

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUOVA SERIE

VOLUMEN VIII

NUMERO 1

OVIEDO

1967



Depósito legal: O. 45 - 1958

IMPRESA Y LIBRERIA «GRAFICAS SUMMA»

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

SUMARIO

	<u>Páginas</u>
<i>José Pons</i> : Líneas dermopapilares en habitantes de Gran Canaria. II Impresiones palmares	3
<i>J. Pons, J. Triginer y J. Planas</i> : Distribución de los tipos de haptoglobinas en la población asturiana	13
<i>Demetrio Espurz Sánchez</i> : Construcción de un capacímetro de resonancia para líquidos y su empleo en la determinación y estudio de los momentos dipolares de los cresoles	17
<i>J. A. Martínez Alvarez y M. Torres Alonso</i> : Esquema geológico del carbonífero en el noroeste de España	95
<i>M. Julivert</i> : La ventana tectónica del río Color y la prolongación septentrional del monte del Ponga (cordillera cantábrica, España)	99
<i>J. Pello Muñiz</i> : Estudio geológico de la prolongación del borde oriental de la cuenca minera central de Asturias (NW de España)	125

LÍNEAS DERMOPAPILARES EN HABITANTES DE GRAN CANARIA

II. IMPRESIONES PALMARES

POR

JOSE PONS

DEPARTAMENTO DE ANTROPOLOGIA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS
DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

RESUMEN

Las impresiones palmares analizadas corresponden a 471 individuos varones de Gran Canaria. Se estudian los siguientes caracteres: terminaciones de la línea principal D (tipos modales de Cummins y Midlo), frecuencias de muestras en las regiones hipotenar, tenar más área interdigital I y áreas interdigitales II, III y IV. Dicho estudio permite comprobar que los canarios quedan incluidos en el ámbito de variación de los európidos. Se analizan también las particularidades dermatoglíficas de las distintas poblaciones que componen la serie general.

SUMMARY

This paper deals with palm prints of 471 males of Gran Canaria (Canary Islands, Spain). The dermatoglyphical traits used are: terminations of main line D (modal types by Cummins and Midlo), and frequencies of patterns in the five configurational areas of the palm (i.e. hypothenar, thenar plus 1st interdigital area and 2nd, 3rd and 4th interdigital areas). It is observed that the canarian values are in accordance with the variability of the europoid populations. The values of the different rural villages are also analyzed.

La campaña organizada por el Museo Canario durante el año 1961 aportó abundante material dermopapilar correspondiente a diferentes localidades del norte, centro y sur de la isla de Gran Canaria. Las muestras dactilares fueron ya estudiadas (Pons, 1966). El presente trabajo completa el anterior con el estudio de las impresiones palmares. Se analizan los siguientes caracteres: terminaciones de la línea principal D (tipos modales de CUMMINS y MIDLO), frecuencias de muestras en las regiones hipotenar, tenar más área interdigital I y áreas interdigitales II, III y IV.

Se dispone de un total de 471 impresiones de varones pertenecientes a las poblaciones de Galdar, Agaete, Artenara, Tejeda, Mogán, Veneguera, Tirajana y Aldea de San Nicolás. Casi huelga advertir, que en las distintas series que se han elaborado, el número de datos no siempre alcanza el máximo de la serie, pues algunas hojas quedaron borrosas o incompletas.

I. LINEAS PRINCIPALES

El aspecto general de la configuración palmar queda determinado por el recorrido de las cuatro líneas principales A, B, C y D. Para un trabajo, como el presente, orientado a la distinción de poblaciones naturales, resulta suficiente el análisis de las terminaciones de la línea principal D, que permite una clara separación entre grupos raciales európidos y négridos. Igual criterio se siguió en un estudio parcial de la población de Gran Canaria, realizado para comprobar la ausencia de elementos négridos en dicha población (J. PONS y M. FUSTÉ, 1963). El trabajo actual completa dicho estudio previo al disponer de mayor número de datos y atender además al análisis de las diferentes agrupaciones geográficas de Gran Canaria.

En el cuadro número 1 se indican para cada mano por separado y para ambas reunidas las frecuencias de las terminaciones de la línea D.

CUADRO NÚM. 1.—*Terminaciones de la línea principal D, reunidas según los tres tipos modales de CUMMINS y MIDLO, en la población de Gran Canaria.*

Tipos modales de la línea D	D	I	D + I
Tipo 7	14,35 %	25,88 %	20,11 %
Tipo 9	34,22 %	48,23 %	41,22 %
Tipo 11	51,43 %	25,88 %	38,67 %
n	453	452	905

En dicha distribución se observa la asimetría habitual para este carácter, que consiste en una mayor transversalidad de las líneas de la mano derecha. Así, mientras el tipo 11 muestra la máxima frecuencia en esta mano, las frecuencias de los tipos 7 y 9 son más elevadas en la izquierda, lo que corresponde a mayor oblicuidad de las líneas en esta mano. Estas diferencias bimanuales son ampliamente significativas ($\chi^2 = 63,95$; $P < 0,1$ % para 2 grados de libertad).

Para comparar con los datos de otras poblaciones, se atiende a los valores de ambas manos reunidas y con los datos de európidos y négridos que figuran en una publicación precedente (PONS, 1952) se ha elaborado la figura 1 en la que utilizando el método del triángulo se representan las frecuencias porcentuales de los

tipos modales de CUMMINS y MIDLO en diferentes grupos. Queda bien patente la posición de la población de Gran Canaria dentro del área de distribución de las poblaciones européidas.

Con fines comparativos se ha calculado asimismo el promedio de los tres tipos modales teniendo en cuenta sus frecuencias respectivas, reduciéndolas de este modo a una sola cantidad, lo que facilita las comparaciones. El valor obtenido, $M = 9,37$ se compara, en la figura 2, con los valores correspondientes a diferentes poblaciones européidas y négridas. Puede verse que la población canaria aquí estudiada se sitúa dentro del ámbito de variación de las restantes poblaciones européidas, precisamente junto a los universitarios barceloneses.

Para el análisis de las diferencias geográficas dentro de la serie, se ha seguido el mismo criterio establecido al estudiar las impresiones dactilares (PONS, 1966) y de acuerdo con los estudios previos realizados por FUSTÉ (1959a y 1959b) acerca de la tipología de las poblaciones prehistórica y actual de Gran Canaria.

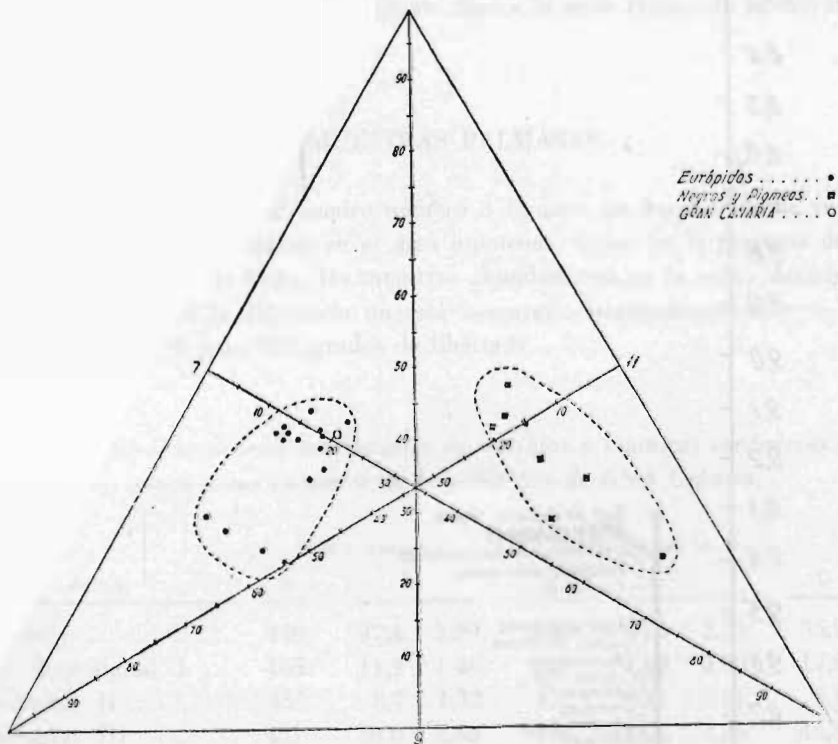


Fig. 1.—Frecuencias de los tres tipos modales de la línea D

Para las cinco agrupaciones geográficas que se establecieron resultan las frecuencias de los tipos modales de la línea D que se detallan en el cuadro número 2, donde figuran reunidos los datos de ambas manos expresados en frecuencias porcentuales.

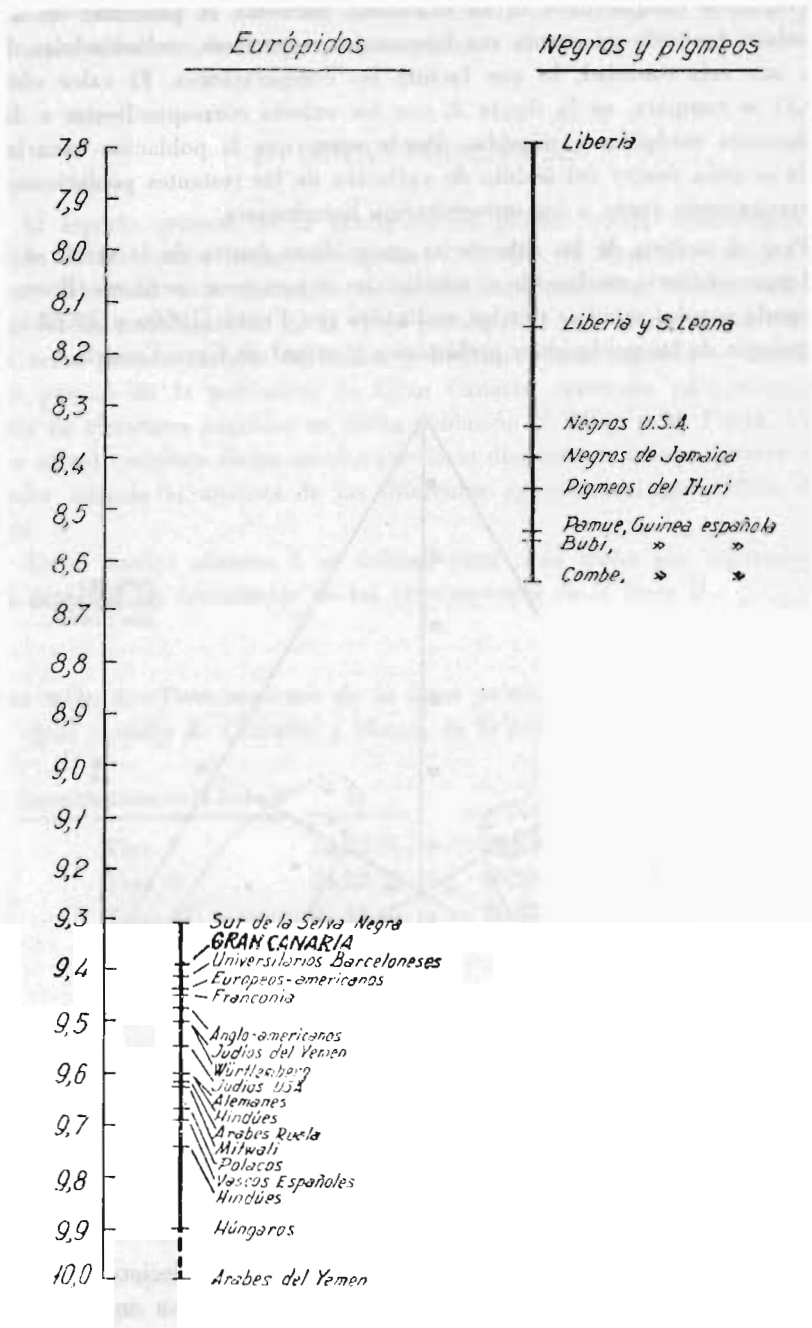


Fig. 2.—Promedio de las terminaciones de la línea D

CUADRO NÚM. 2.—Terminaciones de la línea D (reunidas según los tres tipos modales de CUMMINS y MIDLO) en las diferentes agrupaciones geográficas de Gran Canaria.

Agrupaciones geográficas	n	Tipo 7	Tipo 9	Tipo 11
Norte (Galdar y Agaete)	231	15,2	45,0	39,8
Centro (Artenara y Tejeda)	244	16,4	37,3	46,3
Sudoeste (Mogán y Veneguera)	124	24,2	40,3	35,5
Sudeste (Tirajana)	111	18,9	44,1	36,9
Oeste (Aldea de San Nicolás) .	195	28,7	40,5	30,8

El cálculo de la χ^2 señala heterogeneidad entre dichas series parciales ($\chi^2 = 22,11$; $P = 1,0\%$ — $0,1\%$ para ocho grados de libertad). Puede verse que la serie del Centro manifiesta la máxima transversalidad con la frecuencia más alta para el tipo 11. En el extremo opuesto figura la serie Oeste con el mayor porcentaje del tipo 7.

II. MUESTRAS PALMARES

a) *Hipotenar*.—En el cuadro número 3 figuran las frecuencias de vestigios y muestras verdaderas halladas en el área hipotenar. Como en la mayoría de grupos investigados hasta la fecha, las muestras abundan más en la mano derecha que en la izquierda, pero la diferencia no está asegurada estadísticamente ($t = 0,94$; $P = 30\%$ — 40% para 392 grados de libertad).

CUADRO NÚM. 3.—Frecuencias porcentuales de vestigios y muestras verdaderas en las cinco áreas palmares de la población de Gran Canaria.

Áreas	Mano derecha		Mano izquierda		D + I
	n	%	n	%	
Hipotenar	446	37,4 ± 2,29	448	34,4 ± 2,24	35,9 %
Tenar/Interdigital I	465	11,2 ± 1,46	459	24,2 ± 2,00	17,6 %
Interdigital II	459	8,7 ± 1,32	455	3,1 ± 0,81	5,9 %
Interdigital III	431	58,0 ± 2,38	438	33,8 ± 2,26	45,8 %
Interdigital IV	440	54,3 ± 2,37	453	72,4 ± 2,10	63,5 %

Atendiendo a la frecuencia de muestras de ambas manos reunidas resulta para la población de Gran Canaria un 35,9 por ciento de muestras hipotenares. Dicho valor se sitúa claramente dentro de la variabilidad de los európidos, como se observa en la gráfica de la figura 3, elaborada con datos recopilados en otro trabajo (PONS, 1952).

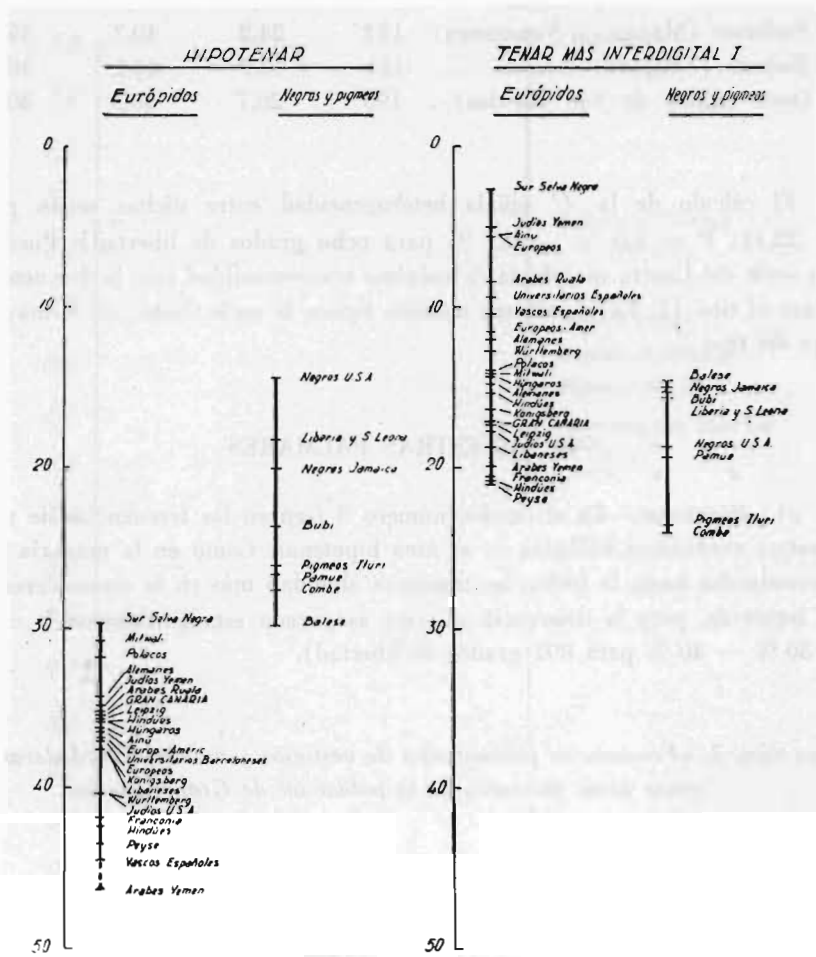


Fig. 3 — Frecuencias de muestras en las áreas hipotenar y tenar

Para el estudio de una posible diferenciación geográfica y para una más adecuada comparación estadística, se analizan las frecuencias dentro de los individuos atendiendo a la presencia o ausencia de vestigios y muestras verdaderas. Para ello, los distintos individuos fueron clasificados según las siguientes categorías: ausencia de muestra, presencia de muestra en una mano y presencia de muestra en ambas manos. En el cuadro número 4 figura la correspondiente distribución de frecuencias para cada una de las cinco agrupaciones geográficas establecidas.

