Presenta alguna intercalación de conglomerados, de poco espesor.
- 30) 7 m. Conglomerado.
- 31) 3 m. Areniscas de grano fino a medio, gris-verdosas.
- 32) 4 m. Pizarras grises arcillosas; hacia el techo pasan a ser arcillas con carboneros. Cicatriz.
- 33) 1,5 m. Areniscas, en la parte inferior con algún canto. En la base presentan unas ondulaciones, a manera de ripple-marks, pero vistas en sección transversal cabalgan unas sobre otras. Son estas areniscas, grises oscuras, algo verdosas; de grano medio y muy compactas.
- 34) 11 m. Conglomerado.
- 35) 0,3 m. Areniscas grises oscuras.
- 36) 2 m. Areniscas grises oscuras, teñidas en bandas por óxidos de hierro; se separan fácilmente en lajas.
- 37) 1,5 m. Areniscas grises oscuras de grano fino.
- 38) 0,5 m. Pizarras grises oscuras, algo arenosas.
- 39) 5 m. Conglomerado de cantos, en general no muy grandes.
- 40) 3 m. visibles de areniscas.

A continuación viene un tramo de carretera, en el que se repiten los niveles.

En las proximidades del km. 5 se puede obtener otra columna, cuyos primeros tramos coinciden con los últimos de la anterior (Columna II) y que, por tanto, sirven para completarla:

- 1) 3 m. visibes de pizarras grises.
- 2) 0,25 m. Arcillas con carboneros, que corresponden al número 32 de la columna anterior.
- 3) 2,5 m. Areniscas grises, tableadas en el techo y muro.
- 4) 0,5 m. Arcillas grises con carboneros. Cicatriz con paleoncanales en el techo.
- 5) 1 m. Areniscas grises, de grano grueso, con cantos en la base
- 6) 0,5 m. Areniscas grises de grano medio; tableadas.
- 7) 1,5 m. Areniscas grises, de grano fino; con cantos en la base y parte media.
- 8) 1 m. Conglomerado, con un pequeño lentejón de arenisca.
- 9) 2 m. Areniscas grises, de grano fino.
- 10) 1 m. Areniscas grises, de grano fino, algo arcillosas y tableadas.
- 11) 1,25 m. Areniscas grises, de grano fino; teñidas en algunas zonas por óxidos de hierro.
- 12) 1 m. Pizarras arenosas, que en la parte alta se hacen arcillosas y contienen carboneros. Paleoncanales en el techo.
- 13) 3 m. Pizarras arcillosas, grises, con algún tramo más arenoso y de color amarillento; con cicatriz en el techo.
- 14) 10 m. Conglomerado. En el primer metro predominan los cantos con tamaños entre 2 y 5 cm. En los metros siguientes el tamaño va aumentando, volviendo a disminuir al ascender en el tramo.
- 15) 9 m. Arenisca gris amarillenta, de grano medio.
- 16) 0,70 m. Arenisca análoga a la del tramo anterior.
- 17) 0,25 m. Arcillas. Cicatriz.
- 18) 2 m. Areniscas de grano grueso, con algunos cantos. El tamaño de grano se hace más fino hacia el techo.
- 19) 3,5 m. Conglomerados con alguna intercalación de areniscas.
- 20) 1 m. Areniscas de grano grueso, con algún canto en a parte más alta del tramo.
- 21) 1,25 m. Conglomerado muy heterométrico.
- 22) 0,7 m. Areniscas de grano grueso.
- 23) 1,25 m. Conglomerado, que en la parte media pasa a ser casi una arenisca por disminución del número de cantos.
- 24) 3 m. Arenisca de grano fino, pardo-verdosa; tableada.
- 25) 2 m. Arenisca de grano grueso, muy alterada.
- 26) 3 m. visibles de areniscas, muy alteradas, de grano medio a fino.

— Este tramo queda, en parte, enmascarado por un pequeño retazo de Terciario.

Por el camino, que desde el pueblo de Corias conduce a la carretera de Besullo, se puede levantar otra columna estratigráfica, que equivale a la descrita en este trabajo en primer lugar; no obstante, es más incompleta, ya que en algunas zonas los derrubios, o la vegetación, impiden conocer con exactitud la potencia de algún nivel, o incluso, su composición litológica. Corresponde a la que se ha dibujado en el esquema correspondiente como columna III. Puede observarse claramente cómo continúa el carácter cíclico de la sedimentación, pero con un marcado enriquecimiento del carácter detrítico, que se manifiesta al mismo tiempo en el mayor tamaño de los cantos y en la mayor potencia de las capas de conglomerados.

En esta región norte del afloramiento, al disminuir la importancia de los términos más altos de las secuencias positivas (pizarras y carboneros), los ciclos se hacen menos visibles. Muchas veces el conglomerado de un ciclo se superpone directamente sobre el del otro, y en estos casos la cicatriz es muy difícil de observar. En realidad, el nivel guía ideal para detectar los ciclos son los carboneros, jalonados por pequeñas bocaminas. Estos carboneros desaparecen casi por completo en el extremo norte de la zona estudiada.

Observando las series y esquema adjunto, es fácil observar que este afloramiento estefaniense de Cangas de Narcea, presenta la típica litofacies de las series molásicas: el carácter cíclico, las secuencias positivas separadas por marcadas cicatrices con paleocanales, la predominancia de términos detríticos gruesos que no excluye la de metagenéticos (carbón), la abundancia de restos orgánicos (en este caso plantas), etc.

La convergencia de las series productivas de carbón y las series molásicas y la conveniencia de utilizar la palabra "ciclotema" para denominar las secuencias positivas que las constituyen, ha sido postulada por diversos autores, especialmente por Bersier. Sin embargo, en la mayor parte de las series productivas, las analogías son mucho más escasas, ya que, en general, presentan un régimen sedimentario mucho más tranquilo y biotásico. En cambio, en estas pequeñas cuencas estefanienses del occidente asturiano, el paralelismo es total.

Es difícil encontrar otro ejemplo mejor de convergencia entre las molasas terciarias alpinas y las series carboníferas, o, dicho en otras palabras, entre la molasa alpina y la molasa herciniana. Es evidente que la situación y significado de esta molasa dentro del geosinclinal o geosinclinales hercinianos, es algo que escapa de las posibilidades de este pequeño estudio, que es sólo el comienzo de un trabajo mucho más amplio. De todas maneras, ya a primera vista resalta el carácter "marginal" de este afloramiento y otros análogos a él en relación a la gran cuenca herciniana de Asturias.

Otro aspecto muy interesante de esta serie estefaniense, al que no se ha hecho referencia, ya que queda fuera del objeto de la presente nota,

es la presencia de rocas eruptivas, casi siempre muy alteradas, que a veces aparecen cortando las capas y otras intercaladas.

Algunos cálculos efectuados de los índices de aplanamiento y disimetría en conglomerados, dan los siguientes resultados (todos ellos corresponden a la Columna I, en los niveles que en cada caso se indican y al tamaño 25 cm. a 45 cm.):

Nivel	Aplanamiento		Disimetría	
	Rango 50 %	Rango 85 %	Rango 50 %	Rango 85 %
11 A	1,55	2,2	0,65	0,74
11 B	1,70	2,4	0,60	0,74
11 C	1,80	3,0	0,58	0,76
11 D	1,56	1,82	0,66	0,80
13	1,50	1,9	0,61	0,72
21	1,60	2,05	0,68	0,81
25	1,66	2,6	0,72	0,79
28	2,00	2,6	0,60	0,81
30	1,70	2,7	0,64	0,72
34	1,60	1,87	0,75	0,81
39	1,52	1,83	0,66	0,74

Estos valores quedan todos ellos comprendidos entre los más frecuentes en los materiales de origen fluvial; se trataría, pues, de una típica molasa fluvioacustre, en la que es muy posible que las cicatrices puedan explicarse por divagaciones fluviales análogas a las que Bersier propone para ciertas molasas alpinas.

## BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ RAMIS, C.: *Tesis doctoral*. (En publicación.)

BARROIS, CH. (1882): Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galice. *Mém. Soc. Géol. du Nord*, t. II.

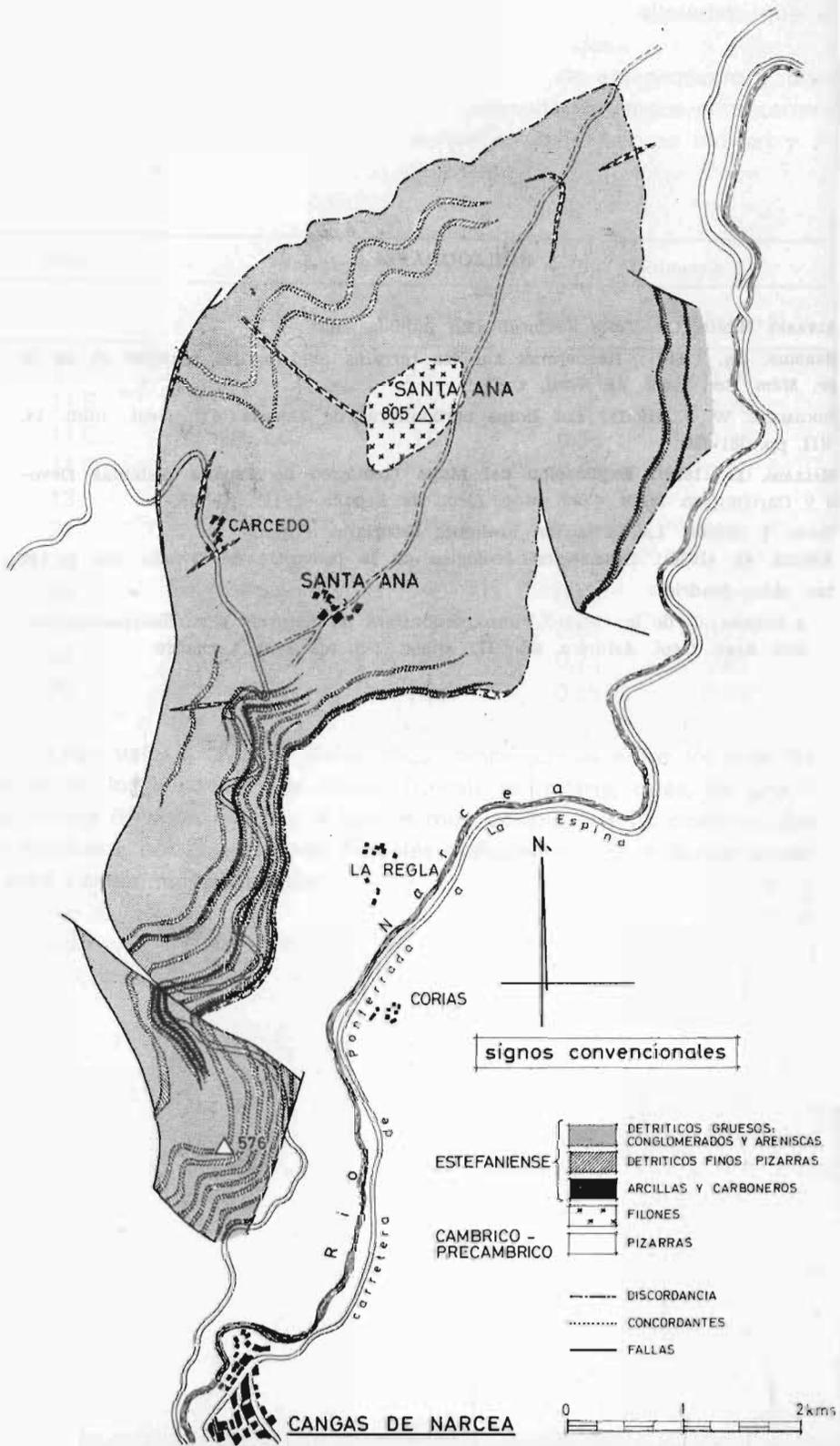
JONGMANS, W. J. (1951): Las floras carboníferas de España. *Est. Geol.*, núm. 14. vol. VII, pp. 281-330.

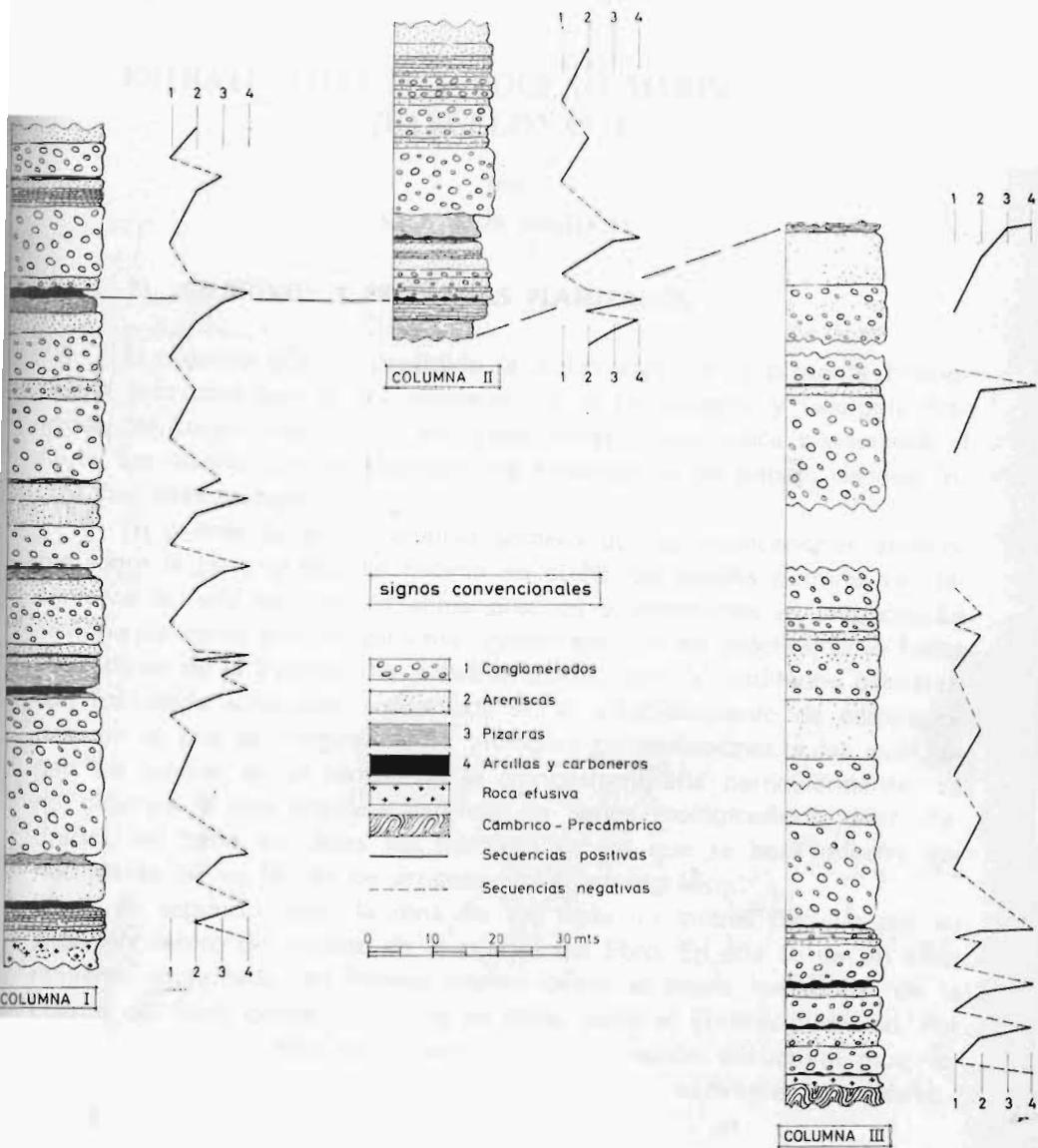
MALLADA, L. (1898): Explicación del Mapa Geológico de España. Sistemas Devoniense y Carbonífero. *Mem. Com. Map. Geol. de España* t. III, p. 175.

PATAE, I. (1920): La formación uralense asturiana. Gijón.

SCHULZ, G. (1930): Descripción geológica de la provincia de Oviedo, vol. I, 138 páginas, láms. Madrid.

VEGA ROLLÁN, C. de la (1959): Flora carbonífera de Asturias y su distribución estratigráfica. *Brev. Geol. Astúrica*, año III, núms. 1-2, pp. 3-70, 1 cuadro.





# ESTRATIGRAFIA DEL EOCENO MARINO DE VIC (BARCELONA) (1)

POR  
SALVADOR REGUANT

## 1) OBJETIVOS Y PROBLEMAS PLANTEADOS.

El objetivo que ha presidido la elaboración de la presente Memoria ha sido contribuir al conocimiento de la Estratigrafía y Geología histórica del Eoceno marino de Vic (Barcelona) como indica claramente el título. Las razones por las cuales se ha emprendido un trabajo de esta índole han sido múltiples.

En primer lugar, un análisis somero de las publicaciones anteriores sobre la Estratigrafía del Eoceno en el NE de España permite ver fácilmente la falta de conocimientos precisos y coherentes al respecto. La carencia de datos sistemáticamente ligados entre sí en prácticamente todos los campos de la Estratigrafía y Paleontología, lleva a resultados parciales, con frecuencia simplistas, sobre todo en el establecimiento de correlaciones con lo que se comprende las múltiples contradicciones a las que llegan los autores, en el campo de la cronoestratigrafía particularmente. Ya no digamos la casi absoluta carencia de series litológicamente bien definidas, así como los datos tan parciales en los que se basa nuestro conocimiento de las faunas de probado valor estratigráfico.

En segundo lugar, la zona de Vic tiene un interés peculiar por su situación dentro del Eoceno de la cuenca del Ebro. En ella se da un afloramiento continuado del Eoceno marino desde el borde meridional de la cuenca del Ebro, donde esta zona se sitúa, hasta el Eoceno pirenaico. Por otra parte, este Eoceno se presenta en una situación estructural muy favorable, sin accidentes tectónicos de valor y sin recubrimiento excesivo.

(1) Este trabajo constituye el resumen de una Tesis Doctoral presentada con este mismo título en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, el 10 de octubre de 1966 y realizada bajo la dirección de la Dra. Carmina Virgili, catedrático de Estratigrafía y Geología Histórica de la Universidad de Oviedo. La Tesis completa será publicada por el Instituto Geológico y Minero de Madrid.

Se trata de una serie subhorizontal recubierta sólo en algunos tramos margosos centrales. Por otra parte aun estos mismos tramos afloran en múltiples lugares a través de los abundantes cerros testigo, que están esparcidos por toda la región llamada Plana de Vic.

En tercer lugar, el conocimiento general de la geología de esta zona, es fácil dadas algunas publicaciones ya antiguas de valor probado (ALMERA 1906), junto con otras más modernas (ALMELA 1946; LARRAGAN-MASACHS 1956; FARRÉS-STAUD 1964). Además, naturalmente, de los trabajos en curso que, aunque no se refieren directamente al Eoceno de Vic sino al Eoceno de la cuenca del Ebro y al Eoceno pirenaico, ayudan a una situación exacta de los problemas. En ellos están empeñados los doctores SOLE SABARIS, ROSELL, F. DE VILLALTA, MASACHS en la Estratigrafía de la Cuenca del Ebro, CRUSAFONT y colaboradores, en la Paleomastología y datación de las formaciones continentales del Eoceno del NE de España, RIBA, en la caracterización de las series continentales, FONTBOTE, en el estudio del Eoceno pirenaico y subpirenaico, VIA en algunos problemas paleontológicos y estratigráficos. Con ello puede afrontarse con seguridad y garantías un trabajo de esta índole, es decir, una estratigrafía de detalle lograda con la suma de métodos modernos adecuados tanto en el campo de la Litoestratigrafía como en el de la Bioestratigrafía.

En condiciones como éstas de situación inmejorable para establecer una estratigrafía detallada se ha emprendido el trabajo que intenta responder de una manera adecuada a multitud de problemas planteados. Podemos considerar como fundamentales los siguientes:

**Relación Litoestratigrafía. - Cronoestratigrafía.** En efecto, la fuente más abundante de confusión y contradicciones en los resultados de los trabajos anteriores provenían de usar para el establecimiento de correlaciones cronoestratigráficas criterios litológicos y, aun estos no rigurosos con lo que la presencia de un nivel rojo, o de un paquete de margas, o areniscas era suficiente para establecer una correlación que chocaba con los más simples conocimientos paleontológicos de las zonas en cuestión. Es decir, se confundía el concepto de formación con el de piso. En este sentido podemos avanzar una conclusión negativa alcanzada con el presente trabajo y es la de que el criterio litológico no tiene ningún valor cronoestratigráfico de sí solo, pues los heterocronismos de las formaciones son frecuentes y fáciles de comprobar, tanto como los cambios de litofacies de los pisos a través del área estudiada.

— **Estudio de la variabilidad, horizontal y vertical, tanto de litofacies como de biofacies.** Este estudio forma como el armazón del presente trabajo. En efecto, la suma de datos obtenidos a través de los diversos métodos empleados ha permitido caracterizar cualitativamente y, en casos también cuantitativamente, la índole y tipo de estas variaciones, junto con

una interpretación de las causas que han dado origen a estas variaciones en la sedimentación.

— **Establecimiento de criterios faunísticos válidos para la seriación bio y cronoestratigráfica.** El análisis de la fauna tanto macro como microscópica ha permitido revalidar determinadas conclusiones a las que habían llegado los autores anteriores. No obstante, estos conocimientos no eran suficientes para el establecimiento de una seriación coherente y cuyo valor pueda servir de base comparativa con respecto a otras series eocenas más o menos alejadas de las aquí estudiadas. Por tanto ha sido preciso estudiar con criterios múltiples los Macroforaminíferos que en una zona de facies litoral continúan siendo el criterio cronoestratigráfico más válido hasta el momento presente. El establecimiento de una línea evolutiva de Nummulites y el uso de métodos cuantitativos sencillos para caracterizarla, permiten establecer un método válido posiblemente en muchos otros lugares de nuestro Eoceno.

— **Análisis de las características y evolución paleogeográficas y paleoclimáticas de la cuenca.** Este es el resultado final de toda la investigación. Definir claramente en qué época y por qué procesos ha ido configurándose durante el Eoceno medio y superior el mar en esta zona; buscar las direcciones de avance y retroceso de la transgresión, así como de la regresión, en fin, establecer la historia geológica, es el objetivo y clave de todo conocimiento estratigráfico.

Para resolver los problemas planteados y de acuerdo con el intento general de establecer una estratigrafía detallada del Eoceno marino de Vic se ha procedido por pasos progresivos que pueden brevemente definirse por los siguientes capítulos:

1.º) Cartografía y descripción de 82 series de detalles. Con ello, caracterización general de la zona estudiada con particular atención al establecimiento de niveles y formaciones definidos por criterios litológicos concretos.