CUADRO NÚM. 4.—*Distribución de frecuencias de muestras en el área hipotenar (A = ausencia de muestra; P₁ = presencia en una mano; P₂ = presencia en ambas manos).*

	n	A	P ₁	P ₂
Norte (Galdar y Agaete)	111	57	16	38
Centro (Artenara y Tejeda)	117	66	27	24
Sudoeste (Mogán y Veneguera)	56	28	12	16
Sudeste (Tirajana)	48	24	17	7
Oeste (Aldea de Sas Nicolás)	99	49	28	22

La serie Norte figura relativamente con la mayor frecuencia de muestras, mientras que las poblaciones del Centro y del Sudeste quedan con los valores más bajos, pero las diferencias entre las distintas series no alcanzan la suficiente significación estadística ($\chi^2 = 13,049$; $P = 10\% - 20\%$ para 3 grados de libertad).

b) *Tenar y primer área interdigital.*—Considerando conjuntamente dichas áreas, la proporción de vestigios y muestras verdaderas (cuadro número 3) resulta, como de ordinario, inferior a la consignada para la eminencia hipotenar y, como es habitual también, las muestras verdaderas y vestigios son más abundantes en la mano izquierda ($t = 5,24$; $P < 0,1\%$ para 922 grados de libertad). Reunidas las frecuencias de ambas manos se obtiene un 17,6 por ciento de muestras, valor claramente incluido en el ámbito de variación de los európidos (véase la figura 3).

Atendiendo a la presencia o ausencia de muestras dentro de los individuos (cuadro número 5) la prueba de la χ^2 no señala diferencias estadísticamente significativas entre las cinco series parciales ($\chi^2 = 7,592$; $P = 30\% - 50\%$ para ocho grados de libertad).

CUADRO NÚM. 5.—*Distribución de frecuencias en las áreas tenar y primera interdigital (A = ausencia de muestra; P₁ = presencia en una mano; P₂ = presencia en ambas manos).*

	n ₁	A	P	P ₂
Norte (Galdar y Agaete)	116	87	22	7
Centro (Artenara y Tejeda)	127	94	18	15
Sudoeste (Mogán y Veneguera)	60	48	10	2
Sudeste (Tirajana)	56	41	8	7
Oeste (Aldea de San Nicolás)	95	67	16	12

c) *Segunda, tercera y cuarta áreas interdigitales.*—Para la segunda, tercera y cuarta áreas interdigitales se aprecia como de ordinario (véase el cuadro número 3), que las frecuencias de muestras en la segunda área son muy bajas, mientras que en las áreas tercera y cuarta son francamente superiores. Al igual que en la casi totalidad de grupos investigados por otros autores, el dimorfismo bimanual es muy claro en las tres áreas; en la II y en la III las muestras son más frecuentes en la mano derecha y lo contrario sucede en la IV. Las diferencias son ampliamente significativas en las tres áreas (*área II*: $t = 3,63$, $P < 0,1\%$; *área III*: $t = 7,38$, $P < 0,1\%$; *área IV*: $t = 5,71$, $P < 0,1\%$). Atendiendo a la frecuencia de ambas manos reunidas, la población de Gran Canaria se sitúa, para las tres áreas, dentro del ámbito de variación de los európidos (véase la figura 4).

Por lo que respecta a la presencia o ausencia de muestras dentro de los individuos, en cada una de las cinco series parciales (cuadro número 6), no se aprecian diferencias significativas entre ellas (*área II*: $\chi^2 = 4,089$, $P = 30\% - 50\%$ para 4 grados de libertad; *área III*: $\chi^2 = 11,765$, $P = 10\% - 20\%$ para 8 grados de libertad; *área IV*: $\chi^2 = 5,188$, $P = 70\% - 80\%$ para 8 grados de libertad).

CUADRO NÚM. 6.—*Distribución de frecuencias de muestras en la segunda, tercera y cuarta áreas interdigitales (A = ausencia de muestra; P = presencia en una o ambas manos; P₁ = presencia en una mano; P₂ = presencia en ambas manos).*

		Norte	Centro	Sudoeste	Sudeste	Oeste
Area II	A	106	103	54	52	90
	P	8	15	8	3	9
		114	118	62	55	99
Area III	A	38	27	20	18	44
	P ₁	35	37	21	18	29
	P ₂	31	40	15	14	20
		104	104	56	50	93
Area IV	A	21	25	16	13	15
	P ₁	34	36	16	18	26
	P ₂	46	53	28	25	54
		101	114	60	56	95

Así, pues, tanto para estas áreas interdigitales como para las eminencias hipotenar y tenar, no aparece comprobada estadísticamente la diferenciación geográfica señalada para las líneas principales en el presente trabajo y para las muestras dactilares en el trabajo previo varias veces citado (POXS, 1966). Tal vez series más numerosas denotarían diferencias pequeñas pero estadísticamente significativas. En todo caso, los resultados obtenidos para las muestras palmares no invalidan las razones esgrimidas, en la mentada publicación sobre las impresiones dactilares, acerca de las causas determinantes de las diferencias dermatoglíficas en las distintas áreas geográficas de la isla.

AREA INTERDIGITAL II

AREA INTERDIGITAL III

AREA INTERDIGITAL IV

Európidos

Negros y pigmeos

Európidos

Negros y pigmeos

Európidos

Negros y pigmeos

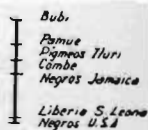
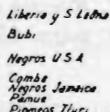
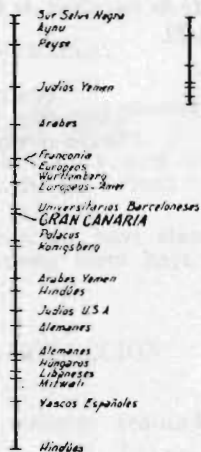
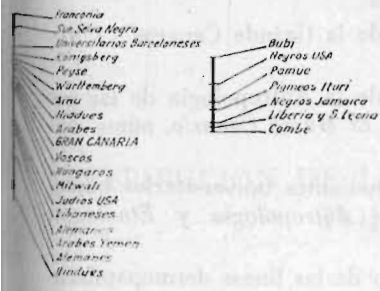


Fig. 4.—Frecuencia de muestras en las tres áreas interdigitales

BIBLIOGRAFIA

- CUMMINS, H. y MIDLO, C. (1943).—*Finger Prints, Palms and Soles. An Introduction to Dermatoglyphics*. The Blakiston Co., Filadelfia.
- FUSTE, M. (1959a).—“Contribución a l'anthropologie de la Grande Canarie”. *L'Anthropologie*, T. 63, n.º 3-4: 295-318. París.
- FUSTE, M. (1959b).—“Algunas observaciones acerca de la Antropología de las poblaciones prehistórica y actual de Gran Canaria”. *El Museo Canario*, núms. 65-72, págs. 1-27. Las Palmas de Gran Canaria.
- PONS, J. (1952).—“Impresiones dermopapilares en estudiantes universitarios barceloneses”. *Trab. Inst. Bernardino de Sahagún de Antropología y Etnología*. Vol. 13, n.º 2: 87-131. Barcelona.
- PONS, J. y FUSTE, M. (1963).—“Aplicación del estudio de las líneas dermopapilares al análisis del complejo racial de Gran Canaria”. *El Museo Canario*, núms. 85-88, págs. 1-6. Las Palmas de Gran Canaria.
- PONS, J. (1966).—“Líneas dermopapilares en habitantes de Gran Canaria. I. Muestras Dactilares”. *Revista de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo*. Vol. VII, n.º 1, págs. 23-29.

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

DISTRIBUCION DE LOS TIPOS DE HAPTOGLOBINAS EN LA POBLACION ASTURIANA

POR

J. PONS, J. TRIGINER Y J. PLANAS

SUMMARY

The haptoglobin type distribution has been determined in a series from 823 blood donors, belonging to the Asturias province, Spain.

The Hp¹ gene frequency is 0.404 ± 0.012 , and the phenotype frequencies are: Hp 1-1 : 15.78 % ; Hp 2-1 : 49.32 % ; Hp 2-2 : 34.90 % . A 1.45 % of ahaptoglobineamic individuals has been observed.

With the data collected until now we have established four main geographical regions of Spain. The comparisons among them have not shown any heterogeneity.

INTRODUCCION

Como continuación de los trabajos realizados en la población española (PLANAS y FUSTÉ, 1964; PLANAS et al., 1965; PLANAS et al., 1966) se ha procedido al estudio de una serie de individuos de clara procedencia asturiana al objeto de ampliar la serie del Norte de España incluida en una de las publicaciones antes citadas.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras de sangre proceden del Hospital General de Asturias, Sección de Hematología y Hemoterapia, dirigida por el doctor J. Triginer, y corresponden a individuos donadores de sangre. Al objeto de obtener una muestra representativa de la región, únicamente se incluyen en la serie a los individuos de clara ascendencia asturiana. En total la serie comprende 823 casos.

La determinación de los tipos de haptoglobina fue realizada en electroforesis horizontal en gel de almidón de acuerdo con la metodología de Prokop y Bundschuh (1963).

RESULTADOS

En la tabla I se exponen los resultados de los individuos examinados. Del total de los 323 sueros se han excluido de los cálculos estadísticos los 12 individuos que han mostrado ausencia de haptoglobinas con el método empleado.

Las frecuencias obtenidas en los distintos tipos de haptoglobinas se acomodan a las correspondientes teóricas de acuerdo con la ley de Hardy-Weinberg ($\chi^2 = 0,462$; $P \simeq 50 \%$, para 1 grado de libertad).

Dichas frecuencias concuerdan en todo con las de la serie Norte publicada anteriormente (PLANAS et al., 1966). Por tal motivo se han reunido ambas en una serie única. En la tabla II figuran estos nuevos valores juntamente con las restantes series españolas establecidas en la ya citada publicación.

Las comparaciones llevadas a cabo con estas cuatro series han demostrado que no existen diferencias significativas entre ellas, tanto en la comparación de frecuentes fenotípicas ($\chi^2 = 11,699$; $P = 5-10 \%$, para 6 grados de libertad), como en la comparación de las frecuencias génicas ($\chi^2 = 3,579$; $P \simeq 30 \%$, para 3 grados de libertad).

DISCUSION

Los 12 individuos anhaptoglobinémicos hallados en la presente serie, representan un 1,45 % de la población, valor nada exagerado, pues en otras poblaciones europeas se encuentran porcentajes parecidos. Así, ALLISON et al., (1958) en ingleses encuentran 2,7 %, y en vascos, 0,9 %; HARRIS et al., (1959) en italianos encuentran 0,8 %; WALTER y PALSSON (1963) en islandeses, hallan 0,5 %; PLANAS et al. (1966) en vascos de San Sebastián, encuentran 1,6 %.

Las comparaciones realizadas entre las distintas series regionales españolas permiten comprobar que la inclusión de la numerosa serie de asturianos no altera las conclusiones apuntadas en un trabajo anterior (PLANAS et al., 1966) acerca de la homogeneidad de la población española frente a este carácter.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido realizado con la ayuda del "Fomento de la Investigación en la Universidad" del Ministerio de Educación y Ciencia.

BIBLIOGRAFIA

- ALLISON, A. C., BLUMBERG, B. S. y RESS, W.—Haptoglobin types in British, Spanish basques and Nigerian african populations. - *Nature, Lond.*, **181**, 824-825 (1958).
- HARRIS, H., ROBSON, E. B. y SINISCALCO, M.—Distribution of serum haptoglobin types in some Italian populations. *Medical Biology and Etruscan Origins. Ciba Foundation Symposium*, pp. 220-228 (1959).
- PLANAS, J. y FUSTÉ, M.—Avance de un estudio de las haptoglobinas en la población española.. XXVII Cong. Luso-Español para el Progreso de las Ciencias. Bilbao, 1964. Vol. III, pp. 192-197.
- PLANAS, J., CASTRO, S. DE. y ARRIBAS, J. M.—Haptoglobin types in the population of Castilla. - *Acta genet., Basel* **15**, 140-144 (1965).
- PLANAS, J., FUSTÉ, M., VIÑAS, J. e IRIZAR, J. L.—Haptoglobin types in the Iberian Peninsula. *Acta genet., Basel* **16**, 371-376 (1966).
- PROKOP, O. y BUNDSCHUH, G.—Die Technik und die Bedeutung der Haptoglobine und Gm-Gruppen in Klinik und Gerichtsmedizin (De Gruyter, Berlín, 1963).
- WALTER, H. y PALSSON, J.—On the distribution of haptoglobin types in Iceland. *Amer. J. Physiol. Anthropol.*, **21**, 49-52 (1963).

TABLA I

Frecuencias absolutas y relativas de los tipos de haptoglobinas en asturianos.

	Frecuencias observadas		Frecuencias génicas	Frecuencias calculadas	
	Absolutas	Relativas		Absolutas	Relativas
Hp 1-1	128	0,1578	$Hp^1 = 0,404 \pm 0,012$	132,37	0,1632
Hp 2-1	400	0,4932		390,55	0,4816
Hp 2-2	283	0,3490	$Hp^2 = 0,596 \pm 0,012$	288,08	0,3552
	811	1,0000		811,00	1,0000

TABLA II

Distribución de los tipos de haptoglobinas en diferentes series regionales españolas.

Series	Total N.º	Fenotipos			Fre- cuencia génica Hp ¹	Referencia
		1 - 1	2 - 1	2 - 2		
<i>Norte</i> (Galicia, Asturias, San- tander, Vascongadas (vascos excluidos).	947	151 (15,94)	464 (49,00)	332 (35,06)	0,404	Trabajo presente
<i>Centro</i> (Castilla, Extremadura, León, Zaragoza, Te- ruel).	529	72 (13,61)	282 (53,31)	175 (33,08)	0,403	PLANAS et al, 1966
<i>Sur</i> (Andalucía)	900	157 (17,44)	432 (48,00)	311 (34,56)	0,414	PLANAS et al, 1966
<i>Este</i> (Murcia, Valencia, Ta- rragona, Barcelona, Gerona, Baleares).	661	104 (15,73)	296 (44,78)	261 (39,49)	0,381	PLANAS et al, 1966

CONSTRUCCION DE UN CAPACIMETRO DE RESONANCIA PARA LIQUIDOS Y SU EMPLEO EN LA DETERMINACION Y ESTUDIO DE LOS MOMENTOS DIPOLARES DE LOS CRESOLES

POR

DEMETRIO ESPURZ SANCHEZ

LABORATORIOS DEL DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS
DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

SUMMARY

This work deals firstly with a theoretical study of the dielectric polarization in accordance with the latest theories, arriving at the application of the methods of extrapolation to get the dipole moments of the dissolutions at infinite dilution.

The dipole moments of the cresols in dissolution at 25°C. have been got using the benzene and the carbon tetrachloride as non polar solvents, following the methods of graphic extrapolation of Hedestrand, Halverstad-Kumler and Higasi. The electronic capacitor of resonance built by ourselves to determinate the dielectric constants is also described.

Starting from the average values of the dipole moments of the three isomers of the cresol, obtained following the four methods previously told, we found the average values of the angles of the phenyl group in its free rotation around the axis 1.4 for each molecule in particular.

The mesomeric moments of the phenyl group were also found according with Sutton's and Lumbroso's theories, studying the influence on the phenyl group of the methyl substituent group attached to the cresols.

Finally we study the mesomerism and acidity of the cresols and the phenol, comparing the mesomeric moments with their ionization constants, finding out that these points are on a parabola the top of which coincides roughly speaking with the point given by the co-ordinates of the meta-cresol.

INTRODUCCION

POLARIZACION DIELECTRICA

A las moléculas de las sustancias dieléctricas, se las considera constituidas por átomos o grupos de átomos conteniendo cargas eléctricas positivas y negativas de suma algebraica cero, coincidiendo los centros de gravedad de las cargas de uno y otro signo en las moléculas no-polares, y presentando estos centros, cierta separación en las polares.

Las moléculas polares, tendrán por tanto, una asimetría eléctrica que dará origen a dipolos permanentes, cuyo momento dipolar será el resultado de multiplicar una de dichas cargas por la distancia que las separa.

La unidad adoptada para medir los momentos dipolares de las moléculas es el Debye, siendo su valor en el sistema absoluto de Gauss:

$$1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ u.e.s.} \times \text{cm.}$$

se tendrá una idea del orden de magnitud de esta unidad, observando que el producto del valor de la carga del electrón por la distancia de 1A, vale aproximadamente 5D:

$$4,8 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.} \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4,8 \text{ D}$$

Cuando se interpone un dieléctrico entre las armaduras de un condensador plano donde existe un campo eléctrico uniforme, las cargas positivas de las moléculas del dieléctrico tenderán a desplazarse en el sentido del campo, y las negativas en el opuesto, dando lugar a que en las superficies próximas a las armaduras, se produzcan las cargas aparentes que harán disminuir la intensidad del campo establecido.