2.º) Estudio por múltiples métodos sedimentológicos de cuatro series completas estratégicamente situadas a lo largo de la región. A través de este estudio, establecimiento de correlaciones, según diversos criterios llegándose a una visión completa de las variaciones verticales y horizontales de las litofacies.

3.º) Caracterización general de la fauna y flora tanto a través de muestras recogidas en los yacimientos como por el estudio de las microfacies. En particular, estudio bioestratigráfico de la serie marina basado en el análisis estadístico de determinadas formas de Macroforaminíferos, así como de sus formas asociadas.

4.º) Obtención de conclusiones cronoestratigráficas, paleogeográficas, paleoclimáticas e históricas a través del estudio de los sedimentos.

Estos diversos capítulos de trabajo corresponden prácticamente al orden de la exposición del cuerpo de la presente Memoria. Así, el capítulo III corresponde al aquí señalado con el número 1.º, el capítulo IV al 2.º, el V al 3.º y finalmente el VI y VII corresponden al aquí señalado como 4.º

A fin de dar una visión general resumida de los resultados, conclusiones y nuevas aportaciones obtenidas, procederemos a través de los diversos capítulos, a una descripción sumaria.

## 2) DESCRIPCION REGIONAL

Una simple ojeada a la región en estudio muestra que nos hallamos ante una potente serie eocena constituida por materiales detríticos, calcáreos y margosos en la que los términos oscilan entre areniscas o limonitas, margas y calizas hallándose casi siempre una mezcla de los tres términos.

La situación de los estratos es subhorizontal con inclinación de alrededor de los 5 grados hacia el Oeste. Dentro de este buzamiento general hay multitud de variaciones desde SW. hasta NW. La existencia de diaclasas abundantes de algunos puntos así como algunas pequeñas fallas muy localizadas no alteran sustancialmente la simplicidad de la estructura.

La repartición de los términos litológicos condiciona la morfología debido a la erosión diferencial. La predominancia de niveles calcáreo arenosos dificulta la erosión y es causa de la existencia de un relieve más vigoroso. Por el contrario, la predominancia de materiales arcillosos hace posible una erosión profunda con suavización notable del relieve.

Debido a la existencia de una zona central margosa rodeada de dos extremos, meridional y septentrional con gran abundancia de sedimentos calcáreo arenosos, la zona estudiada presenta tres regiones claramente diferenciadas y que han sido descritas separadamente.

La Región Sur (o del CONGOST) que llega hasta el Norte de Colluspina, se caracteriza, como su nombre indica, por la presencia de cantiles que angostan los valles, particularmente el valle más oriental por el que circula el río llamado por lo mismo, Congost. La existencia de tramos margosos es muy pequeña, formando en este caso rellanos tales como el Pla de la Garga, por ejemplo.

La Región Centro (o de LA PLANA DE VIC) comprende la zona central hasta Sant Bartomeu del Grau y Tavérnoles. La presencia casi exclusiva de niveles margosos ha permitido el desarrollo de una amplia llanura.

La Región Norte (o de EL TER) comprende el entronque de la Plana de Vic con el Prepirineo y tiene una pequeña zona central margosa limi-

rada inferior y superiormente por tramos calcáreos arenosos que dan lugar a cantiles y gargantas, por las que discurren los cursos de agua.

Una caracterización estratigráfica más concreta de cada una de las regiones citadas puede resumirse como sigue.

**Región Sur:** Esta región de borde de cuenca manifiesta claramente una variación lateral de facies en la que los aportes detríticos disminuyen hacia el Norte desapareciendo una serie de cuñas rojas que existen en el extremo Sur así como paulatinamente los tramos de conglomerados. Asimismo, como es natural, en la misma dirección aumenta el contenido en arcilla dando origen a la aparición de tramos margosos progresivamente más potentes que entroncan en la zona de Centelles y Hostalets con la Plana de Vic.

En esta región pueden estudiarse determinados niveles y formaciones que se acuñan hacia el Norte formados por materiales calcáreo arenosos y cuyo contenido en organismos los hace de gran interés para la seriación bio y cronoestratigráfica.

Existe en la Región Sur un umbral en el zócalo preterciario, en Centelles, que interrumpe la formación roja de base poniéndose en contacto inmediato el Eoceno francamente marino en sus niveles más bajos en el preterciario.

**Región Centro:** En esta región se diferencian claramente tres tramos. El inferior formado por areniscas (ARENISCA DE FOLGUEROLES) con variaciones laterales frecuentes. La potencia de este nivel aumenta progresiva y rápidamente de Sur a Norte dentro de esta región. El tramo medio que es el más potente de todos formado por margas azul grises en las que un estudio detallado ha permitido separar diversos niveles con el interés notable de poderlos situar exactamente dentro de la serie. Y finalmente un tramo superior muy poco potente en el que se presentan intercalaciones de tipo flysch. Este último tramo más consistente sostiene en la Región Centro los depósitos de yesos que coronan la serie netamente marina. Por sobre ellos, niveles de areniscas y margas con predominancia de colores rojizos forman el continental superior.

**Región Norte:** En esta región se continúan los tres tramos caracterizados en la Región Centro, pero con distintas características.

En primer lugar el tramo inferior arenoso cuya potencia ha aumentado considerablemente está formado por tres niveles muy interesantes y fáciles de caracterizar. El nivel más inferior o CALIZA DE TAVERTET, el nivel medio llamado por ALMEDA (1946), MARGAS DE BANYOLES y el nivel superior que puede llamarse como en la Región Centro, ARENISCA DE FOLGUEROLES.

El tramo medio margoso se continúa con alguna menor potencia que en la Región Centro y con un contenido detrítico algo mayor.

El tramo superior es el que ha crecido bruscamente en potencia y en contenido calcáreo dando origen a la formación llamada CALIZA DE SANT MARTI XIC. Su crecimiento se ha hecho principalmente a expensas de los tramos margosos altos que existía en la Región Centro.

Toda esta Región Norte es una zona de tránsito entre el Eoceno de Vic y el Eoceno del Prepirineo, muchos de cuyos términos se corresponden con los aquí existentes.

El estudio detallado de estas tres regiones ha permitido situar exactamente determinados niveles y formaciones, más o menos conocidos anteriormente, pero sobre los cuales existía una confusión origen de multitud de contradicciones.

Así, por ejemplo, se ha visto que la CALIZA DE TAVERTET, auténtica lumaquela de **Nummulites crusafonti**, y **N. tavertetensis**, no llega a Folgueroles en dirección Sur, pasando lateralmente al Eoceno rojo inferior, con lo que, aunque este nivel se atribuye al Luteciense, no puede afirmarse la existencia de este piso en el Eoceno de la Región Centro Sur de Vic.

La fijación y estudio de la terminación meridional de las MARGAS DE BANYOLES (ALMELA 1946) es de interés para la correlación Eoceno de Prepirineo y Eoceno de la Depresión.

La ARENISCA DE FOLGUEROLES, su heterocronismo y la variación lateral de facies de Norte a Sur permiten tener una idea más clara del desarrollo del inicio de la serie marina.

Cuatro niveles de margas en los tramos medios han podido ser situados en su lugar y estudiada su extensión vertical y horizontal. En primer lugar, las MARGAS DE VIC que se corresponden en parte a las MARGAS DE MANLLEU (ALMELA 1946), y que constituyen el paquete más potente de margas, dando origen a la mayor parte de la Plana de Vic. Las MARGAS DE LA GUIXA, quizá las peor delimitadas, marcan la zona de mayor profundidad en la cuenca con sus abundantes esponjas silíceas. Las MARGAS DE GURB, que se inician en la parte central, continuándose hacia el Norte, y cuya delimitación es de gran interés para situar los innumerables hallazgos paleontológicos citados frecuentemente en la literatura geológica. Y, finalmente, las MARGAS DE VESPELLA, de caracteres litológicos más acentuadamente arcillosos y que dan origen a algunas hoyas de interés morfológico.

Existen otros niveles y formaciones descritos detalladamente y de gran interés, pero cuya descripción haría sumamente prolijo este resumen. En concreto, la separación del Eoceno rojo inferior en dos formaciones, ARENSICAS Y CONGLOMERADOS ROJOS DE RIELLS DEL FAI y ARENSICAS Y CONGLOMERADOS ROJOS DE LES GUILLERIES debido a la existencia del

umbral de Centelles, tiene interés para un posterior estudio de las formaciones continentales de base.

También la aparición de depósitos calizos potentes como, entre otros, la CALIZA DE MAS BLANC o la CALIZA DE COLLUSPINA, permitirán un estudio petrográfico más detallado una vez queda aquí fijada su posición dentro de la serie.

En conjunto, la imagen estratigráfica que tenemos una vez definidos los diversos niveles y formaciones, resulta prácticamente inédita y absolutamente imprescindible para cualquier posterior trabajo de tipo estratigráfico, litológico o paleontológico.

### 3) ANALISIS LITOLOGICO Y SEDIMENTOLOGICO

Monotonía y variabilidad son los dos caracteres más acusados de la litología del Eoceno marino de Vic.

La monotonía se advierte porque en todos los materiales coexiste la fracción detrítica y la fracción calcárea. La fracción detrítica a su vez comprende casi siempre arena o limo y arcilla. Las diversas cantidades de estas fracciones dan las margas (que nunca son puras) más o menos arenosas, las areniscas, las limolitas, las calizas (siempre más o menos arenosas) y las calizas margosas. Los colores pálidos de los niveles netamente marinos son un segundo elemento de monotonía. Se oscila siempre del azul-grisáceo al amarillento-pardo.

La variabilidad consiste en los cambios laterales de facies que son muy frecuentes, no existiendo prácticamente ningún nivel litológico que se continúe a lo largo de toda la serie. También se manifiesta por la repartición diversa de los distintos términos litológicos en las diversas regiones y aun frecuentemente en series próximas. La potencia de la serie netamente marina es también muy variable. En general las potencias menores, que a veces no llegan a los quinientos metros, se encuentran en el extremo meridional de la zona estudiada. Las potencias mayores, por el contrario, sobrepasan los mil metros y se encuentran situadas en el extremo septentrional.

Un tercer carácter, definido claramente, es la asimetría existente, tanto en el sentido vertical como horizontal. Esta asimetría se sitúa dentro de una cierta simetría consistente en que los términos más detríticos se encuentran en los extremos, tanto horizontales como verticales, mientras que los términos más arcillosos se encuentran en los tramos medios.

La sedimentación, litoral en todo caso, se inicia siempre con una fase de conglomerados y areniscas de potencias variables que dan paso a los tramos margosos intermedios. El final de la sedimentación marina pre-

senta nuevamente términos con mayor contenido detrítico. Este ciclo fundamental ha podido ser dividido en seis ciclos susceptibles de ser subdivididos en alguna parte de la zona estudiada. En el extremo septentrional estos ciclos se presentan todos y con su mayor complejidad. En el centro sólo existen los cuatro ciclos medios (denominados ciclo I, II, III y IV), mientras que en la Región Sur parecen existir todos menos el O, aunque no de una manera total.