Si en el seno del dieléctrico, imaginamos un cubo de 1 cm de arista con dos caras perpendiculares a la dirección del campo, en cada una de estas superficies se formarán cargas aparentes de signos opuestos, y el cubo se comportará como un dipolo, cuyo momento \vec{P} será un vector que representa la polarización dieléctrica.

Tendremos por tanto, que la polarización será el momento de las cargas aparentes por unidad de volumen, y su valor numérico coincidirá con la densidad σ de estas cargas en una superficie del dieléctrico que sea normal a la dirección del campo.

En general, si un volumen infinitesimal dv tiene un momento dipolar $d\vec{p}$, su polarización \vec{P} vendrá dada por la derivada:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dv}$$

y si \vec{n} representa el vector unitario normal hacia el exterior de la superficie del dieléctrico, la densidad de cargas aparentes superficiales adquiere el mismo valor y signo que el producto escalar:

$$\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$$

La densidad volumétrica de cargas aparentes en un punto del dieléctrico, está relacionada con la polarización en dicho punto por la expresión:

$$\rho = -\text{div.} \vec{P}$$

Adoptando el sistema absoluto de Gauss, y designando a las intensidades de los campos entre las placas del condensador cuando el medio que las separa sea el

vacío o un dieléctrico, por E_0 y E respectivamente, es sabido que su diferencia y cociente están relacionados con la polarización \vec{P} , y la constante dieléctrica ϵ mediante las ecuaciones:

$$\vec{E}_0 - \vec{E} = 4 \pi \vec{P}; \quad \frac{\vec{E}_0}{\vec{E}} = \epsilon$$

de donde se deduce que el vector polarización \vec{P} , viene dado en función del campo \vec{E} , por la expresión:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} \quad (1)$$

Llamando N al número de moléculas por unidad de volumen, el momento dipolar medio de una molécula vendrá dado por:

$$\vec{m} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} \quad (2)$$

Este momento dipolar medio \vec{m} , no deberá confundirse con el momento permanente $\vec{\mu}$ de una molécula del dieléctrico, y podrá considerarse originado por los efectos de polarización siguientes:

DISTORSION:

Polarización electrónica: Los electrones son desplazados de sus posiciones normales con relación a los núcleos atómicos.

Polarización iónica: Cuando hay átomos o grupos de átomos que son desplazados unos respecto de otros.

ORIENTACION:

Polarización de orientación: El campo eléctrico actúa orientando los dipolos permanentes en su misma dirección que es contrarrestada por la agitación térmica de las moléculas.

Polarización en moléculas anisótropas: Las moléculas tienden a orientarse para que la dirección de la polarización máxima coincida con la del campo.

En el valor de \vec{m} dado por la expresión (2), podremos separar la parte \vec{m}_α debida a los efectos de distorsión, de la parte $\vec{\mu}$ originada por los de orientación, para obtener:

$$\vec{m} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} = \vec{m}_\alpha + \vec{\mu} \quad (3)$$

Cuando se trata de sustancias isótropas no-polares, podremos prescindir de la parte $\vec{\mu}$ debida a los efectos de orientación, y la ecuación (3) quedará reducida a la expresión:

$$\frac{1}{N} \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} = \vec{m}_\alpha \quad (4)$$

En la teoría de dieléctricos se admite que al desplazamiento de los centros eléctricos de una molécula se oponen fuerzas que tienden a restablecer la posición de equilibrio, y que éstas actúan proporcionalmente a la separación producida. Teniendo en cuenta esta propiedad, podremos escribir la siguiente relación entre el momento de distorsión \vec{m}_α y el campo \vec{E}_i que actúa sobre una molécula:

$$\vec{m}_\alpha = \alpha \vec{E}_i \quad (5)$$

Si empleamos como valor de \vec{E}_i el llamado campo interno de LORENTZ (1), calculado suponiendo la molécula en el centro de una pequeña cavidad esférica, tendremos:

$$\vec{E}_i = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot \vec{E} \quad (6)$$

Las ecuaciones (4), (5) y (6), nos permitirán relacionar la constante α , llamada *polarizabilidad del dieléctrico*, con su constante dieléctrica ϵ mediante la expresión:

$$\frac{1}{N} \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} = \frac{\epsilon + 2}{3} \alpha \vec{E}$$

O también:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha \quad (7)$$

Se prefiere escribir esta ecuación multiplicando ambos miembros por el volumen molar $V = \frac{M}{\rho}$. Efectuando este producto y designando por N_A el número de Avogadro, se tendrá:

$$P_D = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4 \pi}{3} N V \alpha = \frac{4 \pi}{3} N_A \alpha \quad (8)$$

Esta es la llamada *ecuación de CLAUSIUS-MOSOTTI* (2), y a su primer miembro $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$ se le denomina *polarización molar* o también *polarización de dis-*

torsión. Suponiendo que la molécula se comporta como una esfera conductora de radio r , el momento inducido por el campo E_i dado en electrostática es:

$$\vec{m}_\alpha = r^3 \vec{E}_i = \alpha E_i$$

Sustituyendo α por r^3 en la (8) resultará:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4 \pi}{3} r^3 N_A = \text{Volumen molar}$$

MARXVELL, relacionó las constantes dieléctricas de las sustancias no-polares con sus índices de refracción para gran longitud de onda, por la ecuación: $\varepsilon = n^2$. Si sustituimos este valor en la (8), tendremos:

$$R = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4 \pi}{3} N_A r^3 \quad (9)$$

Cuyo primer miembro R , recibe el nombre de *refracción molar* o también relación de LORENZ-LORENTZ. (3) (4).

POLARIZACION DE ORIENTACION. ECUACION DE DEBYE

En los gases y vapores, la agitación térmica hace que los dipolos permanentes de sus moléculas estén distribuidos al azar, y por ello, no se manifiestan acciones eléctricas exteriormente. Pero cuando actúa un campo eléctrico, los dipolos adquieren cierto grado de orientación en la dirección del campo, y como consecuencia surgen los efectos eléctricos llamados de orientación.

Para determinar cuantitativamente estos efectos, supondremos que por el centro O de una superficie esférica de radio r , trazamos rectas paralelas a los ejes de los dipolos y una recta Oz paralela a la dirección del campo director E_r .

En ausencia del campo eléctrico, todas las direcciones de los dipolos serán igualmente probables, y el número de éstos que forman el mismo ángulo θ con OZ , será proporcional al área de la zona determinada por dos conos cuyos ángulos en el vértice, valgan θ y $\theta + d\theta$. Teniendo en cuenta que el área de esta zona vale $2 \pi r^2 \sin \theta d\theta$ podremos escribir:

$$dN = \frac{N}{4 \pi r^2} 2 \pi r^2 \sin \theta \cdot d\theta = \frac{1}{2} N \sin \theta \cdot d\theta \quad (10)$$

Cuando actúa el campo E_r , la energía potencial U de un dipolo que forma el ángulo θ con la dirección del campo, se podrá hallar mediante la igualdad:

$$U = - \mu E_r \cos \theta$$

y el número de dipolos que forman dicho ángulo θ con E_r , se podrá calcular de acuerdo con la ley de MAXWELL-BOLTZMANN, multiplicando la expresión (10) por el factor $Ae^{-\frac{\mu}{kT}}$, resultando:

$$dN = \frac{1}{2} N \sin \theta A \cdot e^{-\frac{\mu E_r \cos \theta}{kT}} d\theta$$

La componente en la dirección de E_r , del momento μ de un dipolo vale $\mu \cos \theta$, y el momento medio $\bar{\mu}$ vendrá dado por el cociente:

$$\bar{\mu} = \frac{\frac{1}{2} AN \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta \cdot e^{-\frac{\mu E_r \cos \theta}{kT}} \cdot d\theta}{\frac{1}{2} AN \int_0^\pi \sin \theta \cdot e^{-\frac{\mu E_r \cos \theta}{kT}} \cdot d\theta}$$

También se deducen de esa expresión, haciendo las sustituciones:

$$x = \frac{\mu E_r \cos \theta}{kT} \text{ y } a = \frac{\mu E_r}{kT}, \text{ las igualdades:}$$

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a x e^x dx}{\int_{-a}^a e^x dx} = \frac{1}{a} \frac{[x e^x - e^x]_{-a}^a}{[e^x]_{-a}^a} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}$$

Despejando en esta ecuación el momento medio $\bar{\mu}$, y designando por $L(a)$ a la función de LANGEVIN (5), se tendrá:

$$\bar{\mu} = \mu \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = \mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) = \mu L(a)$$

y si desarrollamos la función $L(a)$ en serie de potencias, llegaremos a la función:

$$\bar{\mu} = \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \right) \mu$$

En las circunstancias ordinarias, la intensidad de E_r es lo suficientemente pequeña para poder tomar como primera aproximación:

$$\bar{\mu} = \frac{a}{3} \mu = \frac{\mu^2 E_r}{3kT} \quad (11)$$

y finalmente sumaremos a este momento medio debido a la orientación de los dipolos permanentes el momento \vec{m}_d de distorsión de la igualdad (5), para obtener el momento medio \vec{m} total de la ecuación (3):

$$\vec{m} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \vec{E}_i \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \vec{E}_r \quad (12)$$

En la teoría de DEBYE, se identifica el campo interno con el campo director \vec{E}_r , por lo que se tiene:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \left(\alpha + \frac{\mu}{3kT} \right) N \vec{E}$$

o también:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \cdot N \quad (13)$$

Ecuación debida a DEBYE, (6), que se puede transformar multiplicando ambos miembros por el volumen molar $V = \frac{M}{\rho}$ para obtener:

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

o su equivalente:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \alpha N_A + \frac{4\pi \mu^2}{9kT} N_A \quad (14)$$

Se deduce de esta ecuación, que en las sustancias polares, puede descomponerse la polarización molar $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}$, en los dos sumandos $P_D = \frac{4\pi \mu \alpha N_A}{3}$ y $P = \frac{4\pi \mu^2 N_A}{9kT}$ llamados *polarización de distorsión*, y *polarización de orientación*, respectivamente:

De la (14) tendremos despejando el valor μ del momento permanente de una molécula:

$$\mu = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi N_A}} \cdot \sqrt{(P - P_D) T}$$

si sustituimos N_A por el número de Avogrado y k por el valor de la constante de Boltzmann, se deduce de esta última expresión:

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \sqrt{(P - P_D) T} \quad (15)$$

Fórmula que emplearemos para calcular el momento dipolar permanente de las moléculas orgánicas.

MOMENTOS DIPOLARES EN DISOLUCIONES

El cálculo del momento dipolar de una sustancia mediante la ecuación de Debye, precisa determinar experimentalmente su constante dieléctrica y densidad

en estado de gas o vapor. Como las medidas de estas constantes en estado gaseoso son difíciles de llevar a la práctica, se ha sugerido extender la ecuación:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} \left(a + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) N \quad (16)$$

al caso de que la sustancia se encuentra muy diluida en un disolvente no-polar como el benceno, dioxano, tetracloruro de carbono, etc. En estas condiciones, al estar las moléculas del soluto suficientemente separadas por las del disolvente, no existirán efectos de asociación ni de interacción, y los dipolos moleculares se comportarán de modo parecido a cuando se encuentran en estado gaseoso.

Si por otra parte, prescindimos de la influencia del disolvente y admitimos que la polarización de la disolución es una propiedad aditiva, se podrá dar a la ecuación (16) la forma:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} (N_1 a_1 + N_2 a_2)$$

donde N_1 , N_2 son los números de moléculas por centímetro cúbico, y a_1 , a_2 los valores del término $a + \frac{\mu^2}{k T}$, para el disolvente y el soluto respectivamente.

Esta ecuación se puede transformar introduciendo las fracciones molares:

$$C_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \text{ y } c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

en la expresión equivalente:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} (c_1 a_1 + c_2 a_2) (N_1 + N_2)$$

que combinada con la densidad ρ de la disolución:

$$\rho = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{N_A} = \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{N_A} (N_1 + N_2)$$

conduce a la fórmula siguiente, para calcular la polarización molar P_{12} de la mezcla:

$$P_{12} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{\rho} = \frac{4 \pi N_A}{3} (c_1 a_1 + c_2 a_2) \quad (17)$$

En esta expresión, M_1 y M_2 representan los pesos moleculares de los dos componentes de la disolución, y podrá ponerse en función de sus polarizaciones molares:

$$P_1 = \frac{4 \pi}{3} a_1 N_A \quad \text{y} \quad P_2 = \frac{4 \pi}{3} a_2 N_A$$

mediante la relación que resultará al sustituir estos valores en la fórmula (17)

$$P_{12} = c_1 P_1 + c_2 P_2 \quad (18)$$

Si además observamos que la suma de las fracciones molares c_1 y c_2 vale la unidad, podremos escribir esta expresión en la forma:

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \quad (19)$$

Con objeto de que los resultados obtenidos en el estado de disolución, sean comparables a los del estado gaseoso, este valor de P_2 debe ser extrapolado a una dilución infinita, tendremos así el valor límite de P_2 :

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} P_2 = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1$$

La extrapolación de P_2 puede hacerse gráficamente, trazando la curva que resulta de tomar como abscisas las concentraciones molares c_2 y como ordenadas los correspondientes valores de P_2 calculados con la fórmula (19) en disoluciones de diferente concentración. El valor de P_2 que se trata de calcular, vendrá dado por la ordenada del punto de intersección de la curva con el eje de ordenadas.

Otros métodos de extrapolación, que también tienen gran interés para determinar el momento dipolar de una sustancia en estado de disolución, son los siguientes:

a) *Método de Hedestrand* (7).—Si la variable representa la concentración molar del soluto, la fórmula (17) podrá expresarse en la forma:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{\rho} (1 - x) + \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{M_2}{\rho} x$$

de la cual se deduce:

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} x = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_2}{\rho} x + M_1 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\rho} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{1}{\rho_1} \right) (1 - x)$$

Derivando esta última con relación a x , y haciendo tender este valor a cero, tendremos:

$$P_{2x} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \frac{1}{\rho_1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \quad (20)$$

Este método se emplea ventajosamente, porque en la generalidad de las disoluciones, la constante dieléctrica ε y la densidad ρ son funciones lineales de la concentración molar del soluto x . Cuando se cumplen estas condiciones, se pueden determinar fácilmente las derivadas $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$ y $\frac{\partial \rho}{\partial x}$, hallando las pendientes de las rectas que resultan de relacionar gráficamente los valores de ε y ρ con los de x .

Halverstad y Kumler (8) consideran los casos en que la constante dieléctrica ε y el volumen específico $v = \frac{1}{\rho}$, dependen de la fracción en peso del soluto

$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ siguiendo una ley de tipo lineal representable por las ecuaciones:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2 \quad \text{y} \quad v = v_1 + \beta w_2$$

que permiten transformar la ecuación (20) de Hedestrand, en la expresión:

$$P_{2\infty} = \frac{3 \alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 (v_1 + \beta) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \quad (21)$$

Método de Cohen Henríquez (9).—Para comprender el fundamento de este método, supondremos las polarizaciones molares P_1 y P_2 del disolvente y del soluto, descompuestas en la suma de las respectivas polarizaciones electrónica, atómica y de orientación, conforme se indica en las igualdades:

$$P_1 = P_{1e} + P_{1a}$$

$$P_2 = P_{2e} + P_{2a} + P_{2o}$$

La fórmula (18) empleada para calcular la polarización molar de la disolución, podrá escribirse de acuerdo con estas igualdades, bajo la forma:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = (1 - x) (P_{1e} + P_{1a}) + x P_2$$

Teniendo en cuenta que a las frecuencias ópticas empleadas para medir el índice de refracción n , se acumulan las polarizaciones atómica y de orientación se tendrá:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = (1 - x) (P_{1e} + P_{1a}) + x P_2$$

y restando miembro a miembro estas dos ecuaciones, se deducirá fácilmente:

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = (1 - x) P_{1a} + x P_2 - x P_{2e}$$

Empleando disolventes como el benceno, que tiene pequeña polarización atómica P_{1a} , podremos despreciar el término $(1 - x) P_{1a}$ y se tendrá:

$$P_2 = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M_1}{\rho} \frac{1}{x} + \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M_2 - M_1}{\rho} + P_{2e}$$

Si hacemos tender hacia cero la concentración del soluto c_2 , y se cumple la propiedad: $\epsilon_1 = n_1^2$ podremos escribir:

$$P_{2\infty} = \frac{3 M_1}{(n_1^2 + 2)^2 P_1} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 - 2n_1 \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0 \right] + P_{2e} \quad (22)$$

Debemos observar, que en esta fórmula no interviene la densidad de la disolución, con lo cual se simplifica el método experimental.

Método de Guggenheim (10).—Este autor, introduce los volúmenes molares V_1 y V_2 de la disolución y del disolvente puro en la ecuación (18), para obtener las relaciones:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} V_1 (1 - x) + P_2 x$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 (1 - x) + P_2 c x$$

que restadas miembro a miembro conducen a la igualdad:

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) V = \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) V_1 (1 - x) + (P_{2a} + P_{20}) x \quad (23)$$

Guggenheim, utiliza las siguientes relaciones:

$$V = (1 - x) V_1 + x V_2 \quad \text{y} \quad \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} V_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 + P_{1a}$$

para deducir de la (23), la ecuación:

$$\left[\frac{\varepsilon - n^2}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)} - \frac{\varepsilon_1 - n_1^2}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \right] \frac{3V}{x} + \frac{V_1}{V_2} P_{1a} = P_{2a} + P_{20}$$

La cual si se admite la igualdad:

$$\frac{P_{2a}}{P_{1a}} = \frac{V_2}{V_1}$$

se puede simplificar, dando origen a la expresión:

$$P_{20} = \left[\frac{\varepsilon - n^2}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)} - \frac{\varepsilon_1 - n_1^2}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \right] \frac{3V}{x}$$

Haciendo tender la concentración molar x del soluto hacia cero y recordando la fórmula (14), tendremos:

$$P_{20} = \frac{4\pi \mu^2 N_A}{9 k T} \frac{3}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(\varepsilon - n^2) - (\varepsilon_1 - n_1^2)}{\frac{x}{V}}$$

En la cual, se puede despejar el momento dipolar μ y llamar por C la concentración molar del soluto por centímetro cúbico para obtener:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N_A} \frac{3}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \lim_{C \rightarrow 0} \frac{(\varepsilon - n^2) - (\varepsilon_1 - n_1^2)}{C} \quad (24)$$

DETERMINACION DE LA POLARIZACION DE DISTORSION

La constante dieléctrica de una sustancia polar, y por tanto el valor de su polarización molar P , varía en función de la frecuencia del campo eléctrico alternativo empleado para su medida. Cuando dicha frecuencia está comprendido entre 10^6

y 10^7 ciclos por segundo, contribuyen al valor de los P los tres sumandos siguientes:

- a) La polarización electrónica P_e , originada por un desplazamiento relativo de los electrones, con respecto a los núcleos atómicos.
 - b) La polarización atómica o iónica P_a , introducida por una separación de átomos o grupos de átomos más o menos ionizados.
 - c) La polarización de orientación P_o , que se debe a la tendencia de los dipolos permanentes a orientarse en la dirección del campo eléctrico.
- y recordando la expresión (14), podremos escribir:

$$P = P_e + P_a + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad (25)$$

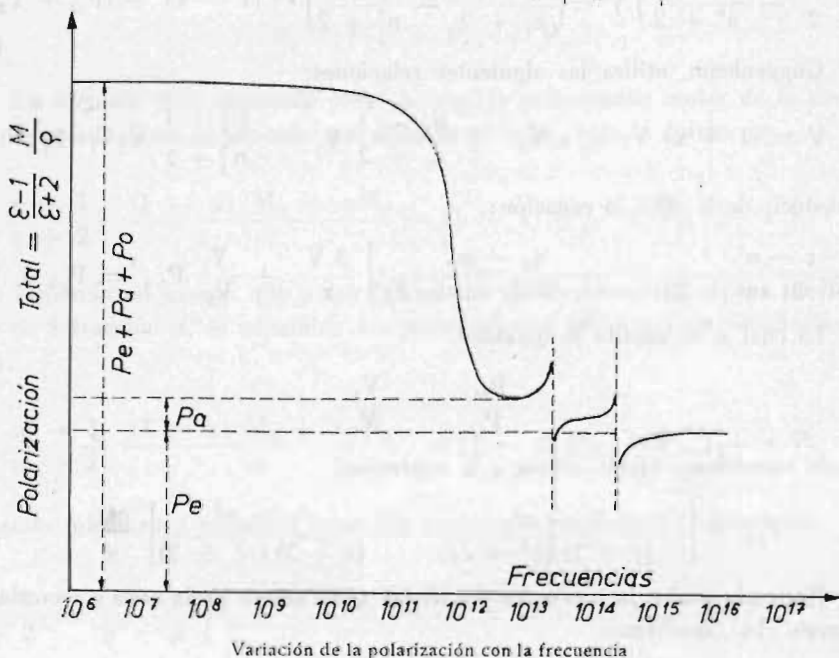


Fig. 1

Sumadas estas tres polarizaciones, tendremos la polarización molar o total,

Si examinamos la curva de la figura, observamos que a la frecuencia de una onda luminosa del espectro visible se anulan los valores de P_a y P_o , quedando reducida la polarización al término P_e , originado por el desplazamiento de los electrones.

Esto se debe a que con frecuencia de este orden, los iones y dipolos permanentes no pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico, por ser particularmente más pesadas que los electrones.

La polarización electrónica P_e , caracterizará por tanto las propiedades ópticas de los átomos, y recordando la relación de MAXWELL:

$$\epsilon = n^2$$

podremos calcular el valor de P_e , mediante la refracción molar R dada por la expresión:

$$P_e = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (26)$$

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

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

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

Los valores así obtenidos suelen estar comprendidos entre el 3 % y 15 % de P_e , y teniendo en cuenta que al efectuar la extrapolación de la refracción molar R a una longitud de onda infinita, se encuentran valores que son alrededor del 4 % más bajos que los obtenidos con la línea D del sodio, desde un punto de vista práctico, puede adoptarse la fórmula siguiente para calcular la polarización de distorsión:

$$P_D = P_e + P_a = P_e + 0'05 P_e = 1'05 \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (27)$$

Una vez calculadas las polarizaciones molar P y de distorsión P_D , mediante las fórmulas (25) y (27), tendremos sustituyendo estos valores en la fórmula (15) dada por la expresión:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{(P - P_D) T}$$

la fórmula siguiente, que se ha seguido prácticamente en esta memoria para calcular el momento dipolar:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{\left(P_{1\infty} - 1'05 \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} \right) T} \quad (28)$$

CAMPO INTERNO DE LORENTZ (11)

Una de las cuestiones fundamentales para interpretar la polarización de un medio material por un campo eléctrico, consiste en determinar el campo efectivo que actúa sobre cada una de sus partículas polarizables. Para alcanzar el significado físico de este campo efectivo, supondremos que \vec{E}_0 es la intensidad de un campo

uniforme entre las dos armaduras de un condensador plano vacío, y que \vec{E} es la intensidad cuando se interpone entre sus armaduras un dieléctrico continuo ideal.

Sabemos que en estas condiciones, el resultado de superponer los campos de intensidad \vec{E}_0 , y el de las cargas aparentes en la superficie dieléctrica en contacto con las armaduras, conduce a que la polarización \vec{P} está relacionada con \vec{E} , y por medio de la expresión:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (29)$$

Considerando los dieléctricos reales, como medios discontinuos formados por un gran número de pequeñas partículas polarizables, podremos imaginar una superficie esférica que tenga el centro en la partícula donde queremos determinar el campo efectivo, y cuyo radio sea grande en relación con dicha partícula; pero pequeño si se le compara con las dimensiones del dieléctrico.

Adoptando este modelo, el campo que polariza la partícula, podremos superarle que es el resultado de superponer los cuatro campos siguientes:

a) El campo exterior de intensidad \vec{E}_0 entre las armaduras del condensador vacío.

b) El debido a las cargas aparentes en la superficie dieléctrica que está en contacto con dichas armaduras.

c) El campo de las cargas aparentes, que aparecerían en la pared de la cavidad resultante al retirar las partículas interiores de la esfera, sin que por ello se modificase el campo en el resto del dieléctrico.

d) El campo originado por el conjunto de partículas que se encuentran dentro de la cavidad, cuando ellas no sean retiradas.

La superposición de estos cuatro campos, origina el llamado campo interno de LORENTZ, y su intensidad \vec{E}_i será por tanto resultado de sumar la E del campo en el dieléctrico considerado como si fuera un medio continuo, con las de los campos (c) y (d) que designaremos respectivamente por \vec{E}_1 y \vec{E}_2 .

El campo del apartado (c) puede identificarse con el que habría dentro de una cavidad que no perturbase el campo existente en el medio que la rodea, por lo que no debe confundirse con el "campo de cavidad" que trataremos más adelante.

En la figura 2, supondremos el eje OZ orientado en la dirección de \vec{E} , y la cavidad dividida en zonas esféricas infinitesimales

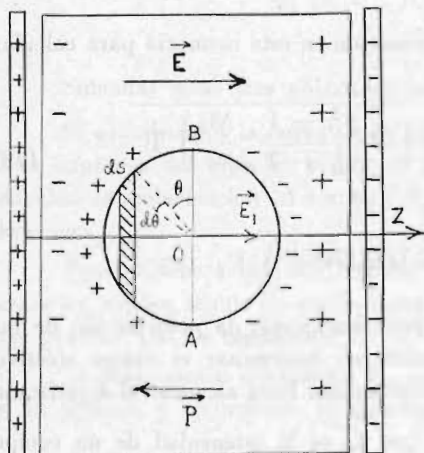


Fig. 2

por una sucesión de círculos paralelos al diametral AB. La simetría del sistema campo-esfera con respecto al eje OZ, nos dice que la densidad de carga σ sobre la superficie de la zona limitada por dos conos de ángulos θ y $\theta + d\theta$ con AB, vendrá dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \theta = P \cdot \sin \theta$$

Teniendo en cuenta que el área y la carga de dicha zona valen respectivamente:

$$ds = 2\pi r^2 \cdot \cos \theta \cdot d\theta \quad \text{y} \quad dq = 2\pi P \cdot r^2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

veremos que origina un campo dirigido según Oz de intensidad:

$$d\vec{E}_1 = \frac{dq}{r^2} \sin \theta = 2\pi P \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

Integrando esta expresión tendremos que la intensidad del campo creado por el hemisferio con carga positiva será:

$$\frac{1}{2} \vec{E}_1 = 2\pi P \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \cdot d(\sin \theta) = \frac{2}{3} \pi P$$

Luego la intensidad \vec{E}_1 del campo originado por las cargas positivas y negativas, será por tanto:

$$\vec{E}_1 = \frac{4}{3} \pi P \quad (30)$$

Con referencia al campo de intensidad \vec{E}_2 dado en el apartado (d), diremos que no puede ser determinada de una forma general; pero en el caso de los cuerpos isótropos o de los que cristalizan en el sistema cúbico, se ha demostrado que \vec{E}_2 vale cero.

Finalmente tendremos que la intensidad \vec{E}_1 del campo interno de LORENTZ para los medios donde se pueda considerar $\vec{E}_2 = 0$, quedará determinado por la suma:

$$\vec{E}_1 = E + E_1 + E_2 = E + \frac{4}{3} \pi P$$

y sustituyendo P por la expresión dada en (29); se tendrá:

$$\vec{E}_1 = E + \frac{\epsilon - 1}{3} \vec{E} = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \quad (31)$$

Se define éste como el campo eléctrico en el interior de una pequeña cavidad esférica rodeada de un medio eléctrico indefinido, donde existe un campo uniforme \vec{E}_0 . Según esta definición el campo de cavidad \vec{E}_h , es un caso particular del campo en el interior de una esfera dieléctrica, al ser polarizada por el campo \vec{E}_0 del medio que la rodea.

El problema puede tratarse admitiendo que las cargas aparentes positivas y negativas, que se forman sobre la superficie de una esfera de radio a , son simétricas con respecto al eje Oz paralelo a \vec{E}_0 , y que los centros de las cargas de uno y otro signo, forman un dipolo ideal de momento μ localizado en el centro O de la esfera.

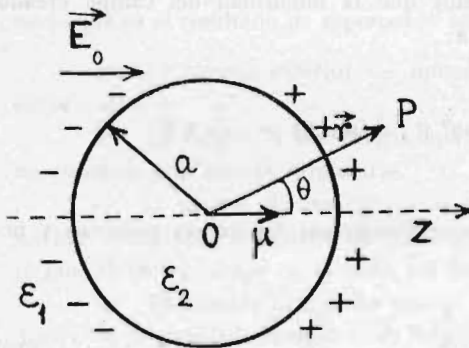


Fig. 3

Al superponer los campos del medio exterior \vec{E}_0 y del dipolo $\vec{\mu}$, tendremos que lejos de la esfera se conservará el campo uniforme \vec{E}_0 , y que en un punto exterior P próximo a la esfera, la diferencia de potencial con respecto al centro O , vendrá dada por la expresión:

$$V_{r\theta} = \frac{\mu \cos \theta}{r^2} - E_0 r \cos \theta = E_0 r \cos \theta \left(\frac{\mu}{E_0 r^3} - 1 \right)$$

donde si hacemos: $\frac{\mu}{E_0} = k a^3$, tendremos:

$$V_{r\theta} = E_0 r \cos \theta \left(k \frac{a^3}{r^3} - 1 \right); V_{a\theta} = \lim_{r \rightarrow a} V_{r\theta} = E_0 a (k - 1) \cos \theta$$

Las componentes del campo en coordenadas polares, deducidas de estos potenciales, vendrán dadas por:

$$E_r = - \frac{\partial V_{r\theta}}{\partial r} = \vec{E}_0 \cos \theta \left(2 K \frac{a^3}{r^3} + 1 \right); E_a = - \frac{\partial V_{a\theta}}{\partial a} = E_0 (1 - k) \cos \theta$$

$$E_\theta = - \frac{\partial V_{r\theta}}{r \partial \theta} = \vec{E}_0 \sin \theta \left(K \frac{a^3}{r^3} - 1 \right); E_\theta = - \frac{\partial V_{a\theta}}{a \partial \theta} = E_0 (k - 1) \sin \theta$$

Teniendo en cuenta que la superficie de la esfera de radio a limita dos medios de constantes dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 , y que las componentes normales de los campos exterior e interior, valen respectivamente:

$$\vec{E}_{1n} = \lim_{r \rightarrow a} \vec{E}_r = E_0 (2k + 1) \cos\theta \quad \text{y} \quad \vec{E}_{2n} = E_a = E_0 (1 - k) \cos\theta$$

tendremos aplicando la condición en los límites:

$$\epsilon_1 \vec{E}_{1n} = \epsilon_2 \vec{E}_{2n}$$

la siguiente ecuación que nos permite deducir la constante k en función de ϵ_1 y ϵ_2 :

$$\epsilon_1(2k + 1) = \epsilon_2(1 - k); \quad k = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (32)$$

Por otra parte tendremos que el módulo del campo resultante en el interior de la esfera de radio a , vendrá dado por:

$$E_{a\theta} = \sqrt{E_a^2 + E_\theta^2} = E_0 (1 - k) \sqrt{\sin^2\theta + \cos^2\theta} = E_0 \left(1 - \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}\right)$$

En el interior de la esfera dieléctrica de radio a , habrá por tanto un campo uniforme que será proporcional al exterior \vec{E}_0 y que vendrá dado por el vector:

$$\vec{E}_{a\theta} = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \vec{E}_0 \quad (33)$$

Sustituyendo el valor (32) de k en la condición de partida:

$$\frac{\mu}{E_0} = k a^3$$

tendremos para el momento dipolar μ de la esfera:

$$\vec{\mu} = k a^3 \vec{E}_0 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} a^3 \cdot \vec{E}_0 \quad (34)$$

Finalmente, si hacemos en la fórmula (33):

$$\epsilon_1 = \epsilon \quad \text{y} \quad \epsilon_2 = 1$$

se tiene que el campo de cavidad en un medio de constante dieléctrica ϵ , vendrá dado por la fórmula:

$$\vec{E} = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon + 1} \vec{E}_0 \quad (35)$$

Otro caso particular interesante, es el comportamiento de una esfera conductora influenciada por el campo uniforme \vec{E}_0 (12). Para esto recordaremos que la constante dieléctrica de los conductores se considera como infinita, y que entonces las fórmulas (33) y (34) conducen a los resultados:

$$\lim_{\epsilon_2 \rightarrow \infty} \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} = 0; \quad \lim_{\epsilon_2 \rightarrow \infty} \vec{\mu} = \lim_{\epsilon_2 \rightarrow \infty} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \cdot a^3 \cdot \vec{E}_0 = a^3 \cdot \vec{E}_0$$

Por tanto, el campo es el interior de una esfera conductora debe de anularse, y su momento dipolar valdrá $a^3 \bar{E}_0$, este último resultado justifica que al deducir la fórmula de CLOSIUS-MOSOTTI suponiendo que la molécula se comporta como una pequeña esfera conductora, se pueda indentificar su polarizabilidad α con el cubo de su radio.

CAMPO DE REACCION

Si en una sustancia dieléctrica suponemos practicada una cavidad esférica de radio a , en cuyo centro está situado un dipolo eléctrico puntual y no-polarizable de momento μ . Tendremos en el interior de la cavidad un campo eléctrico que resultará de sumar el campo del propio dipolo con el producido por las cargas inducidas en las paredes de la cavidad.

El potencial de este campo en un punto P , se calcula en electrostática mediante la fórmula:

$$U = \frac{\mu}{r^2} \cdot \cos \theta - \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\mu}{a^3} \cdot r \cdot \cos \theta$$

donde r es la distancia del punto P al centro de la cavidad, ε la constante dieléctrica del medio, y θ el ángulo formado por r con el eje del dipolo.

Como el término $\frac{\mu}{r^2} \cos \theta$ de la expresión anterior, equivale al potencial del dipolo μ en el vacío, tendremos que el campo en el interior de la cavidad será la superposición del campo del dipolo y de un campo uniforme R dado por la expresión:

$$R = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \mu = f \mu \quad (36)$$

A este valor de R se le llama "campo de reacción", y a la constante de proporcionalidad:

$$f = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \quad (37)$$

se le dá el nombre de "factor del campo de reacción".