Como hemos indicado, los términos detríticos superiores e inferiores no se corresponden ni en caracteres litológicos, ni en potencia, ni en significación sedimentológica. Litológicamente una diferencia fundamental estriba en que los sedimentos inferiores presentan una asociación mineralógica dependiente de la Cordillera Costera Catalana en inmediato contacto, mientras que los tramos detríticos finales de la serie marina dependen de dos diversas áreas fuente (o de las dos a la vez) según su situación dentro de la región. Una de ellas es el macizo pirenaico, siendo la otra el macizo catalán, aunque con diverso tipo de aportes de los que caracterizan la asociación inferior.

La potencia de los niveles inferiores es muy superior a la de los niveles superiores en la Región Centro. También hay una diferencia del mismo tipo en la Región Norte, aunque menos acusada. No así en la Región Sur, donde, sin embargo, los caracteres litológicos no permiten ninguna confusión entre los tramos inferiores y los superiores. La deposición de los tramos detríticos inferiores corresponde a una facies muy somera determinada por el avance progresivo y titubeante del mar eoceno. Por el contrario, los sedimentos depositados al final de la serie corresponden a una fase previa a la colmatación de la cuenca.

Horizontalmente la asimetría es aun más manifiesta. En primer lugar, existe una asociación mineralógica meridional y otra diversa septentrional que se unen y mezclan en la Región Centro. En segundo lugar, es evidente que el extremo meridional es un borde de cuenca con sedimentación poco tranquila, con interrupciones en la sedimentación y con caracteres de mayor fracción detrítica. Por el contrario, el extremo septentrional presenta una sedimentación más tranquila, la serie es mucho más completa y aunque el contenido detrítico es superior al de la Región Centro, no obstante las facies arcillosas son potentes y abundantes. En tercer lugar, se observa fácilmente un hecho que será confirmado ampliamente en la seriación bioestratigráfica consistente en el heterocronismo de los niveles de Norte a Sur, con lo que niveles litológicamente análogos son de diversa época en cada uno de los extremos de la zona.

El análisis de los granos de cuarzo es ilustrativo también de la litología del Eoceno marino de Vic. De acuerdo con la asimetría horizontal invocada, los granos de cuarzo son de tamaño limo predominante en la

Región Centro y Norte. Los materiales más groseros se encuentran en mayor cantidad en el extremo meridional.

La heterometría de los granos se da en grado máximo en la parte inferior de las series, exceptuando el extremo septentrional, lo que indica el carácter acusadamente litoral y de sedimentación rápida del inicio de la serie marina, así como confirma las condiciones más tranquilas de la deposición de los materiales hacia el Norte.

Los granos de cuarzo son predominantemente subangulosos. Una mayor angulosidad o redondeamiento tiene puramente aquí un valor lito-mecánico. Un mayor porcentaje de granos permite un mayor redondeamiento de los granos por contacto mutuo. Por el contrario, la escasez de granos metidos dentro de un porcentaje alto de arcilla permite la conservación de las aristas y bordes angulosos.

#### 4) CARACTERES PALEONTOLOGICOS GENERALES

Los organismos predominantes en el Eoceno de esta región son bentónicos, lo que autoriza a una mayor confianza en el intento de explicar la biocenosis a través de la tanatocenosis.

La gran variedad de formas, pertenecientes todas a organismos de facies litoral no permiten dudar del carácter del mar eoceno en esta región.

Desde un ángulo bio-litológico, los organismos, sobre todo los micro y semimicro, se presentan como bioclastos en la mayor parte de casos. A veces, presentan síntomas de desgaste y rubefacción.

Estos hechos no se contraponen, ya que indican que las condiciones del mar eoceno en determinadas ocasiones eran de aguas agitadas y someras, con lo que los esqueletos eran removidos, sin que ello sea argumento a favor de un desplazamiento horizontal considerable.

En conjunto, existen fósiles de la mayoría de grupos zoológicos, aparte de las Algas calcáreas, abundantes y de probado valor paleontológico.

En los tramos calco-arenosos abundan los Macroforaminíferos, particularmente los **Nummulites**, y a veces las **Alveolinas**. En los tramos margo-calcáreos son frecuentes los Orbitofítidos y las Operculinas.

Las Esponjas silíceas son frecuentes en los tramos margosos representando con frecuencia los únicos restos de organismos en tramos poco fosilíferos. Se asocian a Moluscos, Briozoos y Braquiópodos en algunos puntos.

Los Corales existen en puntos muy concretos, y muchos de ellos son arrecifales formando pequeños bancos.

Los Briozoos, abundantísimos en determinados niveles, forman praderas asociados a Equínidos regulares, Decápodos y abundantes Moluscos.

Los yacimientos de Braquiópodos dan casi siempre una pequeña cantidad de ejemplares, y aun éstos poco variados en formas.

Los Equínidos se sitúan sólo en determinados estratos, aunque la existencia de fragmentos de caparazón o de radiolas se encuentran fácilmente casi en toda la serie.

Los Moluscos son muy frecuentes, más o menos, en toda la extensión, tanto horizontal como vertical de la serie.

Decápodos y Ostrácodos se encuentran con frecuencia en algunos puntos. Los **Balanus** se han hallado en los dos extremos verticales de la serie.

Peces y Mamíferos marinos se hallan en puntos aislados encontrándose Escualos, ya bentónicos, ya nadadores. Los Mamíferos, por su parte, son Sirénidos.

## 5) SERIACION BIOESTRATIGRAFICA

Por primera vez en el Eoceno marino de Cataluña se ha establecido una seriación bioestratigráfica sobre el cañamazo de un conocimiento detallado de la seriación litoestratigráfica.

El hilo conductor fundamental ha sido el descubrimiento de una línea filética de evolución progresiva de los diversos caracteres, dentro del grupo de los **Nummulites**. La confirmación y matización de los resultados obtenidos por este estudio, se ha hecho a través de las asociaciones de Macroforaminíferos acompañantes o situados en estratos intermedios.

El **Nummulites biedai**, cuya localidad tipo (Calders) se sitúa a pocos kilómetros de la región estudiada y dentro de una formación (CALIZA DE COLLUSPINA) aquí caracterizada y definida, tiene en nuestra zona una serie de formas afines, aparte de existir abundante el propio **Nummulites biedai**.

El análisis detallado de las mismas permite establecer la existencia de las formas siguientes: **Nummulites crusafonti**, **Nummulites puigsecensis**, **N. biedai** (típico) y **N. biedai complanatus**. Estas cuatro formas, colocadas aquí por orden evolutivo y estratigráfico de inferior a superior, permiten una seriación perfecta dentro de la serie y a la vez la correlación adecuada entre los dos extremos meridional y septentrional de la zona estudiada.

Del **N. crusafonti** hasta el **N. biedai complanatus** se puede establecer la evolución lineal de los siguientes caracteres:

1.º) Aumento de tamaño establecido como diámetro (D) en las dos formas A y B. La diferencia en las formas B entre el **N. biedai** y **N. biedai complanatus** se establece excepcionalmente a través de una disminución del Espesor (E).

2.º) La línea de regresión del Espesor con respecto al **Diámetro** decrece angularmente, lo que indica un progresivo aplanamiento de las formas.

3.º) La relación radio en mm./número de vueltas, indica un aflojamiento progresivo de la espira, tanto en las formas A como en las formas B.

4.º) Análogamente a lo comprobado en líneas afines por SCHAUB (1963), en esta línea filatélica existe una progresiva diferenciación en tres zonas, en referencia a los caracteres internos, particularmente altura y forma de las cámaras.

La existencia de Alveolinas estudiadas por HOTTINGER asociadas al **N. puigsecensis**, así como la presencia del **N. striatus**, **N. incrassatus**, **N. aff. fabianii**, y otros muchos, permiten delimitar nueve niveles bioestratigráficos o zonas, cuyo valor cronoestratigráfico es considerable.

El valor de sus límites, y aun de su misma caracterización, no es igual en todos los casos, sobre todo, las zonas caracterizadas por **Discocyclina**, pueden ser atribuidas puramente a variaciones en las condiciones ecológicas reflejadas en la litología.

Las nueve zonas bioestratigráficas, de superior a inferior, son las siguientes:

- 1.º) Zona de **N. biedai complanatus**.
- 2.º) Zona superior de **N. biedai** (junto con, entre otros, **N. incrassatus** y **N. striatus**).
- 3.º) Zona de **Discocyclina sella**.
- 4.º) Zona de Esponjas silíceas.
- 5.º) Zona de **Discocyclina pratti**.
- 6.º) Zona inferior con **N. incrassatus**.
- 7.º) Zona inferior de **N. biedai** y **N. striatus**.
- 8.º) Zona de **N. puigsecensis** y Alveolinas.
- 9.º) Zona de **N. crusafonti** y **N. taverdetensis** (especie también reconocida por primera vez en esta región), afín al **N. perforatus**.

## 6) ATRIBUCION CRONOESTRATIGRAFICA

La asimilación de la cuenca eocena del Ebro a la cuenca de París dio como resultado el establecimiento, por criterios litológicos de campo, de una escala cronoestratigráfica que comprendía todo el Eoceno desde los tramos continentales inferiores que se atribuían al Eoceno inferior, hasta la serie netamente marina que pertenecía, según esta opinión al Luteciense, Auversense y Bartonense, coronada por unos yesos Ludenses previos al Continental Oligoceno.

Hallazgos y estudios más precisos empezaron a hacer tambalear esta concepción imitativa carente de fundamento. La prueba de la existencia de un Eoceno continental claro por sobre los yesos MASACHS, CRUSAFONT & VILLALTA 1954, así como la afirmación de la falta de Luteciense marino en el Eoceno del Congost (RUIZ DE GAONA 1952), iniciaron la discusión y el interés para el establecimiento de una cronoestratigrafía previa. La introducción del piso Riarritzense (HOTTINGER & SCHAUB 1960) vino de nuevo a plantear una serie de problemas acerca de la posible existencia de este piso en el Eoceno de Vic, como se reflejó en las discusiones entre SCHAUB, MANGIN y otros, en el Coloquio sobre el Paleógeno de Burdeos, celebrado en 1962, discusión no recogida en las publicaciones de dicha Reunión.

La nueva aportación realizada a través del presente estudio es considerable, aunque existen dos puntos que no han permitido saldar definitivamente la cuestión y de la resolución de los cuales depende la confirmación o infirmación de los pisos aquí admitidos y de su misma extensión en la serie.

El primer punto se refiere a la falta de una caracterización clara de formas tales como el **N. incrassatus**, el **N. aff. fabianii** y la **Operculina** grupo **alpina** con estudio adecuado de las posibles variaciones y de su valor cronoestratigráfico.

El segundo punto es puramente nominal. Se trata de la falta de acuerdo universal sobre la significación, extensión y nombre de los pisos usados en la descripción del Eoceno de Europa occidental. Dentro de unas líneas más o menos comunes el desacuerdo es total, a veces desgraciadamente derivado de razones ajenas a la ciencia, tales como el nacionalismo.

A pesar de estas dos notables dificultades, la seriación bioestratigráfica con sus nueve zonas, permite, junto con datos provenientes de la comparación de series próximas y de las atribuciones dadas por los diversos autores que tratan del Eoceno mediterráneo, la atribución de la serie a los siguientes pisos, Bartonense, Biarritzense y Luteciense.

El Luteciense marino se encuentra sólo en el extremo septentrional formando la CALIZA DE TAVERTET, caracterizado aquí por la zona de **N. crusafonti** y **N. favertetensis**.

El Biarritzense se puede subdividir en Biarritzense inferior, medio y superior.

El Biarritzense inferior, que corresponde a la zona de **N. puigsecensis** y **Alveolina (fusiformis y fraoilis)**, se encuentra en facies netamente marina, sólo en la mitad norte de la zona estudiada.