En el caso de que el dipolo permanente sea polarizable siendo α su polarizabilidad, y R^* su campo de reacción. Este inducirá un dipolo αR^* que modificará la ecuación (36), para dar lugar a la expresión:

$$R^* = f(\mu + \alpha R^*)$$

Despejando R^* en esta ecuación, tendremos:

$$R^* = \frac{f}{1 - f\alpha} \mu \quad (38)$$

y si sustituimos en esta fórmula el valor de μ , por el momento permanente medio $\bar{\mu}$, hallado en la (11) mediante:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3 k T} E_r$$

hallaremos el campo de reacción medio:

$$R^* = \frac{f}{1 - f\alpha} \frac{\mu^2}{3 k T} E_r \quad (39)$$

Si por otra parte observamos que el campo de reacción R^* y el eje del dipolo flexan la misma dirección, deduciremos que R^* no ejercerá efecto alguno de orientación sobre el dipolo permanente, aunque sí debe contribuir al valor del campo interno E_i . Podremos por tanto, escribir la siguiente relación entre el campo interno E_i y el director E_r :

$$E_i = E_r + \bar{R}^* \quad (40)$$

En las teorías antiguas se identificaba el campo director que tiende a orientar los dipolos moleculares permanentes con el campo interno, siendo ONSANGER (13) quien hizo notar con sus trabajos publicados en el año 1936, la importancia de establecer una diferencia entre estos dos campos.

Para calcular el valor de E_r se puede sumar el campo E_h que habría dentro de la cavidad desprovista de sustancia dieléctrica, con el campo de reacción $f \propto E_r$ de una molécula que tuviera polarizabilidad α ; tendremos así la ecuación:

$$E_r = E_h + \alpha f E_r$$

de donde sustituyendo E_h por el valor del campo de cavidad calculado en electrostática mediante la fórmula:

$$E_h = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E$$

obtendremos finalmente:

$$E_r = \frac{1}{1 - f\alpha} \cdot \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E \quad (41)$$

Se puede también deducir de las ecuaciones (39) y (40), la siguiente expresión del campo interno:

$$E_i = \left(1 + \frac{f}{1 - f\alpha} \frac{\mu^2}{3 k T} \right) E_r \quad (42)$$

cuyo valor puede calcularse sustituyendo E_r por el segundo miembro de la (41).

Se pueden relacionar las magnitudes macroscópicas medibles (constante dieléctrica, índice de refracción y densidad) con las magnitudes moleculares (momento dipolar, polarizabilidad y radio molecular), tomando como punto de partida la fórmula obtenida en (12), mediante la expresión:

$$\frac{1}{N} \frac{\varepsilon - 1}{4 \pi} E = \alpha E_i + \frac{\mu^2}{3 k T} E_r$$

Con este objeto, sustituiremos en esta ecuación los valores de E_i y E_r , por los hallados en (40) y (41):

$$E_r = \frac{1}{1 - f \alpha} \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} E \quad \text{y} \quad E_i = \left(1 + \frac{f}{1 - f \varepsilon} \frac{\mu^2}{3 k T} \right) E_r$$

Obtendremos así la ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon - 1}{4 - \pi} E &= N \left(\alpha + \frac{f \alpha}{1 - f \alpha} \frac{\mu^2}{3 k T} + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) E_r \\ &= N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \cdot \frac{1}{1 - f \alpha} \right) \frac{1}{1 - f \alpha} \cdot \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} \end{aligned}$$

de la cual se deducirá fácilmente:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2 + 1)}{12 \pi \varepsilon} = \frac{N}{1 - f \alpha} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \frac{1}{1 - f \alpha} \right) \quad (43)$$

Si suponemos que las moléculas tienen forma esférica con radio a . La polarizabilidad α y el factor del campo de reacción f , se deducirá de (43) y (37) por las fórmulas:

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot a^3 \quad \text{y} \quad f = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2 \varepsilon - 2}{2 \varepsilon + n^2}$$

que conducirán a la igualdad:

$$\frac{1}{1 - f \alpha} = \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{2 \varepsilon + 1}{2 \varepsilon + n^2}$$

Sustituyendo este valor en (43), tendremos la expresión:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4 - \varepsilon} = \frac{n^2 + 2}{2 \varepsilon + n^2} N \alpha + \frac{(n + 2)^2 (2 \varepsilon + 1)}{(2 \varepsilon + n^2)^2} \cdot \frac{N \mu^2}{9 k T}$$

que combinada con la ecuación de LORENZ-LORENTZ:

$$\frac{4 \pi}{3} N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

dará lugar a la siguiente relación, que permite calcular el momento dipolar permanente μ .

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N} \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2^2)} \quad (44)$$

Si designamos por N_A al número de Avogrado, M al peso molecular, V al volumen molar, y ρ a la densidad. El número de moléculas que hay en un centímetro cúbico, vendrá dado por la igualdad:

$$N = \frac{N_A}{V} = \frac{N_A \rho}{M}$$

y sustituido este valor en N en la expresión anterior, tendremos la fórmula propuesta por **ONSAGER**:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi} \frac{M}{N_A \rho} \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)}$$

Para comparar esta fórmula con la de **DEBYE**, observaremos que al combinar las fórmulas (9) y (13), tendremos la ecuación:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi} \frac{M}{N_A \rho} \frac{3(\varepsilon - n^2)}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)}$$

que se diferencia de la de **ONSAGER**, únicamente en el factor:

$\frac{n^2 + 2\varepsilon}{n^2 + 2} \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}$ y por tanto se obtendrán para μ valores aproximadamente iguales con ambas fórmulas, si se trata de sustancias como los gases, que tienen constantes dieléctricas ε próximas a la unidad.

La fórmula (45) se puede emplear para hallar el momento dipolar de una sustancia en estado líquido, pero **ONSAGER** extendió el tratamiento a disoluciones mediante la expresión (14):

$$\varepsilon = n^2 + \frac{4 \pi N_2 \mu_2^2}{3 k T} \cdot \frac{\varepsilon_1^2 (n_2^2 + 2)^2}{(2 \varepsilon_1 + n_2^2)^2}$$

TEORIA DE HIGASI Y SRIVASTAVA

Para la determinación del momento dipolar de una molécula, **HIGASI** (15) propuso la ecuación siguiente:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{\Delta \varepsilon}{c_2}} \quad (46)$$

donde μ es el momento dipolar de las moléculas del soluto, c_2 la fracción molar del soluto en un disolvente no polar, $\Delta \varepsilon$ la diferencia entre los valores de las constantes dieléctricas de la solución y del disolvente, y β una constante característica del disolvente empleado.

Para probar la validez de esta ecuación, será necesario relacionar la constante dieléctrica de la solución con la fracción molar del soluto. Podrá demostrarse, que esta relación es de tipo lineal, escribiendo la ecuación (46) en la forma:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{c_2}}; \quad \epsilon = \frac{\mu^2}{\beta^2} c_2 + \epsilon_1 \quad (47)$$

Diferenciando la ecuación (47) con respecto a c_2 , tendremos:

$$\frac{d\epsilon}{dc_2} = \frac{\mu^2}{\beta^2} = \text{const} \quad (48)$$

Resulta evidente, a la vista de la ecuación (47) que la función que relaciona la constante dieléctrica de la solución con la fracción molar del soluto es de tipo lineal, de donde la validez de la ecuación (46) podrá mantenerse cuando los resultados experimentales confirmen la relación lineal exigida.

KRISHNA y SRIVASTAVA (16) determinaron el dominio de concentraciones de seis compuestos orgánicos disueltos en benceno, en el que la solución obedece a la ecuación (46), donde el comportamiento lineal se extendió más allá de 0,1 c_2 .

La ecuación de la recta es:

$$\epsilon = 2,282 + c_2 \frac{d\epsilon}{dc_2}$$

Siendo 2,282 la constante dieléctrica del benceno a 25° C.

Pudiendo calcularse los valores del momento dipolar con la fórmula:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{d\epsilon}{dc_2}} \quad (49)$$

El valor de la constante β para el benceno hallado por HIGASI fue de $0,9 \pm 0,1$ u.e.s., mientras que el valor de dicha constante recalculado por KRISHNA y SRIVASTAVA es de 0,828 n.e.s.

Recientemente, estos autores (17) han corregido la ecuación de DEBYE aplicada al caso de un soluto polar disuelto en un disolvente no polar, obteniendo la fórmula:

$$\mu^2 = \frac{9kTM_1}{4\pi N} \left[\frac{3}{\rho_1(\epsilon_1+2)^2} \frac{d\epsilon}{dc_2} - (L+R) \right] \quad (50)$$

Siendo

$$L = \frac{\epsilon_1 - 1}{\rho_1^2(\epsilon_1 + 2)} \frac{d\rho}{dc_2}$$

$$R = \frac{M_2}{M_1} \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{1}{\rho} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} \right)$$

En muchos casos los valores de L y R se anulan individualmente o toman valores muy próximos con signos opuestos, reduciéndose entonces la ecuación (50) a la ecuación (49) donde β tendrá el valor siguiente:

$$\beta = \frac{1}{2(\epsilon_1 + 2)} \sqrt{\frac{27kTM_1}{\pi N \rho_1}}$$

Lo que explica la gran generalidad que adquiere la fórmula sencilla de HIGASI.

PARTE EXPERIMENTAL

CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS EN LAS DETERMINACIONES

Tanto los cresoles como los disolventes, benceno y tetracloruro de carbono, que fueron utilizados en este trabajo, son productos procedentes de la casa "Merck" con garantía del mínimo de impurezas, sometidos en estos laboratorios a destilaciones reiteradas y desecados sobre sulfato magnésico anhidro.

Las constantes físicas obtenidas, que figuran en el cuadro siguiente, concuerdan con las consignadas en la bibliografía, lo que nos ha confirmado la pureza de los productos sometidos en este estudio. (18), (19), (20), (21), (22).

CUADRO I

Productos	Punto de fusión	Punto de ebullición	Densidad a 25° C	Índice de refracción 25° C
Orto cresol	30,8°C	190,8°C	1,0415 g/ml	1,5415 raya D
Meta cresol	10,9°C	202,8°C	1,0279 g/ml	1,5298. raya D
Para cresol	35,6°C	202,0°C	1,0303 g/ml	1,5358 raya D
Benceno	5,4°C	80,18°C	0,8722 g/ml	1,4979 raya D
Tetracloruro de carbono	22,6°C	76,75°C	1,5837 g/ml	1,4583 raya D

Una vez logrados estos productos en las condiciones de pureza contrastada con las constantes físicas citadas, se tuvo en cuenta la posible absorción de la humedad atmosférica durante las manipulaciones. Por lo cual, los productos se conservaron en matraces "Erlenmeyer" apropiados con tapón esmerilado, preservados de la acción de la luz.

Todos los elementos de vidrio empleados, fueron sometidos a una limpieza previa y escrupulosamente desecados en la estufa a 110°C y puestos luego a enfriar en un desecador con cloruro cálcico, para realizar a continuación las pesadas, las determinaciones de la densidad, hacer las disoluciones, las medidas de los índices de refracción, y el llenado de la célula el capacímetro.

DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE LOS LIQUIDOS

Para medir la densidad de las disoluciones y de los disolventes (benceno y tetracloruro de carbono) que figuran en esta memoria, se utilizó el método del pienómetro, que consiste en hallar los pesos del líquido problema y del agua ocupando el mismo volumen.

En estas determinaciones, se utilizó un picnómetro de vidrio "Pyrex", diseñado por nosotros, de tipo bicapilar, fig. 4, que por su forma y tamaño facilita el llenado y la limpieza del mismo. Uno de los capilares tiene un codo terminado en pico, que actúa como sifón cuando se introduce un líquido. Por otra parte, los dos capilares son paralelos entre sí, y llevan grabadas sendas escalas milimétricas sobre el vidrio, con coincidencia de los ceros, permitiendo así el enrase del nivel del líquido en las dos escalas a la vez, cuando se hace la lectura del volumen, que él ocupa en el picnómetro.

Una de las ventajas que ofrece este tipo de picnómetro, es que la tensión superficial del líquido, impide que éste se evapore dentro de los capilares, al menos durante el tiempo transcurrido en la medida.

Después de haber llenado el picnómetro por succión, se introduce con los dos capilares en posición vertical en el baño de un ultratermostato a 25°C, para hacer la lectura del enrase del líquido sobre las dos escalas. Siendo colgado a continuación del gancho de una balanza semimicro "Sartorius", que aprecia la quinta cifra decimal, tarada con 25 gm., realizándose de esta manera la pesada.

La fórmula empleada para determinar la densidad de los líquidos a 25°C de temperatura, es

$$\rho_{25^\circ} = \frac{M}{M_0} \left[d_0 \right]_{25^\circ} + \frac{M_0 - M}{M_0} 0,0012$$

que alcanza una exactitud en la cuarta cifra decimal.

Siendo M la masa del líquido y M_0 la masa del agua, ocupando el mismo volumen medido en el picnómetro a 25°C, $[d_0]_{25^\circ}$ la densidad del agua a 25° y

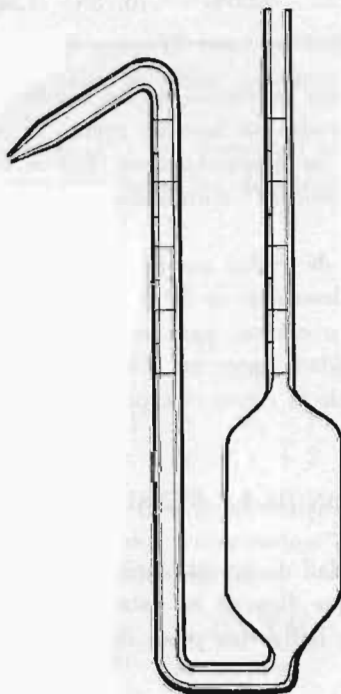


Fig. 4

0,0012 gr/ml la densidad del aire, que es el valor que figura en el término correctivo debido al empuje del aire, con aproximación suficiente para alcanzar la exactitud citada. (23)

MEDIDA DE LOS INDICES DE REFRACCION DE LAS DISOLUCIONES Y DE LOS DISOLVENTES

Los índices de refracción de las disoluciones y de los disolventes que figuran en las tablas de esta memoria, fueron medidos con un refractómetro tipo Abbe a una temperatura de 25°C para la línea D del sodio.

El refractómetro utilizado para las medidas fue el gran modelo Abbe que construye la "Officine Galileo" de Milán, el cual permite medidas directas sobre la escala del instrumento, de índices de refracción comprendidos entre 1,3 y 1,7, con una precisión en la lectura del orden de una unidad de la cuarta cifra decimal.

Como fuente de luz monocromática, se utilizó una lámpara eléctrica de vapor de sodio, y para mantener constante la temperatura de 25°C, se hizo circular alrededor de los prismas de vidrio óptico de Abbe una corriente de agua procedente de un ultratermostato.

Previamente, el refractómetro fue controlado y tarado de acuerdo con las instrucciones que acompañan al instrumento, procedentes de la casa constructora.

Las lecturas, fueron hechas después de obtener una línea neta y acromática del campo de observación, haciendo girar el prisma compensador de Amici, y comprobando la reproducción de las lecturas en cada medida.

METODO DE MEDIDA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LIQUIDOS

Exceptuando el método de las ondas estacionarias, —longitudes de onda inferiores a tres metros— en el que la constante dieléctrica viene dada por la relación entre los cuadrados de las longitudes de onda, en el aire y en el líquido respectivamente, permaneciendo fija la frecuencia de las vibraciones electromagnéticas. Ordinariamente, la constante dieléctrica ϵ se determina a partir de medidas de la capacidad eléctrica, empleando la conocida expresión $\epsilon = C/C_0$, siendo C_0 y C las capacidades del condensador, cuando existe aire y líquido respectivamente entre sus armaduras. Como la constante dieléctrica del aire en las condiciones normales es muy próxima a la unidad, pues vale 1,00058, se acostumbra a tomar C_0 como la capacidad del condensador lleno de aire.

Para la medida de capacidades eléctricas existen tres métodos generales: el del "puente", el de la "resonancia" y el del "heterodino". El método del puente, se suele utilizar para medir constantes dieléctricas de líquidos o soluciones que tengan conductividades específicas hasta $10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Por consiguiente, es el recomendado para realizar esta clase de medidas con aquellos líquidos que tengan conductividades grandes.

Para los líquidos de conductividades eléctricas pequeñas se pueden emplear indistintamente los métodos de la "resonancia" y del "heterodino"; aunque moderadamente este último es el comunmente empleado para la media de las constantes dieléctricas de los gases y vapores.

En este trabajo, se ha empleado el método de la "resonancia" por tratarse de líquidos orgánicos.

El método de la resonancia consiste en establecer una corriente alternativa de alta frecuencia en el circuito primario, que a su vez, va acoplado a un circuito secundario formado por una capacidad y una autoinducción. La intensidad de la corriente alternativa en el circuito secundario se puede variar a voluntad bien cambiando el valor de la capacidad o el de la autoinducción, alcanzándose la intensidad máxima cuando se cumple la condición:

$$\nu = \frac{1}{2 \pi \sqrt{L C}}$$

siendo ν la frecuencia de la corriente, L la autoinducción y C la capacidad. Entonces se dice, que existe la resonancia.

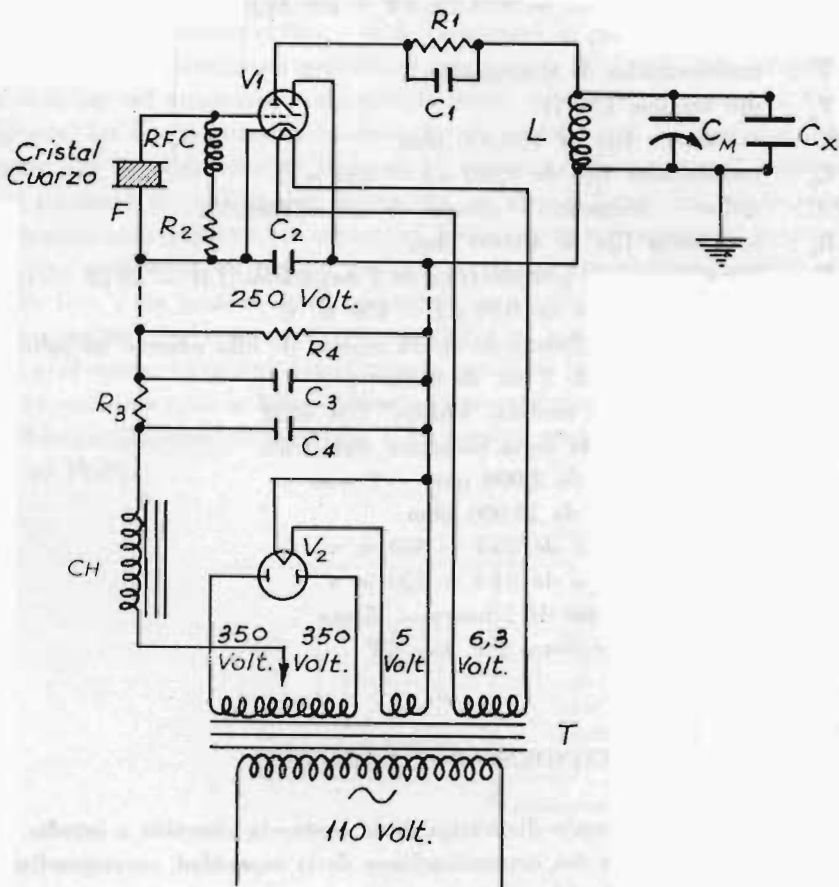
Permaneciendo fijos los valores ν y de L, se obtiene la resonancia ajustando la capacidad de un condensador de precisión en paralelo con la autoinducción en el circuito secundario, hasta que la intensidad de la corriente alcance el valor máximo, lo cual se acusa con un miliamperímetro o con otro detector sensible, conectado al circuito. Una vez lograda la resonancia, se conecta la célula en paralelo con el condensador de precisión, debiendo disminuirse su capacidad hasta que el detector señale nuevamente el máximo de corriente. La diferencia de las dos lecturas en el condensador de precisión dará la capacidad de la célula.

Este método es muy utilizado, desde hace varios años, para medir las constantes dieléctricas de los líquidos, y también ha sido aplicado para los gases. (24)

Siguiendo este método, se construyó en el Laboratorio de Física un aparato de resonancia, análogo al descrito por F. C. ALEXANDER (25) y sólo modificado en algunos detalles. En él, la corriente de la red es recibida a través de un transformador de voltaje constante, y después de rectificada y filtrada de modo parecido a lo que se hace en los receptores de la "radio", pasa al circuito oscilante, alejado unos 30 centímetros.

Este circuito está controlado por un cristal piezoeléctrico de cuarzo de 2 megaciclos y por una válvula electrónica EM 71 (ojo mágico) que cumple el doble papel de oscilador y detector de resonancia (fig. 5).

Cuando la capacidad del condensador de medida (que se encuentra en el circuito modulado de placa), se va aumentando suavemente, y alcanza la resonancia, se establece en el circuito una oscilación con una frecuencia muy próxima a la del cristal de cuarzo, lo cual conduce a una disminución de la intensidad de la corriente de placa. Si ahora, aumentamos ligeramente la capacidad, dejará el circuito modulado de placa de estar en resonancia con el cristal, cesando bruscamente



CIRCUITOS DE RESONANCIA Y DE ALIMENTACION

Fig. 5

la oscilación, lo cual va acompañado de un salto brusco de la corriente de placa y por consiguiente, el ángulo de sombra del "ojo mágico" crece de un modo repentino, análogo a un disparo.

El "ojo mágico" sigue fielmente el fenómeno eléctrico, pues al ir aumentando la capacidad del condensador de medida hasta el valor crítico de la resonancia, veremos disminuir el ángulo de sombra hasta un mínimo, seguido del disparo o ensanchamiento repentino, lo que significa, que se acaba de pasar el punto de resonancia, cesando la oscilación.

La medida de la capacidad deberá hacerse en el momento del disparo del "ojo mágico", lo que requiere cierta habilidad experimental en el observador, para reducir a un mínimo los errores accidentales al realizar las medidas de constantes dieléctricas.

CIRCUITOS DE RESONANCIA Y DE ALIMENTACION

- T : transformador de alimentación
V₁ : ojo mágico. EM 71
R₁ : resistencia fija de 150.000 ohm
C₁ : condensador fijo de 0,001 μ F — 450 w.v.
R.F.C.: radio — frecuencia — choque de 2,5 milihenrios
R₂ : resistencia fija de 40.000 ohm
F : cristal de cuarzo piezoeléctrico de 2 megaciclos (CH — 30 μ F — 105)
C₂ : condensador fijo de 0,01 μ F — 450 w. v.
L : autoinducción. (Solenoides de 35 espiras de hilo número 26 sobre tubo de plástico de 3 cm. de diámetro).
C_M: condensador de medida “Philips” CM 4352
C_X: célula de medida de la constante dieléctrica
R₃ : resistencia fija de 2.000 ohm — 2 watt
R₄ : resistencia fija de 15.000 ohm
C₃ : condensador fijo de 8 μ F — 450 w. v.
C₄ : condensador fijo de 8 μ F — 450 w. v.
CH : bobina de choque de 7 henry — 55 ma
V₂ : válvula rectificadora 5 y 3 — GT

CONDENSADOR DE MEDIDA

Puesto que la constante dieléctrica de la sustancia sometida a estudio, viene dada por la relación entre dos determinaciones de la capacidad, correspondientes a la célula conteniendo el líquido y aire respectivamente, es evidente que no será necesario un contraste exacto de la *unidad de capacidad*, que ha de figurar en la escala del condensador de medida, puesto que esta unidad debe desaparecer como un factor común en la relación de capacidades.

En un principio, utilizamos para comprobar la bondad del aparato, un condensador variable de precisión de 500 μ μ F “Sterling Telephone & Electric Co. Ltd” con una escala dividida en 180 grados y un nonius dividido en 90 partes, cuya escala sigue una ley cuadrática de capacidades. Tomando como capacidad patrón la totalidad de la escala del nonius (9 μ μ F), dicho condensador puede apreciar 0,1 μ μ F.

Con la experiencia previa adquirida en las medidas realizadas con dicho condensador, y en vista de las dificultades que presenta la escala cuadrática, nos decidimos a reemplazarlo por un condensador “Philips” G.M. 4352 de escala lineal y lectura directa, con un margen de capacidad 60 — 360 μ μ F.

Aunque el condensador fue calibrado en la fábrica, mediante su patrón particular, nosotros lo contrastamos con arreglo al siguiente procedimiento. Una capacidad fija de 10 μ μ F, se fue intercalando en etapas sucesivas; para lo cual es suficiente poner esta capacidad en paralelo con el condensador de medida y con otro condensador variable de precisión que llamaremos “condensador de compen-

sación". Se comienza, equilibrando el aparato solamente con el condensador de medida, estando desconectado el fijo, y el de compensación puesto en su valor mínimo. A continuación, se conecta en paralelo el condensador fijo, debiendo girarse hacia atrás el botón del condensador de medida hasta restablecer el equilibrio. La diferencia entre las dos lecturas del condensador de medida dará la capacidad del condensador fijo, en divisiones de la escala. Volviendo a desconectar el condensador fijo, y sin tocar el condensador de medida, se gira el botón del condensador de compensación para aumentar la capacidad, hasta lograr nuevamente el equilibrio.

Una reiteración en sentido inverso, se realizó volviendo a conectar el condensador fijo, y sin tocar el de compensación, se disminuye la capacidad en el condensador de medida, hasta volver a equilibrar el aparato.. Claro es que deberá obtenerse el mismo valor que anteriormente, mediante la diferencia de lecturas.

El contraste total se hizo siguiendo el procedimiento antedicho y aplicándolo a las diversas secciones de la escala, y en nuestro caso se pudo comprobar la ley lineal del Philips.

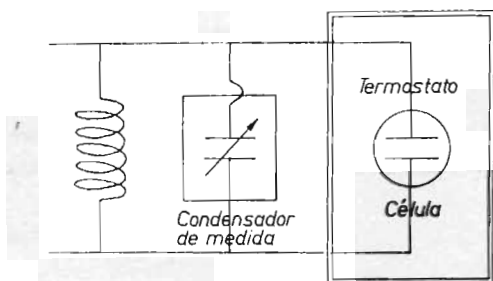


Fig. 6

Ventajas de este condensador de medida son las siguientes:

- 1.—La capacidad es legible directamente.
- 2.—Gran precisión de lectura (lectura por espejo).
- 3.—La lectura se hace más fácil por la posición oblicua de la placa frontal.
- 4.—Es muy reducido el desgaste por uso prolongado del dispositivo de transmisión.
- 5.—Las moderadas dimensiones de las bornas de conexión evitan la influencia de las capacidades parásitas.
- 6.—También se evita gran parte de la perturbación al lograr que las bornas y botón de mando de las conexiones estén muy alejados de ellas.

Margen de capacidad: 60 — 360 $\mu\mu$ F.

Sus pérdidas quedan reducidas al pequeño valor inferior a $2 \cdot 10^{-4}$ para 2 Mc/s.

Coefficiente de temperatura: $23 \cdot 10^{-6} \mu\mu$ F/oC.

Tensión máxima: 750 volt. de tensión de cresta.

Precisión: 0,05 $\mu\mu$ F, de acuerdo con el circuito de resonancia.

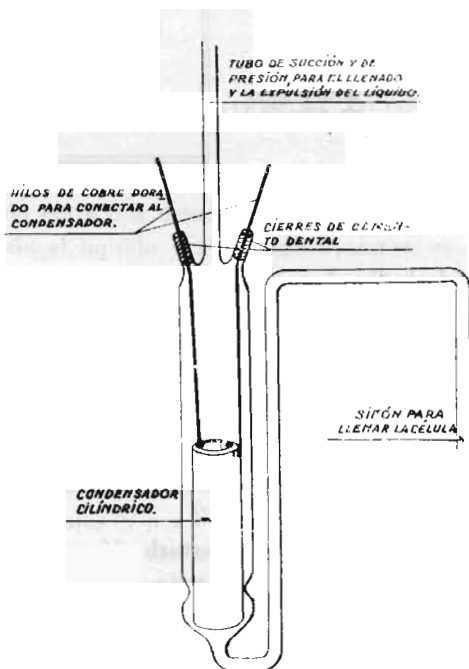
Autoinducción: 0,065 μ H.

Como es sabido, la constante dieléctrica ϵ de una sustancia, puede determinarse por la relación entre las capacidades eléctricas que presenta un condensador cuando dicha sustancia forma el dieléctrico, y cuando las armaduras del mismo están separadas por el vacío. Prácticamente, en lugar del vacío, se toma el aire como patrón unidad, cuya constante dieléctrica es muy próxima a uno ($\epsilon_a \approx 1,00058$ c.g.s.e.).

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

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

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



CELULA DE MEDIDA PARA LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LIQUIDOS.

Fig. 7

Pero, realmente no sucede así, pues la capacidad de la célula se incrementa con el valor C_1 , debida a los pequeños aisladores que separan y fijan las dos armaduras del condensador cilíndrico y a la propia de los conductores. Así, cuando la célula contiene aire, idealmente debería dar capacidad C_0 , pero en realidad lo que sucede es que se mide la capacidad $C_0 + C_1$. Después, al medir la capacidad de la célula conteniendo un líquido de constante dieléctrica ϵ , lo que medimos es: $\epsilon C_0 + C_1$. Por tanto tendremos:

$$L_0 - L_1 = C_0 + C_1 ; \quad L_0 - L_2 = \epsilon C_0 + C_1 . \quad (51)$$

restando estas ecuaciones, se deduce: $L_1 - L_2 = C_0 (\epsilon - 1)$. Representando:

$$C_0 = \frac{L_1 - L_2}{\epsilon - 1} \quad C_1 = (L_0 - L_1) - C_0$$

Capacidad de la célula vacía Capacidad correctiva

Para determinar con estas ecuaciones los valores de C_0 y de C_1 se procede experimentalmente con un líquido constante dieléctrica conocida. Algunos investigadores de esta especialidad, ordinariamente emplean el benceno como líquido patrón, al que recientemente se le asigna una constante dieléctrica $\epsilon = 2,273$, a 25°C , valor adoptado en este trabajo.

También suelen emplearse como líquidos patrones, el tetracloruro de carbono y el dioxano, con constantes dieléctricas 2,2267 y 2,210, respectivamente a 25°C .

De la ecuación (51) se deduce el valor:

$$\epsilon = \frac{L_0 - L_2 - C_1}{C_0} \quad (52)$$

A la vista de esa ecuación, aparece lo importante que es la determinación con la máxima precisión posible de los valores C_0 y C_1 , o sean: el primero, que representa el valor verdadero de la capacidad de la célula conteniendo aire, y el segundo, la corrección debida a la capacidad parásita de los conductores y de los aisladores que separan los dos cilindros de la célula.

De aquí lo delicado de esta parte del aparato de medida de constantes dieléctricas.

Por este motivo, se fueron ensayando previamente varios modelos de células, todas ellas fundadas en el condensador cilíndrico, cuya capacidad se calcula mediante la fórmula conocida de electricidad: $C = 0,2416 \frac{l}{\log r_1 - \log r_2}$. Siendo l la longitud de los cilindros, r_1 el radio interno del cilindro exterior y r_2 el radio externo del cilindro interior; expresado todo ello en centímetros, se obtendrá la capacidad en microfaradios.

Los dos tipos de condensador usados por los especialistas, son el de dos armaduras coaxiales y el de tres, también cilíndricas de eje común. Después de haber estudiado las ventajas y los inconvenientes en ambos tipos de condensado-

res, optamos por el de dos armaduras; pues, si bien el de tres hojas cilíndricas presenta la ventaja de proteger la armadura media, que es la activa, mediante las otras dos conectadas a tierra, en cambio, presenta la desventaja de exigir una mayor precisión de ajuste al montar los cilindros, y por tanto, es más difícil de construir con los medios disponibles en este Laboratorio; por otra parte, hubo de reducirse en nuestro modelo, en unos 3 cm. la longitud del condensador, para lograr una buena resonancia en el circuito de este nombre, (debiendo indicar la equivalencia del aparato a la suma de las capacidades de dos cilindros iguales montados en paralelo). Son de señalar las ventajas de reducir el número de aisladores y por tanto las perturbaciones que causan en la homogeneidad del campo entre las armaduras, resultando también más ventajoso para experimentar con líquidos.

Las características del condensador construido cuidadosamente en este Laboratorio de Física, son las siguientes:

longitud del cilindro externo..., 6 cm., y su diámetro interior... 12 mm.

longitud de la armadura interna..., 5,8 cm, y su diámetro externo..., 10,9 mm.

Para evitar el ataque posible del latón por los líquidos orgánicos con los que debe establecer un buen contacto el condensador, ambos tubos fueron recubiertos electrolíticamente con oro, y la misma protección se aplicó a las soldaduras de los conductores con los cilindros, empleando soldadura argéntica.

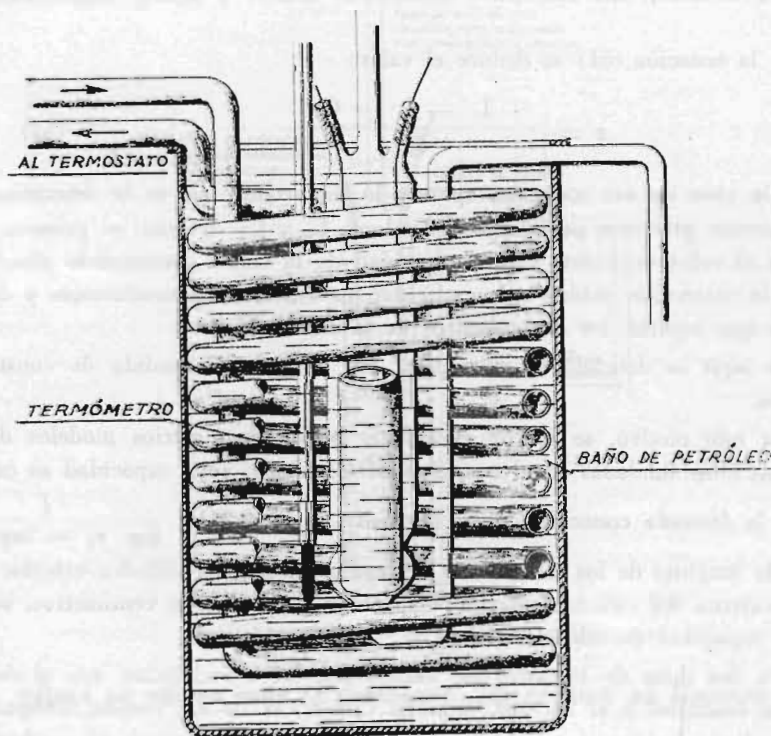


Fig. 8

Los cilindros interior y exterior, fueron montados y ajustados coaxialmente mediante seis pequeños "diamantes de bisutería", formando dos grupos de a tres, equidistantes, cada uno, inmediatos a las extremidades del condensador; el montaje de los diamantes asegura la separación de las armaduras, apoyándose las partes cónicas en los correspondientes taladros sobre la armadura interna, mientras que las pequeñas bases de los cristales sirven de topes a la armadura externa. Consideramos preferible este tipo de montaje al que se describe por otros autores, utilizando tiras de mica o delgadas varillas de vidrio, que evidentemente, al presentar mayor superficie extraña entre los cilindros, perturban apreciablemente la distribución homogénea de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

El condensador antedicho se instaló en una vasija especial de vidrio (fig. 7) que remata superiormente en un tubo vertical, y por la parte inferior, la vasija se prolonga en otro tubo de doble codillo, el cual actúa como un sifón.