El Biarritzense medio, caracterizado por la presencia del **N. biedai** y **N. striatus**, sin el **N. incrassatus** ni el **N. aff. fabianii**, abarca la totalidad de la región.

En el Biarritzense superior se distinguen cinco zonas, posiblemente agrupables en dos. La más baja es la zona de **N. incrassatus** (y a veces **Discocyclina pratti**). La zona superior tiene junto con el **N. incrassatus** el **N. aff. fabianii**. En los tramos más altos del Biarritzense superior, en la Región Centro, se depositan los yesos y se inicia el continental detrítico superior.

El Bartonense, que sólo aparece claramente en el extremo meridional, se caracteriza por la zona de **N. biedai complanatus**, forma afín al **N. biedai**, que se encuentra a lo largo de todo el Biarritzense medio y superior.

La existencia de un Biarritzense completo y bien caracterizado con afloramiento continuado a lo largo de más de 30 km., constituye en realidad a la presente Memoria en establecedora de un nuevo estratotipo del Biarritzense que será indudablemente de utilidad suma en el estudio estratigráfico, por lo menos del Eoceno surpirenáiico.

El interés despertado en estos últimos años por el establecimiento de variados (en facies diversas) estratotipos por parte de los estratígrafos europeos más renombrados, se reflejó en el Coloquio citado, celebrado en Burdeos. En realidad la deficiente descripción y la imposible universalización de los estratotipos clásicos ha conducido al caos actual en cro-noestratigrafía, por lo menos en el Paleógeno. Para salir de este estado de confusión se están haciendo actualmente esfuerzos considerables. La Reunión del Eoceno de Francia convocada para 1968 considera éste como uno de sus objetivos principales.

## 7) CARACTERES Y EVOLUCION PALEOGEOGRAFICOS

Los caracteres generales del medio de sedimentación pueden definirse en referencia a diversos puntos.

En primer lugar, el mar eoceno tenía una profundidad escasa a lo largo de todo el Eoceno medio y superior en que recubría total o parcialmente la región estudiada. La presencia de glauconita, la fauna bentónica, abundante y variada, y el carácter detrítico son tres caracteres extendidos universalmente a lo largo de toda la serie que supone un mar poco profundo.

En segundo lugar, el clima cálido y húmedo permitió la vida a gran cantidad de Algas calcáreas propias del ecuador, así como la deposición de calizas cerca de los bordes de la cuenca confirma la existencia de un clima de este tipo que puede definirse como biotásico porque en él predominaba la vida y los suelos fijados por la vegetación.

Las faunas netamente marinas típicas de mares con salinidad normal, caracterizan toda la serie estudiada como marina en el presente trabajo. Las faunas salobres se encuentran en los dos extremos verticales de la serie, particularmente en el llamado continental superior.

El mar litoral no siempre tuvo las mismas características. Así la presencia de **Lunulites** y cierto tipo de Algas supone la existencia de aguas agitadas y claras. Por el contrario, en otros tramos las Algas indican la existencia de lagunas marinas de aguas cálidas y tranquilas.

La región estudiada, situada entre dos macizos, a saber, el Macizo Pirenaico y el Macizo Catalán depende en grado diverso de sus aportaciones de materiales.

El borde septentrional (Pirineo), mucho más alejado, tiene una influencia menor y por ello, el extremo septentrional de la zona estudiada no presenta los caracteres de borde de cuenca, tales como los del extremo meridional en donde el borde de cuenca se establece prácticamente en el mismo extremo de la región estudiada. Este es el origen fundamental de la asimetría horizontal a la que nos hemos referido. Por ello se puede afirmar que el área de mayor profundidad se sitúa al Norte, disminuyendo hacia el Sur y Sureste. El extremo meridional, debido al mismo hecho, presenta una gran variabilidad en sus bordes, así como interrupciones en la sedimentación, cuñas de facies deltáicas, depósitos de lignitos lacustres, etcétera.

La evolución paleogeográfica en el tiempo permite caracterizar y situar más claramente las diversas variaciones del medio sedimentario.

La transgresión marina avanza de Norte a Sur. Durante el Lute-ciense la línea de costa se sitúa al Norte de Folgueroles. La CALIZA DE TAVERTET es el único paquete de sedimentos netamente marinos.

El avance de la transgresión, siempre en la misma dirección aproximada, permite al mar abarcar en el Biarritzense medio toda la región estudiada. Debido a la continuidad de condiciones de sedimentación semejantes y al avance paulatino de la transgresión los niveles litológicos se suceden en un mismo orden y con características análogas, pero con un heterocronismo más o menos acusado.

Exceptuando el extremo meridional en que coinciden el borde de la cuenca con el borde del Eoceno estudiado, y por tanto las facies son casi siempre muy detríticas, en el Biarritzense medio y superior abundan las facies margosas, cuya erosión ha dado origen a la comarca llamada Plana de Vic.

En la parte alta del Biarritzense superior se inicia la colmatación en la Región Centro con la deposición de evaporitas, interrumpiéndose en la misma época la sedimentación en la Región Sur.

El Biarritzense terminal se caracteriza por el asentamiento definitivo de un continental detrítico de tonos rojizos en avance progresivo primero en dirección Oeste-Este y posteriormente al principio del Bartonense, en dirección Noroeste-Sureste.

Los últimos sedimentos marinos pertenecientes a la zona de **N. biedai complanatus** (Bartonense) se encuentran exclusivamente en la Región Sur. Finalmente la regresión alcanza también esta zona, con lo que se establece la sedimentación continental en toda la región, todo lo más tarde en el Ludense.

## RESUMEN

Existen en el Eoceno marino estudiado, tres regiones distintas alineadas de Sur a Norte: la Región Sur (o del Congost); la Región Centro (o de Vic) y la Región Norte (o del Ter). Se distinguen por criterios lito-morfológicos, particularmente por la presencia de mayor abundancia de arcilla en la Región Centro. La Región Sur es más detrítica que la Región Norte, en la que, no obstante, abundan los sedimentos calcáreo-arenosos.

Los niveles litoestratigráficos son heterócronos con frecuencia, siguiendo el avance de la transgresión marina que tiene una dirección aproximada Norte-Sur.

La fauna y la flora fósiles junto con los criterios litológicos y sedimentológicos permiten afirmar que el mar eoceno es siempre litoral, que el clima durante esta época fue cálido y húmedo y que hay múltiples variaciones en la línea de costa, así como en el carácter de las aguas ya agitadas, ya tranquilas.

En el tiempo, el Eoceno marino se inicia en el Luteciense en el extremo septentrional. Abarca toda la región en el Biarritzense medio y parte del Biarritzense superior. En el Biarritzense superior se inicia el cierre de la cuenca marina por colmatación, con depósitos de evaporitas y posteriormente por depósitos con alto contenido detrítico y arcilloso en los que se encuentran faunas salobres abundantes. La regresión se apodera, primero de la Región Centro, después de la Región Norte y, finalmente, posiblemente a mediados o finales del Bartonense, del extremo meridional.

La atribución cronoestratigráfica se establece a partir del estudio de los Macroforaminíferos, entre los que la línea filética **N. biedai** permite el establecimiento de correlaciones así como la subdivisión del Biarritzense, muy completo en esta región. En realidad, todo el estudio realizado ha dado como resultado la descripción detallada de un nuevo estratotipo del Biarritzense.



El presente trabajo constituye el resumen de la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Estratigrafía y Geología Histórica, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dra. Srta. Carmina Virgili Rodón, y que fue presentada el día 10 de octubre de 1966 ante el siguiente Tribunal:

**Presidente:**

Prof. Dr. Luis Solé Sabaris

**Vocales:**

Prof. Dr. Miguel Crusafont Pairó

Prof. Dr. Oriol Riba Arderiu

Prof. Dra. Carmina Virgili Rodón

**Secretario:**

Prof. Dr. Jaime Truyols Santonja

Habiendo obtenido por unanimidad la calificación de "Sobresaliente cum laude".

# APORTACION AL CONOCIMIENTO DE LA BIBLIOGRAFIA GEOLOGICA DEL NOROESTE DE ESPAÑA

POR

J. A. MARTINEZ ALVAREZ (\*) Y M. TORRES ALONSO (\*\*)

Uno de los más delicados problemas de la investigación geológica regional es, sin duda de ningún género, el de la documentación. El departamento de asesoramiento geológico de la "Oficina Regional de Proyectos" (M. O. P.), en estrecha colaboración con el "Seminario Geológico del Noroeste", dependiente de la Cátedra de Mineralogía, Petrografía y Estratigrafía de la Escuela de Minas, realizó, durante los dos últimos años, un esfuerzo encaminado a mitigar esta deficiencia, entorpecedora, en cierta medida, de la investigación geológica.

Como resultado de esta actividad se lograron recopilar un conjunto de datos bibliográficos que, según nuestros conocimientos, pueden constituir la primera aportación a la sistematización de documentación de esta índole para el noroeste de España.

Contamos con el apoyo de organismos que procederán a la publicación, en breve, de este primer intento de acopio bibliográfico, con el fin de que pueda ser suficientemente conocido por cuantos se interesan por problemas geológicos en este ámbito nacional.

En la presente nota intentamos explicar las limitaciones y resultados de nuestro esfuerzo. Aprovechamos la ocasión para agradecer a los colegas nacionales y extranjeros la colaboración prestada a esta labor y, rogamos de los mismos, la continuación de su apoyo. Solamente con la ayuda de todos podremos conseguir el que esta primera aportación se vea vitalizada y actualizada por sucesivas addendas y añadiduras. De esta forma, en un futuro próximo, podrá ser lo completa que todos deseamos y necesitamos.

(\*) Catedrático de la Escuela de Minas de Oviedo.

(\*\*) Geólogo de la "Oficina Regional de Proyectos", de Oviedo (M. O. P.)

Existe la intención, por nuestra parte, de hacer recopilaciones anuales de bibliografía geológica, las cuales serán ampliamente difundidas para el conocimiento de todos. De la misma forma pensamos continuar la búsqueda de referencias antiguas —no destacadas en esta primera compilación— que serán objeto de sucesivos añadidos.

El envío de separatas por los autores facilitará enormemente nuestra labor, especialmente cuando la publicación se haga en revistas de poca difusión —en nuestro país— o no de la estricta especialidad geológica. Gracias anticipadas a quienes se quieran tomar esta molestia que esperamos beneficie la difusión de sus trabajos.

**Características generales de esta recopilación bibliográfica.**—Los datos base para la reunión de elementos bibliográficos tienen dos muy diferentes procedencias. Una parte, muy considerable, provienen de la revisión de revistas y publicaciones especializadas diversas. Los datos son, pues, de fuente directa y están confrontados a la vista del trabajo original, en distintas bibliotecas. Un pequeño número son transcripción de relaciones bibliográficas existentes en diversos trabajos. Corresponden normalmente estas citas a los artículos insertos en revistas y folletos desaparecidos y de difícil hallazgo. En este caso pueden existir defectos de transcripción que esperamos se subsanarán a medida que podamos localizar los textos originales de los trabajos.

Las características de una rápida practicidad nos aconsejaron el realizar dos tipos de ficheros de índole ligeramente diferente. Ambos con ordenación alfabética. Estos son: a) Fichero alfabético sencillo; b) Fichero alfabético comentado.

a) **Fichero alfabético sencillo.**—Se realizó en las fichas normalizadas de formato 123 por 75 mm. Como es habitual en estos casos, recopilamos los siguientes datos: **autor o autores, título, revista o folleto de procedencia, páginas, grabados u otro tipo de ilustraciones, lugar y año de su publicación.**

Este fichero aglutina todos los trabajos de los que tenemos conocimiento que fueron publicados, hasta el año 1960.