Los dos hilos de la conducción eléctrica salen de la vasija por dos tubitos, taponados con cemento impermeable. Gracias a las estrangulaciones que ofrece la vasija, se impide cualquier desplazamiento accidental del condensador.

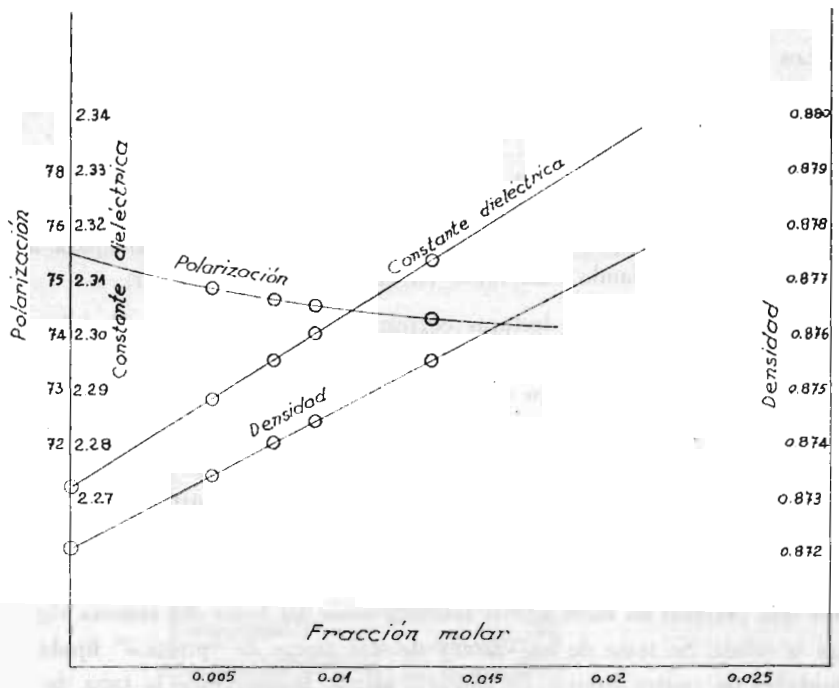
Para llenar esta célula con el líquido se procede de la manera siguiente: se coloca en un vasito de pirex el líquido-problema, y se succiona por el sifón mediante y el tubo superior de aspiración, la cantidad estrictamente necesaria para alcanzar el nivel señalado, quedando sumergido en él todo el condensador.

Una vez realizadas las lecturas correspondientes al condensador de medida, se expulsa el líquido a través del sifón, soplando suavemente con la pera de goma enlazada al tubo superior. Como es natural, quedarán en la célula residuos del líquido-problema, que se eliminan mediante corrientes de aires sucesivas insufladas, si se trata de simples valores, y apelando en otros casos a lavados con alcohol absoluto, expulsando finalmente sus vapores por corrientes de aire seco.

Se regula la temperatura de la célula mediante un baño de líquido contenido en un vaso de vidrio de gruesas paredes que soporta un serpentín de cobre a la vez que permite un buen apoyo sobre la base del baño del sistema rígido que alberga la célula. Se trata de un sistema de dos placas de "plástico" fijadas en las extremidades de cuatro tubitos de ebonita, siendo transparente la tapa de esta especie de jaula, la cual descansa en los bordes de la vasija externa. La calefacción corrió a cargo de un ultra-termostato, "Höppler", enlazado con el serpentín.

Empleamos petróleo refinado como líquido para el baño, por tener una constante dieléctrica pequeña (2.1); el agua no es conveniente por presentar una constante dieléctrica alta, además que influye eléctricamente sobre el condensador de la célula, y una variación de pocos milímetros en el nivel daría lugar a errores apreciables. La temperatura fue medida con un termómetro de mercurio construido por Warmbrunn Quilitz, que aprecia 1/50 grados centígrados.

La alta sensibilidad de la célula, requiere que se cumplan rigurosamente las condiciones de reposo y estabilidad de la temperatura en lo que sea posible.



o = cresol disuelto en benceno a 25°C.

DISOLUCION DE o-CRESOL EN BENCENO -METODO DE EXTRAPOLACION GRAFICO.

1	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total de moles	Fracción molar del soluto c_2	Fracción molar del benceno c_1
1	0,1295	0,001198	17,9207	0,22943	0,23063	0,0051945	0,99480
2	0,1893	0,0017506	18,2134	0,23318	0,23493	0,007452	0,99255
3	0,2290	0,002117	18,2144	0,23319	0,23531	0,009001	0,99099
4	0,3357	0,003105	18,0243	0,23076	0,23386	0,013277	0,98673

1	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total de moles	Fracción molar del soluto c_2	Fracción molar del benceno c_1
1	78,11	2,2730	0,87219	26,6803	0,25081	74,962	1,49794
2	78,2659	2,2892	0,87350	26,93111	0,3577	74,683	1,49865
3	78,3339	2,2962	0,8741	27,0380	0,4313	74,600	1,4987
4	78,3802	2,3010	0,8745	27,1116	0,6329	74,349	1,4991

Peso molecular del o-cresol: $M_2 = 108,13$
 Índice de refracción del o-cresol a 25°C.: $n_2 = 1,5415$
 Densidad del o-cresol a 25°C: $\rho_2 = 1,0415$

$$P_b = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,37622}{4,37622} \frac{108,13}{1,0415} = \frac{156,25}{4,5578} = 34,281$$

Extrapolando gráficamente: $P_2 \infty = \lim_{c_2 \rightarrow 0} P = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 75,6$

$$\begin{aligned} \mu &= 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{(P_2 \infty - P_b)T} = 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{(75,6 - 34,281) 298} = \\ &= 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{41,319 \times 298} = 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{12313,062} = 0,0128 \times 10^{15} \times 110,96 = 1,42 \text{ D.} \end{aligned}$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto = x	ε	xε	x ²	ρ	xρ
1	0,0051945	2,2892	0,0118912	0,000026983	0,8735	0,0045374
2	0,007452	2,2962	0,0171113	0,000055532	0,8741	0,0065138
3	0,009001	2,3010	0,0207113	0,000081018	0,8745	0,0078714
4	0,013277	2,3142	0,0307256	0,000176279	0,8756	0,0116253
	0,0349245	9,2006	0,0804394	0,000339812	3,4977	0,0305479

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_o x + \epsilon_1$; $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_o x + \rho_1$ calculando por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_o = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,32132635 - 0,3217576}{0,001219721 - 0,001359247} = \frac{0,0004312}{0,0001395} = 3,091039$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_o = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,1221916 - 0,1221554}{0,0001395} = \frac{0,0000362}{0,0001395} = 0,259498$$

Polarización del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_o - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_o \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = 36,9343 + 14,7147 \times 3,09104 - 30,59 \times 0,2595 = 74,48$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(74,48 - 34,281)298} = 1,40 \text{ D}$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER.

	Fracción en peso del solutu w_2	ε	$w_2 \varepsilon$	w_2^2	V	$w_2 V$
1	0,0071744	2,2892	0,016424	0,000051472	1,1448	0,00821325
2	0,0102865	2,2962	0,023620	0,000105812	1,1443	0,01177084
3	0,0124163	2,3010	0,028570	0,000154164	1,1435	0,01419804
4	0,0182843	2,3142	0,042313	0,000334316	1,1422	0,02088433
	0,0481615	9,2006	0,110927	0,000645764	4,5748	0,05506646

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2$; $v = v_1 + \beta w_2$
calculadas por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \varepsilon - n \sum w_2 \varepsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,443115 - 0,443708}{0,00232 - 0,002583} =$$

$$= \frac{0,000593}{0,000263} = 2,25475$$

$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 v}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,22032923 - 0,22026584}{-0,000263} = -0,241$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{30v_1 M_2}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) =$$

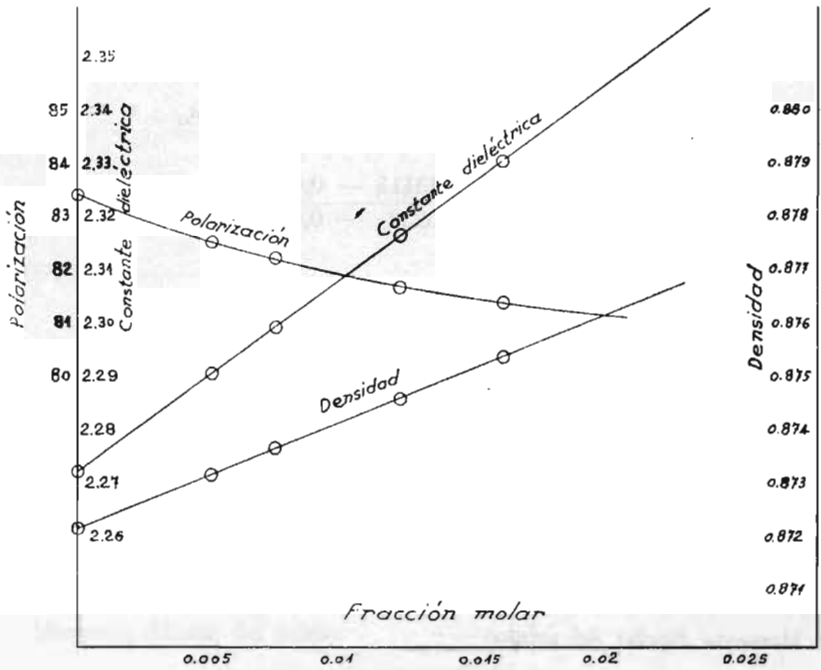
$$= 20,37 \alpha + 32,21376 (1,14654 + \beta) =$$

$$= 20,37 \times 2,25475 + 32,21376 (1,14654 - 0,24054) = 75,115$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P)T} =$$

$$= 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(75,115 - 34,281) 298} = 1,41 \text{ D.}$$



m-cresol disuelto en benceno a 25° C.

DISOLUCION DE m— CRESOL EN BENCENO . METODO DE
EXTRAPOLACION GRAFICO.

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total del moles	Fracción molar del soluto c	Fracción molar del benceno c
1	0,1090	0,0010084	15,4012	0,197173	0,19818	0,005088	0,99491
2	0,1148	0,001062	10,8636	0,139080	0,14014	0,007578	0,99242
3	0,2055	0,0019005	12,0194	0,15578	0,15580	0,012200	0,98780
4	0,2667	0,002466	11,7831	0,15332	0,15332	0,01608	0,98392

	$c_1 M_1 + c_2 M_2$	ε	ρ	P_{12}	$P_{12} - P_1$	P_2	Indice de refracción.
	78,11	2,2730	0,87219	26,6803 P			1,49794
1	78,2626	2,2910	0,87322	26,9648	0,2845	82,613	1,4981
2	78,3389	2,2996	0,87370	27,1017	0,4214	82,288	1,4982
3	78,4762	2,3155	0,87460	27,3519	0,6716	81,732	1,4984
4	78,5900	2,3290	0,87540	27,5612	0,8809	81,732	1,4984

Peso molecular del m-cresol: $M_2 = 108,13$
 Índice de refracción del m-cresol a 25° C: $n_2 = 1,5298$
 Densidad del m-cresol a 25° C: $\rho_2 = 1,0279$

$$P_D = 1,05 \frac{1,5295^2 - 1}{1,5295^2 + 2} \frac{108,13}{1,0279} = 1,05 \frac{1,34}{4,34} \frac{108,13}{1,0279} = 34,1$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita, deducida por extrapolación gráfica:

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 83,6$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \cdot 10^{-18} \sqrt{(83,6 - 34,1)298} = 1,55 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN BENCENO . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND.

	Fracción molar del soluto x	ε	x ε	x ²	Densidad ρ	xρ
1	0,005088	2,2910	0,0116566	0,000025888	0,87322	0,0044429
2	0,007578	2,2996	0,0174264	0,000057426	0,87370	0,0066209
3	0,012200	2,3155	0,0282491	0,000148840	0,87460	0,0106701
4	0,016080	2,3290	0,0374503	0,000258566	0,87540	0,0140764
<hr/>						
	0,040946	9,2351	0,0947824	0,000490720	3,49692	0,0358103

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 x + \epsilon_1$ y $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,3781404 - 0,3791296}{0,00167657 - 0,00196288} = 3,45512$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,14318488 - 0,14324156}{- 0,0002863} = 0,197974$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} =$$

$$= 36,9343 + 3,45512 \times 14,7147 - 30,59 \times 0,197974 = 81,719$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \cdot 10^{-18} \sqrt{(81,719 - 34,1)298} =$$

$$= 1,52 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION DE HALVERSTADT Y KUMLER.

Fracción en peso del soluto = w_2	ε	$w_2 \varepsilon$	w_2^2	V	$w_2 V$
1,0070276	2,2910	0,016100	0,000049387	1,14519	0,00804794
0,0104569	2,2996	0,024047	0,000109347	1,14456	0,01196855
0,0168100	2,3155	0,038923	0,000282576	1,14338	0,01922022
0,0221331	2,3290	0,051548	0,000489874	1,14233	0,02528330
0,0564276	9,2351	0,130618	0,000931184	4,57546	0,06452001

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \varepsilon - n \sum w_2 \varepsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,0564276 \times 9,2351 - 4 \times 0,130618}{0,00318407 - 0,00372474} = 2,51373$$

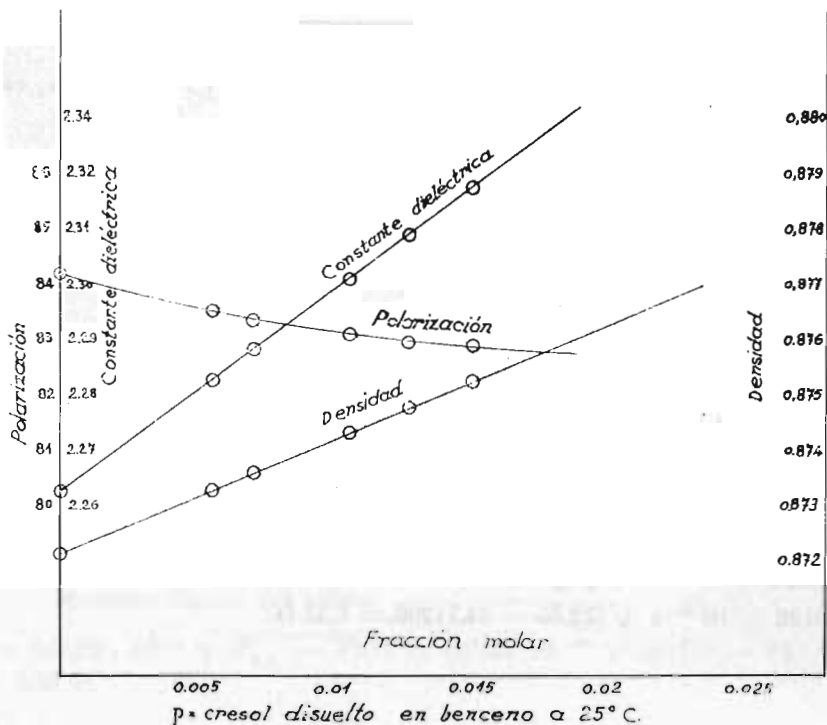
$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum V - n \sum w_2 V}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,0564276 \times 4,57546 - 4 \times 0,06452001}{-0,00054067} = -0,189$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3 \alpha V_1 M_2}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) = 20,37 \times 2,51373 + 32,21376(1,14654 - 0,189) = 82,05$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(82,05 - 34,1)298} = 1,53 \text{ D.}$$



DISOLUCION DE p-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION GRAFICO

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total de moles	Fracción molar del soluto c	Fracción molar del benceno c
1	0,867	0,0008018	11,3342	0,1451	0,145902	0,005495	0,9945
2	0,1935	0,001789	19,7708	0,2531	0,15766	0,0010187	0,99298
3	0,1800	0,001665	12,1896	0,1560	0,15766	0,010560	0,98947
4	0,3060	0,002830	17,2485	0,2208	0,22365	0,012654	0,98735
5	0,4230	0,003912	20,0653	0,2569	0,26079	0,015001	0,98509