El total de referencias que componen el mismo son en el momento actual 2.000. Debemos de advertir que, siempre que nos fue posible, intentamos mencionar la doble o triple publicación del trabajo de un mismo autor, dado a conocer en distintas revistas o en más de un idioma.

b) **Fichero alfabético comentado.**—Lo desarrollamos en fichas con el siguiente formato: 243 por 190 mm. Además de los datos substancialmente bibliográficos, en este caso, tiene cabida también una síntesis sobre la materia a que se refiere el trabajo. De la misma forma, una clara conclusión de la aportación del estudio al esclarecimiento o nuevos plantea-

mientos en torno a los conocimientos que se poseían hasta el momento. Complementan esta ficha una serie de datos de ubicación geográfica, relacionados de forma gráfica.

La prisa en poder sacar un eficiente rendimiento al trabajo ímprobo y poco lucido que supone una recopilación de este tipo, fue la causa fundamental que nos indujo a realizar esta artificiosa división en dos ficheros.

Momentáneamente no nos sentimos con fuerzas para poder abordar el ingente trabajo que supone el hacer un fichero comentado de toda la bibliografía regional. Sí, en cambio, para realizar esta tarea para los seis últimos años y poder seguir manteniendo esta tónica en lo sucesivo. Esto no quiere decir que no sea nuestra intención el extender, cada vez años más atrás, el dominio del fichero comentado. Esto no obstante, será la labor de unos años. El sentido de realidad impone, según nuestra manera de ver las cosas, esta subdivisión de la recopilación bibliográfica que, únicamente, el trabajo de varios años se cuidará de unificar.

El fichero por materias es de utilidad incuestionable, pero nosotros scsclayamos su desarrollo, al considerar que no encajaba en las posibilidades —limitadas— de nuestra dedicación a estos aspectos de introducción a la investigación geológica. El avance del mismo será una estupenda labor que se ha de fomentar.

En el fichero comentado hay una referencia a estos problemas de materias, que bien pudiera servir, dentro de unos años, para el desarrollo del mismo.

Oviedo, noviembre de 1966.

## RESUMEN DE LA MEMORIA DE LA IV REUNION DEL GRUPO ESPAÑOL DE SEDIMENTOLOGIA

Tuvo lugar en Oviedo, de los días 5 al 8 del pasado mes de octubre. La organización, si bien estuvo fundamentalmente encomendada al equipo de la Cátedra de Estratigrafía de la Universidad y Sección de Estratigrafía del C. S. I. C. en Oviedo, contó con la más amplia colaboración, no sólo de todas las Secciones de Ciencias Geológicas de la Universidad y de los Organismos Oficiales de que la citada Cátedra y Sección depende, sino también de todas las autoridades locales y provinciales de la ciudad de Oviedo.

El número de asistentes fue de 116, que procedían de diversas ramas de la investigación geológica pura o aplicada: Universidades, Consejo de Investigaciones, Escuelas Técnicas, Obras Públicas, Instituto Geológico, Empresas Petrolíferas, etc.

Es interesante resaltar, cómo esta Reunión constituyó un punto de contacto entre profesionales procedentes de campos muy diversos, y así estuvieron presentes, no sólo aquellas ramas de la Geología que convergen en su interés por la Sedimentología, sino que, por primera vez, se incorporaron a la misma investigadores procedentes de campos no estrictamente geológicos.

Aunque esta Reunión fue convocada por el Grupo Español, se pensó en la conveniencia de contar con la asistencia de algunos representantes extranjeros, más especialmente relacionados con los problemas sedimentológicos en España. Asistieron dos geólogos alemanes, dos belgas, dos franceses y un italiano.

La Sesión Inaugural tuvo lugar el día 5 de octubre, a las doce de la mañana, en el Paraninfo de la Universidad de Oviedo, bajo la presidencia del Rector Magnífico de la Universidad, Excmo. Sr. D. José Virgili Vinadé, acompañado del Ilmo. Sr. D. Angel Hoyos de Castro, Secretario de la División de Ciencias del C. S. I. C., del Dr. D. Oriol Riba, Presidente de la Asociación, y de las autoridades provinciales y locales de Oviedo.

El número de comunicaciones científicas presentadas fue de 45, lo que obligó a una cuidadosa planificación de las sesiones de trabajo y a un horario bastante cargado. Estas sesiones se realizaron en el Salón de Actos del Instituto de Estudios Asturianos, desde el miércoles, día 5: de dieciséis y media a diecinueve y media; el jueves, día 6: de nueve a trece y de dieciséis a diecinueve y media; y el viernes, día 7: de nueve a trece y cuarto. Siguiendo el criterio que va a utilizarse en el próximo Congreso Internacional de Sedimentología, estas comunicaciones se dividieron en seis grupos: 1.º, Mineralogía de Sedimentos; 2.º, Procesos Físicos y Químicos; 3.º, Técnicas de estudio aplicadas a las series sedimentarias; 4.º, Facies sedimentarias; 5.º, Cuaternario; y 6.º, Diversos.

Lo apretado del horario de las sesiones de trabajo, no debía impedir que los asistentes tuvieran ocasión de reunirse y tomar contacto con la vida de la ciudad en que se desarrollaba la Reunión. Así, dentro de las posibilidades de tiempo disponible, tuvieron lugar diversos actos, entre los que es preciso destacar la recepción oficial ofrecida por el Magnífico y Excelentísimo Señor Rector de la Universidad, el Ilmo. Sr. Decano de la Facultad de Ciencias, Excm. Diputación Provincial y el Excmo. Ayuntamiento de Oviedo. Mención aparte merece la Santa Misa celebrada en memoria del que fue promotor de esta Reunión y Presidente de Honor del Grupo, D. José María Albareda.

En cualquier reunión de índole geológica, es siempre indispensable que las sesiones de trabajo se acompañen de un estudio sobre el terreno de los problemas planteados. Así se proyectó una excursión por la región occidental y central de Asturias, a lo largo de la cual se estudiaron algunos de los múltiples problemas que plantean las series sedimentarias que constituyen el subsuelo asturiano.

Comenzó a las 7,30 de la mañana en Oviedo, continuando por Cangas de Narcea, Cornellana, Pravia (almuerzo), Avilés, Gijón y Oviedo, donde se llegó aproximadamente a las 9,30 de la noche, con un recorrido total de 270 kilómetros.

Cuatro fueron los problemas que se estudiaron principalmente. En las proximidades de Cangas de Narcea, la Srta. Carmina Virgili y la Srta. Inmaculada Corrales, presentaron las series molásicas estefanienses del occidente de Asturias. En Avilés, los Sres. Luis Carlos Suárez Vega y Jesús Cadavieco Hevia, presentaron las series de conglomerados del Jurásico Superior Astúrico. En la playa de San Pedro (Candás) entre Avilés y Gijón, la Sra. Isabel Zamarreño presentó los estudios sedimentarios de la caliza de Montaña de San Pedro, y la Srta. Carmina Virgili e Inmaculada Corrales, las series del flysch carbonífero que constituyen el techo de la caliza de Montaña. A todos los asistentes a la Reunión se había entregado previamente impresas o en policopia de las cuatro publicaciones correspondientes

a los temas estudiados a fin de facilitar la comprensión de los mismos, así como una descripción geológica general del itinerario y otras notas referentes a puntos concretos. Además, el Prof. D. Francisco Hernández-Pacheco, de la Universidad de Madrid; D. Manuel Julivert y D. Jaime Truyols, de la Universidad de Oviedo, dieron una serie de explicaciones sobre las líneas generales de la geología de la región estudiada.

Por necesidades de programación hizo que la Asamblea General y Sesión de Clausura tuviera lugar el día 7, es decir, antes de la excursión geológica.

Se celebró en la Facultad de Ciencias de Oviedo, bajo la presidencia del Ilmo. Sr. Decano, D. Siro Arribas, y del Dr. D. Oriol Riba, presidente del Grupo, y con asistencia de la mayor parte de miembros del Comité del Grupo Español de Sedimentología; con éstos, ocuparon también la presidencia del acto, el Dr. D. Luis Solé Sabaris, de la Universidad de Barcelona, y los Dres. D. Luis C. García de Figuerola, D. Jaime Truyols y D. Manuel Julivert, de la Sección de Geológicas de la Universidad de Oviedo.

Se acordó que la próxima Reunión, que tendrá lugar el año 1968, fuera organizada conjuntamente por el Dr. D. Oriol Riba, de Zaragoza, y Dr. D. Julio Rodríguez, de Pamplona. En la obligada renovación de la Junta Directiva, se eligió como Presidente a la Dra. Srta. Carmina Virgili Rodón, que hasta la fecha ostentaba el cargo de Secretario, y pasan a ocupar los cargos de Secretario y Vicesecretario, los Profesores D. Julio Rodríguez y D. Oriol Riba.

El número de miembros del Comité se amplió con el nombramiento de D. Antonio Ballester, del Instituto de Investigaciones Pesqueras del C. S. I. C.; D. Jean Mening, de la S. E. P. E.; D. Pedro Balle. del Instituto Español de Oceanografía; D. Javier González Prado, del Instituto del Carbón; y D. Bernardo García Rodrigo, de la Universidad de Granada.

Quizá una de las conclusiones más importantes de la Reunión, fue el acordar una serie de temas que actuarían como centro de atención principal, tanto para la próxima Reunión del Grupo Español, como para la presentación de trabajos previstos para el próximo Congreso Internacional, y que son: 1.º, Cuaternario Continental y Marino; 2.º, Terciario Continental; 3.º, Paleogeno marino; 4.º, Facies Flysch; y 5.º, Facies de Borde de la Meseta.

Con ello, la Reunión del Grupo cumplió uno de sus principales objetivos, que no es otro que coordinar y orientar la actividad científica de cuantos, de una manera u otra, se dedican a la investigación en Sedimentología.

## MEMORIA DEL VIAJE FIN DE CARRERA.-V PROMOCION. MAYO DE 1966

El viaje de estudios Fin de Carrera de la V Promoción de Ciencias Geológicas se realizó entre los días 2 y 20 de mayo. A él asistieron los alumnos del último curso de la carrera bajo la dirección del catedrático de Estratigrafía, señorita Carmina Virgili.

Los países extranjeros visitados fueron Francia, Suiza, Luxemburgo y Bélgica, pero no obstante el estudio geológico se inició ya durante la primera etapa del viaje por tierras españolas al estudiar a grandes rasgos los materiales del Prepirineo.

**Pirineo.**—A partir de Vitoria, siguiendo la carretera a Pamplona, se cortó la serie de calizas blancas del Cretácico inferior replegadas formando un núcleo anticlinal. En su flanco Sur aparecen margas pardas y grises correspondientes al Cretácico superior sobre las cuales reposan subhorizontales unos paquetes de calizas del Eoceno que originan pronunciados escarpes. Suelen presentar diaclasas perpendiculares a la dirección de las capas, que hacia el Norte se continúan en fallas y que a veces permiten aflorar materiales Jurásicos o del Trías y apuntamientos diapíricos. Sobre las mencionadas calizas del Eoceno inferior aparecen calizas arenosas del Eoceno medio y sobre estas últimas un conglomerado discordante y de edad dudosa que posiblemente llega hasta el Oligoceno. En Pamplona sobre el conjunto del Cretácico Superior afloran las margas azules correspondientes al Biarritziense (Paleoceno), y que se continúan longitudinalmente hacia Jaca formando la amplia depresión conocida con el nombre de canal de Berdún.

En Jaca se visitó el Centro Pirenaico de Biología Experimental entre cuyas dependencias se encuentra una Sección de Geología a cargo del Lic. señor Soler.

Nuestro paso por el Pirineo permitió realizar un corte geológico desde Peña Oroel, al Sur de Jaca, hasta el Puerto de Somport. El conjunto de Peña Oroel está constituido en la base por las margas azules del Luteciense medio al Bartoniense, sobre las que se encuentra un conjunto

detrítico constituido por areniscas compactas rojas del Ludense que dibujan un sinclinal. En la cima de Peña Oroel (fig. 1) que corresponde al núcleo del sinclinal aparecen conglomerados atribuidos al Oligoceno que parecen descansar en forma de discordancia progresiva sobre el Eoceno superior.

Otro aspecto interesante y a cuyo estudio se dedicó también atención es el Cuaternario de Jaca. Destacan en el relieve los glaciares de erosión con una ligera cobertera de cantos angulosos que enlazan con la terraza superior del río Aragón.

**Corte geológico de Jaca al Pto. Somport.**—Más estrictamente, con referencia al corte geológico de Jaca al Pto. Somport, se observan al salir de Jaca las margas azules, las cuales en tránsito insensible pasan en sus niveles inferiores a un conjunto de facies flysch constituido por alternancia de areniscas y arcillas, muy replegado y con estructuras propias del flysch (accidentes sedimentarios, solemarks, etc.), datado como del Luteciense superior o un tránsito con el Bartonense. Procuraremos no citar más que esquemáticamente la serie sin recargarla con nombres excesivos para los alcances de esta memoria. La serie está constituida a continuación en Villanúa en contacto normal por unas calizas negras o grises. Sobre ellas se encuentran el Daniense y Garumniense constituidos por calizas y el Maestrichtiense en facies flysch, sobre el que se dispone cabalgante un frente devónico, constituido por calizas con corales constituyendo ya el Pirineo axial. La estructura del Devónico es compleja y forma pliegues vergentes al Sur. Finalmente en el alto de Somport aparece un conjunto rojizo sin fósiles pero fácilmente identificable que corresponde al Permotriás, con intercalaciones de ofitas.

**Francia.**—La siguiente etapa del viaje ha sido la bella ciudad francesa de Pau. Nuestra estancia allí ha sido verdaderamente interesante. Durante un día completo visitamos las instalaciones de la S. N. P. A. (Sociedad Nacional de Petróleos de Aquitania). Previamente M. Chevilly, jefe del Departamento de Estratigrafía, nos inició en nuestra visita a la S. N. P. A. con una conferencia sobre la Estratigrafía y Tectónica de la cuenca de Aquitania, de la cual hacemos seguidamente un resumen.

**La cuenca de Aquitania.**—Esta cuenca constituye un triángulo limitado al Norte con la cuenca de París, al Este por la Montaña Negra, al Sur por el Pirineo y al Oeste por el Atlántico. El zócalo es Cámbrico-Ordovícico en algunos sitios, y en otros Devónico-Carbonífero. El petróleo aparece en la cobertera secundaria. Los rasgos fundamentales de la estratigrafía de esta cobertera pueden resumirse en las siguientes líneas. El Triás se divide en dos dominios: Dominio Norte de plataforma, de 500 a 600 metros de potencia. En él el Triás inferior está constituido por conglomerados

y arenas que son buenas facies petrolígenas. El Trías medio es calizo-margoso. El Trías superior está constituido por las margas típicas del Keuper. El dominio Sur subsiguiente, de mayor potencia, hasta 1.500 m. Presenta los mismos niveles, existiendo con frecuencia en el Keuper mucha sal. La diferenciación de estos dos dominios sedimentarios continúa durante toda la historia y orienta la tectónica de la Cuenca de Aquitania. En el Lías los geólogos de la S. N. P. A. distinguen diferentes niveles calcáreo-margosos caracterizados especialmente por "logs" eléctricos. El Dogger en sus niveles inferiores está representado por el Bajociense y Oxfordiense, por series calizas, no pudiéndose hacer subdivisiones entre ambos pisos. El Malm no contiene tampoco fósiles característicos por lo que se ha dividido por criterios litoestratigráficos según la nomenclatura creada por los geólogos de la compañía ESSO. El Cretácico presenta una tendencia a la emersión diferenciándose las áreas independientes de Parentis y de Lac, que corresponden a dos cuencas petrolíferas independientes separadas por el surco o eje de Potar.

Tres son los grandes ciclos sedimentarios que pueden considerarse en el Cretácico. El primero se inicia con la facies Wealdense, detrítica y subcontinental, continuándose por el Valanginiense calizo. Un segundo ciclo se inicia en el Neocomiense, presentando a su vez tres niveles y caracterizado por el carácter calcáreo de los niveles inferior y superior y arcilloso el intermedio. Es también un interesante reservorio de petróleo. El Aptiense inferior que viene a continuación es margoso y el Albo-aptiense calcáreo. El tercer ciclo está representado por el Cretácico superior con facies de tipo plataforma. El Eoceno está caracterizado, en general, por una variación de facies tipo plataforma en el Paleoceno a una facies flysch en el Eoceno medio, que en el Ypresiense llega a alcanzar hasta 1.000 m., es, pues, un momento de inestabilidad de la cuenca. El Eoceno superior representa la fase paroxismal del levantamiento pirenaico, depositándose las series molásicas.

Después de la descripción estratigráfica y de una breve visión tectónica de la cuenca, cuyo carácter más importante es la discordancia intracretácica tuvimos ocasión de obtener una visión del desarrollo de la S. N. P. A., exponiéndose cómo en 1949 se inició el primer sondeo obteniéndose en 1930 gas primero y posteriormente petróleo. Se han realizado hoy en día 82 sondeos, con la particularidad de que sólo un 16 por 100 del petróleo que existe en reserva es recuperable.

Se realizó una visita a los laboratorios de los Departamentos de Estratigrafía y Sedimentología del Centro de Investigaciones de la Sociedad, bajo la dirección de M. J. Rey, donde pudimos observar los métodos y aparatos más modernos relacionados con la investigación petrolífera y geológica en sus múltiples aspectos. Seguidamente se realizó una visita a

un sondeo de la S. N. P. A. cerca de Pau, siguiendo de cerca la marcha del mismo. En la cabina del geólogo anexa a la torre, pudimos observar la importante misión que desarrolla el geólogo en el transcurso de un sondeo, así como las instalaciones y métodos de investigación a su disposición.

**El Cuaternario del Sur de Francia entre Pau y St. Gaudens.**—El viaje entre Pau y St. Gaudens sirvió de motivo para el estudio del Cuaternario del Sur de Francia, centrado especialmente en la formación de Lannemezan, tanto desde el punto litológico como morfológico. Esta formación está constituida por una arcilla de color pardo, más o menos arenosa, con cantos cuarcíticos a terados en superficie dando una coloración rosada. También existen cantos de granito, dominando los cantos de arenisca y cuarcita en un 70 a 85 por 100. Sólo mencionaremos aquí que entre las hipótesis más acertadas tenemos la que invoca su origen fluvial. No se han encontrado fósiles, pero por estar esta formación de Lannemezan por debajo de las terrazas y no existir muestras en los cantos de procedencia glaciaria se cree que la formación es un depósito plioceno (período cálido y húmedo) o de tránsito al Cuaternario.

**Alpes.**—Conservamos también un magnífico recuerdo de las jornadas transcurridas en Grenoble, ciudad en la que permanecemos durante cuatro días. En el primero de ellos se realizó una visita a las magníficas instalaciones de la Sección de Geología de la Universidad, donde fuimos recibidos por el Vicedecano M. J. Debelmas. Sus explicaciones sobre la Geología de los Alpes, situación geológica de la ciudad de Grenoble, etc., fueron complementadas con dos magníficas proyecciones en color sobre la evolución y desarrollo de dicha cordillera. Mención especial en nuestra visita merecen los laboratorios dotados de modernos aparatos (espectrógrafos de masas para la datación del Sr 87, espectroscopios para la determinación de arcillas, etc.), siendo muy interesantes también los museos de Paleontología y Petrología y Mineralogía, en los que existen ejemplares verdaderamente extraordinarios por su belleza y valor geológico.

En los tres días siguientes se hicieron tres excursiones al campo. Una a los Alpes internos y otras dos a los Pre-Alpes, todas muy completas y formativas, y extraordinariamente dirigidas por M. Sarrot y M. Arnaud, profesores de Geología de la Universidad de Grenoble. En las líneas siguientes procuraremos resumir, más que un cuadro detallado de la Geología de los Alpes, las excursiones al campo realizadas durante nuestra estancia en Grenoble, con los consiguientes cortes geológicos detallados.

**Corte geológico a través de los Alpes internos.**—El corte se inició en Aiguebelle. Aparecen en la base unas anfíbolitas del Devónico, sobre

las que reposan micaesquitos cloritosos discordantes y que forman un sinclinal; estos micaesquistos están datados como de un Carbonífero inferior. En Epierre aparece el granito (figura 2). En La Chambre, se sitúa el límite del granito que limita por falla el Carbonífero, Trías y Lías. Este contacto se puede apreciar en La Chapelle de Montvernier. En cuanto a su naturaleza litológica el Trías está caracterizado por calizas con espilitas negras, situándose éste sobre la arcosa basal. Por último, el Lías medio está situado inmediatamente encima del Trías, por lo que existe una laguna estratigráfica. Transgresivamente se presenta finalmente el Nunmulítico, en facies flysch, muy calcáreo. Este conjunto reseñado se vuelve a repetir por la existencia de una falla cabalgante como se observa en el corte.

**Corte geológico a través de los Alpes externos.**—El primer corte realizado y que se describe seguidamente de Este a Oeste tiene como rasgos estructurales principales los sincinales de Meandre y de Villard de Lans. Describiendo la serie estratigráfica del corte de Este a Oeste, es decir, de techo a muro se encuentran: Senoniense, el inferior consiste en calizas margosas tableadas, y el superior se caracteriza por la presencia de nódulos de sílex. La potencia y aspecto son, por otro lado, bastante variables. Sobre las calizas del Senoniense reposa un Mioceno constituido por arenas y arcillas, discordante, y en algunos sitios se hallan depósitos cuaternarios de tipo glacial y periglacial. El Mioceno, por otra parte, suele presentar la facies típicamente molásica. Debajo del Senoniense, en Villard de Lans aparece el contacto con las areniscas del Albiense e inmediatamente en contacto la lumaquela del Aptiense-Albiense, aunque esta datación no es segura. A continuación aparecen las calizas de Orbitolinas del Aptiense superior. Bajo todo este conjunto, descendiendo en la serie y más al Oeste aparece el Urgoniense, constituido por calizas duras y de facies grisácea característica de esta zona alpina que están comprendidas entre el Aptiense inferior y el Barremiense.

Esta es, en líneas muy generales, la estratigrafía de la zona que en el corte de Les Grands Goulets se manifiesta además por la aparición del Hauteriviense, constituido por margas calcáreas negras y calizas formando un anticlinal disimétrico (figuras 3 y 4) y debajo de él, concordantes, las calizas de Fontanil, del Valanginiense superior y por último, un conjunto margoso representativo del Valanginiense medio e inferior.

**Corte de la carretera de Grenoble a Lyon.**—En este corte se estudió la facies Titónica, constituida por calizas grises que comprenden el Kimmeridgense y Portlandiense. Encima aparecen las margas del Valanginiense y las calizas de Fontanil ya mencionadas del Cretácico, así como las margas hauterivienses y calizas urgonienses. Debajo aparecen las margas del Galloviense-Oxfordiense, que señalan siempre el retorno a la se-

dimentación arcillosa. Es de notar que el Kimmeridgense que en Grenoble pertenece a la facies Titónica, más al Norte se hace de tipo arrecifal, con fósiles someros y existiendo, pues, un cambio de facies.

**Visitas en Lyon.**—Finalizada la visita a Grenoble, las siguientes jornadas transcurrieron en Lyon, donde realizamos una interesante visita al departamento de Hidrogeología del Bureau des Recherches Géologiques et Minières acompañados de M. Lienhard, director del mismo, quien nos mostró los laboratorios y ficheros, exponiendo además problemas y casos prácticos concernientes a búsquedas y captaciones de agua por parte de dicho departamento. En Lyon visitamos también el Instituto de Geología de la Universidad, donde el catedrático, M. L. David, nos mostró una de las más importantes colecciones paleontológicas de Francia, y siendo además digno de notar el fichero paleontológico que se está llevando a cabo mediante computadores electrónicos.

**Suiza**—El rápido recorrido por Suiza durante el viaje nos permitió conocer las características fundamentales de la depresión molásica.

**Corte del Trias entre Basilea y Luxemburgo.**—A lo largo del valle del Rin, Vosgos, Lorena y Luxemburgo, se realizó un estudio del Trias, mediante un corte que se inició en Estrasburgo y terminó por tierras luxemburguesas. Observamos cómo el Trias de esta zona, uno de los más completos, perteneciente a la facies Germánica, presenta los tres niveles perfectamente caracterizados; en primer lugar un conglomerado basal cuarcítico y areniscas rojas micaceas, sobre las que se encuentran unas arcillas rojas, del Buntsandstein. Todo este conjunto no presenta fósiles apenas. Sobre el anterior conjunto detrítico aparecen las calizas del Muschelkalk, en donde intercalado entre dos tramos calcáreos-dolomíticos, se presenta un conjunto detrítico similar al del Bunt. Las calizas más altas presentan fósiles abundantes (Ceratites). En la parte superior aparecen las margas irisadas del Keuper con niveles arcillosos y a veces yesíferos.

En Lieja finalizamos otra etapa del viaje, después de haber realizado, bajo la dirección de M. Macar y M. C. Ek de la Universidad de Lieja, y M. Van Leckwijck, de la Universidad de Lovaina, un corte de las series devónicas y carboníferas, de las cuales sólo diremos aquí que son de características litológicas parecidas a las de Asturias. En el corte del carbonífero fuimos acompañados además por geólogos especialistas de la cuenca minera que nos ilustraron, sobre el terreno, acerca de las características geológicas de las zonas visitadas.

Finalmente, en Bruselas, visitamos, gracias a la atención de M. Leconte, el Museo Real de Ciencias Naturales, donde son de apreciar entre todos los maravillosos ejemplares existentes, los esqueletos reconstruidos de Iguanodontes y otros vertebrados fósiles.

Como es natural en un viaje de estudios de este tipo, pese a lo apretado del programa, no podía faltar otro aspecto interesante como es el turístico. Además de la belleza de las tierras atravesadas en nuestro viaje, así como la de las ciudades Pau, Nimes, Lyon, Ginebra, Berna, Basilea, Estrasburgo, Luxemburgo, Lieja, Bruselas, Brujas y Ostende, entre otras, en varias de las cuales visitamos sus principales monumentos artísticos, como etapa final de viaje permanecimos en París tres días, durante los cuales tuvimos ocasión de admirar las principales bellezas de la capital francesa.

No podemos finalizar la Memoria resumen del viaje, sin antes mostrar nuestro agradecimiento a cuantas personas, organismos y entidades nos han mostrado su apoyo para la realización del viaje.

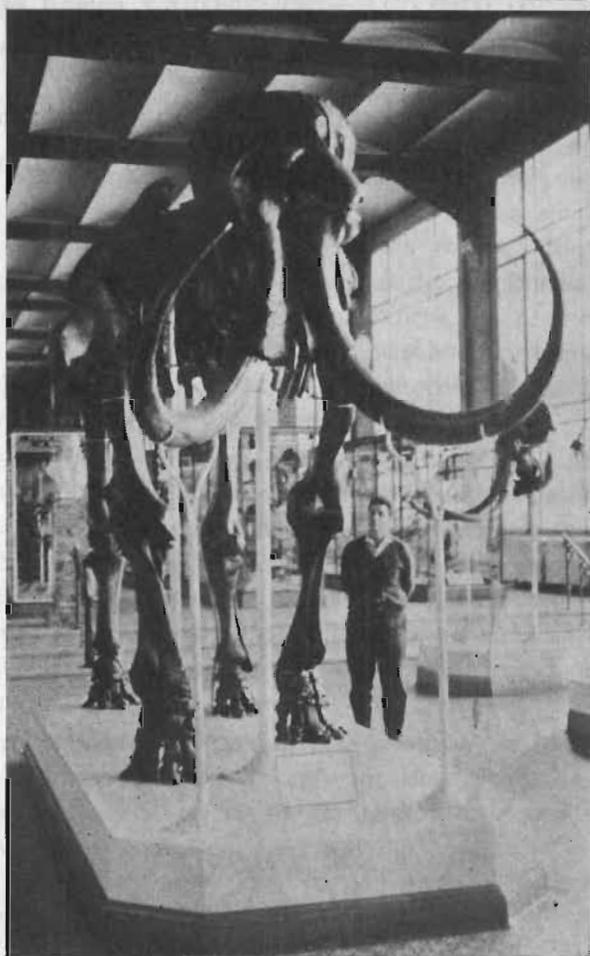
Debe figurar, en primer lugar, el Ilmo. Sr. Decano de la Facultad de Ciencias; Comisaría de Protección Escolar; Comisaría del SEU; INI-Comparex española; Antracitas de Fabero; Real Compañía Asturiana de Minas; Salvay y Cía.; Minas de Soterraña; Centros Pirenaico de Biología Experimental; S. N. P. A. de Pau; Instituto de Geología de la Universidad de Grenoble; Departamento de Hidrogeología del Bureau de Rechercher Geologiques et Minieres de Lyon; Instituto de Geología de la Universidad de Lyon; Universidades de Lieja y Lovaina; Real Museo de Ciencias Naturales de Bruselas y el Centro de Cooperación Cultural y Social de París.

LOS ALUMNOS DE LA V PROMOCION DE C. GEOLOGICAS

O V I E D O

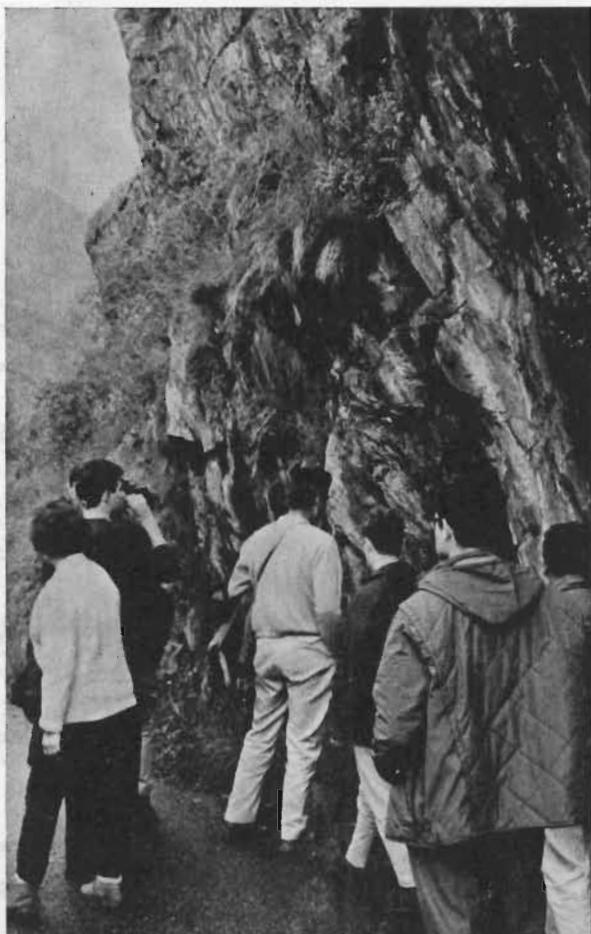


En Arguebelle M. Sarrot nos ilustra sobre la estructura de conjunto de los Alpes internos.



Excelente ejemplar de Mamut, conservado en el Museo Real de Ciencias Naturales de Bruselas.

Observando los Micaesquistos de los Alpes internos.



Estudio de las estructuras en el Flysch nummulítico de los Alpes internos





fig. 1

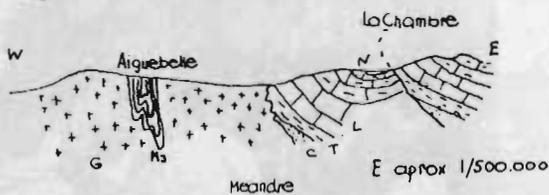


fig. 2

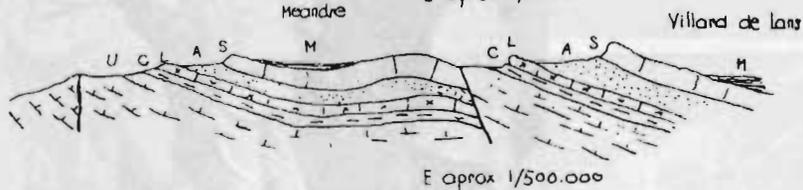


fig. 3

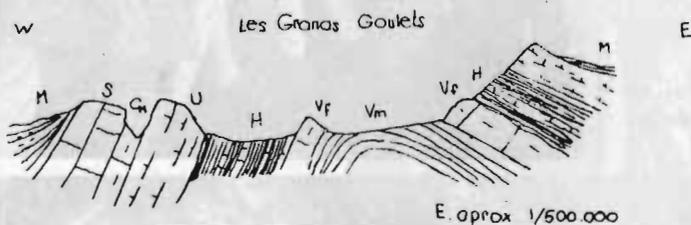


Figura 1: Corte teórico de Peña Oroel.—a=Oligoceno; L=Ludienso; La=Lutecienso medio-Bartoniense.

Figura 2: Corte en los Alpes internos.—Escala aproximada 1/500.000.—N=Nunmulítico; L=Lias medio, T=Trias; C=Carbonifero; G=granito; Ms.=micasquistos y anfíbolitas Dev.—Carb. inf.

Figuras 3 y 4: Cortes geológicos en los Alpes externos.—Fig. 3: M=Mioceno; S=Senoniense; A=Albiense; L=lumaquela del Aptiense-Albiense; C=calizas con Orbitolinas del Aptiense superior; U=Urgoniense.—Fig. 4.—Corte teórico de Les Gds. Goulets.—M.=Mioceno; S=Senoniense; Cn=Cretácico medio (Albiense-Aptiense); U=Urgoniense; H=Hauteriviense; Vf=Valanginiense superior; Vm=Valanginiense medio e inferior.

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

REDACCION

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).