	$c_1 M_1 + c_2 M_2$	ε	ρ	P_{12}	$P_{12} - P_1$	P_2	Indice de refracción
	78,11	2,2730	0,87219	26,6803			1,49794
1	78,2746	2,2932	0,87330	26,99865	0,21835	84,615	1,4981
2	78,3206	2,2988	0,87364	27,08563	0,40533	84,430	1,4982
3	78,3206	2,3116	0,87435	27,2869	0,60660	84,123	1,4984
4	78,4902	2,3194	0,8748	27,4054	0,72510	83,983	1,4985
5	78,5603	2,3280	0,8753	27,53955	0,85925	83,963	1,4987

Peso molecular del p — cresol $M_2 = 108,13$
 Índice de refracción del p — cresol a 25° C $n_2 = 1,5358$
 Densidad del p — cresol a 25° C $\rho_2 = 1,0303$

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,35868}{4,35868} \frac{108,13}{1,0303} = 32,731 \times 1,05 = 34,35$$

Extrapolando gráficamente: $P_{2x} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} P_2 = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 85,2$

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(P_{2x} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(85,2 - 34,5)298} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{15108,60} = 0,0128 \times 10^{-18} \times 122,917 = 1,573 \text{ D.}$$

DISOLUCION DEL p-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

Fracción molar del soluto = x	ε	$x \varepsilon$	$x^2 \rho$	Densidad	$x \rho$
0,005495	2,2932	0,0126011	0,000030195	0,87330	0,0047988
0,0070187	2,2988	0,0161346	0,000049262	0,87364	0,0061318
0,0105600	2,3116	0,0244105	0,000111514	0,87435	0,0092331
0,0126540	2,3193	0,029484	0,000160124	0,87480	0,0110697
0,0150010	2,3280	0,0349223	0,000225030	0,87530	0,0131304
0,0507287	11,5509	0,1174169	0,000576125	4,37139	0,0443638

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_0 x + \varepsilon_1$; $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0 x + \rho_1$
calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right) = \frac{\sum x \sum \varepsilon - n \sum x \varepsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,585962 - 0,5870845}{0,0025734 - 0,0028806} = 3,6537$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right) = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,221755 - 0,22182}{-0,00030722} = 0,21$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} =$$

$$= 36,9343 + 3,6537 \times 14,7147 - 30,59 \times 0,21 = 84,3$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(84,3 - 34,5)298} = 1,56 \text{ D.}$$

DISOLUCION DEL p-CRESOL EN BENCENO . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER

Fracción molar del soluto = w_2	ε	$w_2 \varepsilon$	w_2^2	Volumen específico = V	$w_2 V$
0,0075913	2,2932	0,017408	0,0000576278	1,145081	0,00869265
0,0096923	2,2988	0,022281	0,0000939407	1,144636	0,01109415
0,0145518	2,3116	0,033638	0,0002117549	1,143706	0,01664298
0,0174314	2,3193	0,040429	0,0003038537	1,143118	0,01992615
0,0206459	2,3280	0,048064	0,0004262532	1,142465	0,02358722
0,0699127	11,5509	0,161820	0,0010934303	5,719006	0,07994315

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2$ y $V = V_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{0,8075546 - 0,8091}{0,0048877856 - 0,0054671515} = 2,6674$$

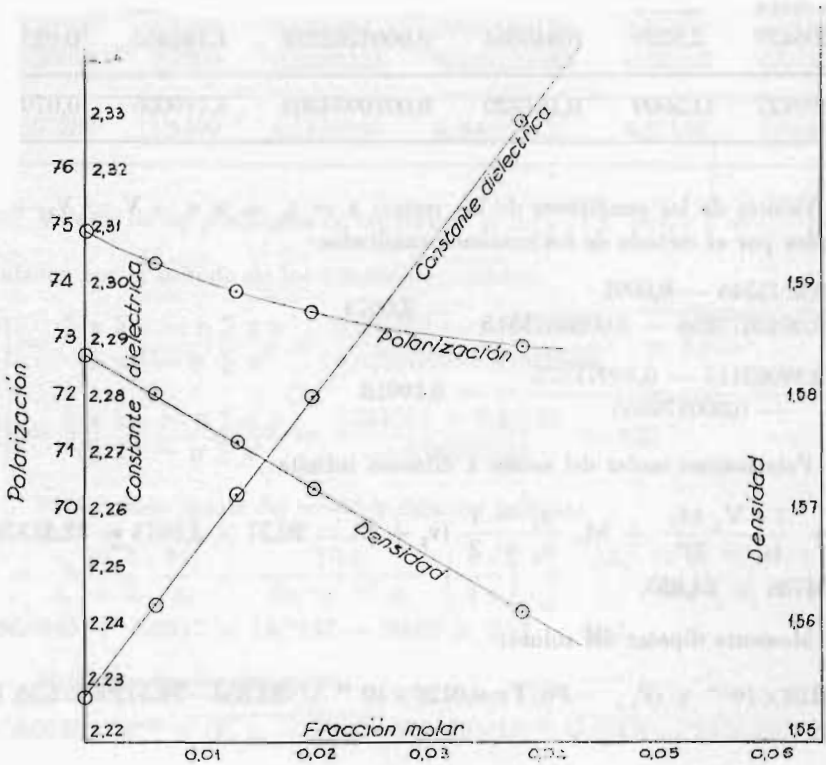
$$\beta = \frac{0,39983115 - 0,39971575}{- 0,000579366} = - 0,19918$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2x} = \frac{3 \alpha V_1 M_2}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) = 20,37 \times 2,6674 + 32,21376 \times 0,94736 = 84,853.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(P_{2x} - P_D) T} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(84,853 - 34,5) 298} = 1,56 \text{ D.}$$



O - cresol disuelto en Cl_4C a $25^{\circ}C$.

DISOLUCION DE o-CRESOL EN Cl₄C . METODO DE EXTRAPOLACION
GRAFICO

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa de Cl ₄ C	Moles de Cl ₄ C	Total de moles	Fracción molar del soluto = c ₂	Fracción molar del Cl ₄ C = c ₁
1	0,1690	0,0015629	38,4312	0,24981	0,25137	0,0062175	0,993794
2	0,2483	0,0022963	25,7829	0,16759	0,16989	0,0135163	0,98647
3	0,3814	0,0035272	26,5968	0,17289	0,17642	0,0199932	0,97999
4	0,7228	0,0066845	25,5717	0,16699	0,17367	0,0384897	0,96154

	c ₁ M ₁ + c ₂ M ₂	\bar{n}	ρ	P ₁₂	P ₁₂ - P ₁	P ₂	Indice de refracción
	153,84	2,2273	1,5842	28,192		74,432	1,4591
1	153,565	2,2443	1,58081	28,4795	0,2875	74,432	1,4591
2	153,221	2,2640	1,5765	28,9103	0,6183	73,938	1,4598
3	152,924	2,2811	1,57258	28,0998	0,9078	73,582	1,4609
4	152,085	2,3300	1,5615	29,9931	0,7243	72,991	1,4648

Peso molecular del o-cresol M₂ = 108,13

Indice de refracción del o-cresol a 25° C n₂ = 1,5415

Densidad del o-cresol a 25° C ρ₂ = 1,0415

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,376222}{4,376222} \frac{108,13}{1,0415} = 1,05 \frac{148,81088}{4,557835} = 34,28$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita, deducida por extrapolación gráfica:

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 75$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(75 - 34,28) 298} = 1,41 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN Cl_4C . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto — x	ε	x ε	x ²	Densidad ρ	x ρ
1	0,0062175	2,2443	0,013954	0,00003866	1,58081	0,0098287
2	0,0135163	2,2640	0,030601	0,00018269	1,57650	0,0213084
2	0,0199932	2,2811	0,045606	0,00039973	1,57258	0,0314409
4	0,0384897	2,3300	0,089681	0,00148145	1,56150	0,0601017
<hr/>						
	0,0782167	9,1194	0,179842	0,00210253	6,29139	0,1226797

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 x + \varepsilon_1$ y $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$

calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \varepsilon - n \sum x \varepsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,7132894 - 0,719368}{0,00611785 - 0,008410128} = 2,64482$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum \rho x}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,4920917 - 0,4907188}{- 0,0022983} = - 0,58735$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2z} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} = 19,816 + 2,64482 \times 16,3025 + 0,59735 \times 17,7965 = 73,564.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2z} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(73,564 - 34,28)298} = 1,38$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN Cl₄C . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER

Fracción en peso del soluto = w ₂	ε	w ₂ ε	w ₂ ²	Volumen específico = v	vw ₂
0,0043782	2,2443	0,009826	0,0000191686	0,632587	0,00276959
0,0095385	2,2640	0,021595	0,0000909830	0,634316	0,00605042
0,0141373	2,2811	0,032249	0,0001998632	0,635898	0,00898988
0,0274886	2,3300	0,064048	0,0007556231	0,640410	0,01760397
0,0555426	9,1194	0,127718	0,0010656379	2,543211	0,03541386

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \epsilon - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,5065152 - 0,5108728}{0,00308498 - 0,0042625516} = 3,7005$$

$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 v}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,14125655 - 0,14165544}{- 0,00117757} = 2,22846$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) =$$

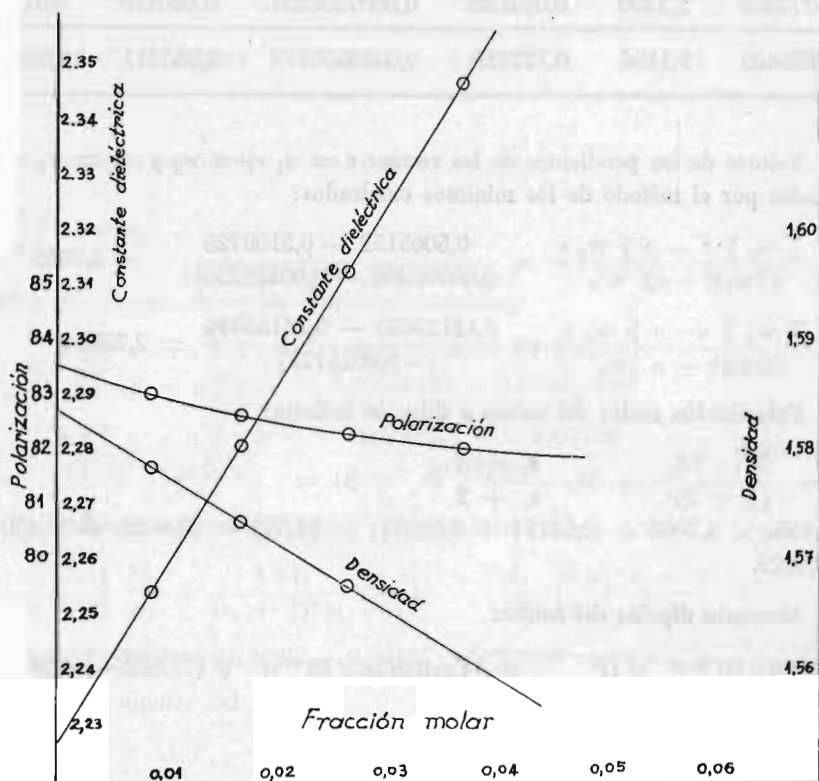
$$= 11,4586 \times 3,7005 + (0,63123 + 0,33874) \times 31,393 = 42,4025 + 30,4504 =$$

$$= 72,8529.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(72,8529 - 34,28)298} =$$

$$= 1,37 \text{ D.}$$



m-cresol disuelto en CCl₄ a 25° C.

DISOLUCION DE m-CRESOL EN Cl₄C A 25° C. - METODO DE
EXTRAPOLACION GRAFICA

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa de Cl ₄ C	Moles de Cl ₄ C	Total de moles	Fracción molar del soluto = c ₂	Fracción molar del Cl ₄ C = c ₁
1	0,1267	0,001172	20,6523	0,13425	0,13542	0,008654	0,99136
2	0,2280	0,002108	19,0023	0,12352	0,12563	0,01678	0,98320
3	0,3972	0,003673	20,7702	0,13501	0,13868	0,02649	0,97353
4	0,5097	0,004714	18,8085	0,12226	0,12697	0,03713	0,96290

	c ₁ M ₁ +c ₂ M ₂	ε	ρ	P ₁₂	P ₁₂ - P ₁	P ₂	Indice de refcción.
Cl ₄ C	153,84	2,2273	1,5842	28,192			1,4584
1	153,45	2,2550	1,5788	28,66712	0,47512	83,094	1,4593
2	153,07	2,2812	1,5738	29,10664	0,91464	81,700	1,4602
3	152,63	2,3126	1,5680	29,62694	0,43494	82,361	1,4614
4	152,15	2,3470	1,5615	30,19311	2,00111	82,087	1,4622

Peso molecular del m-cresol M₂ = 108,13
 Índice de refracción del m-cresol a 25° C n₂ = 1,5298
 Densidad del m-cresol a 25° C ρ₂ = 1,0279

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,5298^2 - 1}{1,5298^2 + 2} \frac{108,13}{1,0279} = 34,1$$

Extrapolando gráficamente: P_{2∞} = 83,5

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(83,5 - 34,1) \cdot 298} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{14721,2} = 0,0128 \times 10^{-18} \times 121,33 = 1,55 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN Cl_4C A $25^\circ C.$. METODO DE
EXTRAPOLACION DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto x	ε	x ε	x ²	ρ	xρ
1	0,008654	2,2550	0,019515	0,000074892	1,5788	0,013663
2	0,01678	2,2812	0,038278	0,000281568	1,5738	0,026408
3	0,02649	2,3126	0,061261	0,000701720	1,5680	0,041536
4	0,03713	2,3470	0,087144	0,001378637	1,5615	0,057979
	0,089054	9,1958	0,206198	0,002436817	6,2821	0,139586

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 x + \epsilon_1$ y

$\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$ Calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,818923 - 0,8247928}{0,007930615 - 0,009747268} = 3,2491$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,559446 - 0,5583444}{-0,0018066} = -0,61$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} =$$

$$= 19,816 + 16,3025 \times 3,24908 + 17,7965 \times 0,60998 = 83,639$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(83,639 - 34,1)298} =$$

$$= 1,55 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN Cl₄C A 25° C. - METODO DE
HALVERSTADT Y KUMLER

Fracción en peso del soluto = w ₂	ε	w ₂ ε	w ₂ ²	v	w ₂ v	
1	0,0060975	2,2550	0,0137498	0,000037179	0,63339	0,0038621
2	0,0118563	2,2812	0,0210465	0,000140571	0,63540	0,0075335
3	0,0187647	2,3126	0,0433952	0,000352114	0,63775	0,0119672
4	0,0263844	2,3470	0,0619243	0,000696138	0,64041	0,0168968
	0,0631029	9,1958	0,1461158	0,001226002	2,54695	0,0402596

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \epsilon - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,5802818 - 0,5844632}{0,003981976 - 0,004904} = 4,5351$$

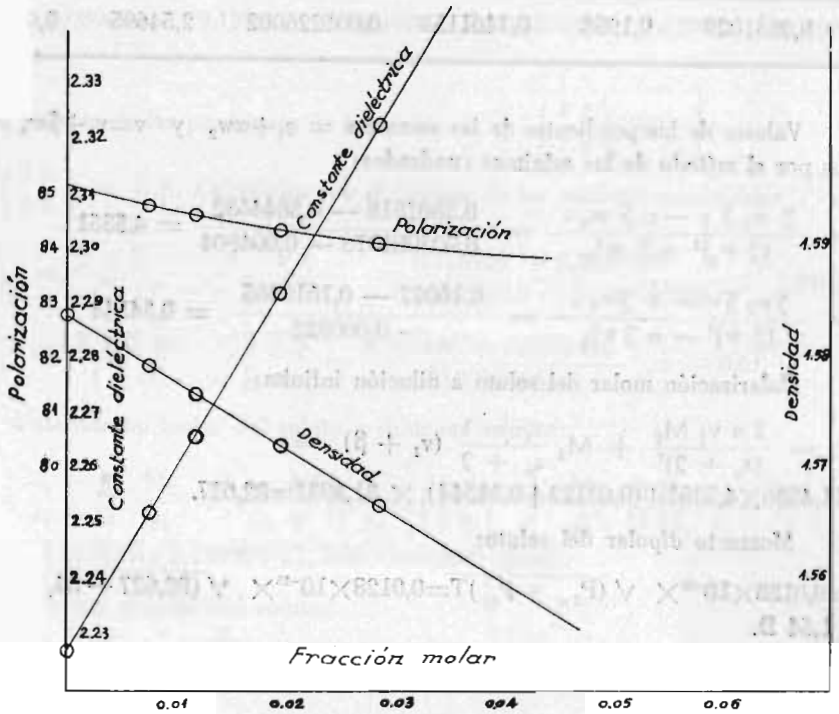
$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,16072 - 0,1610385}{-0,000922} = 0,34544$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3 \alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) = \\ = 11,4586 \times 4,5351 + (0,63123 + 0,34544) \times 31,3931 = 82,627.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(82,627 - 34,1)298} = 1,54 \text{ D.}$$



η -cresol disuelto en Cl_4C a 25° C.

DISOLUCION DE p-CRESOL EN Cl₄C - METODO DE EXTRAPOLACION
GRAFICO

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa de Cl ₄ C	Moles de Cl ₄ C	Total de moles	Fracción molar del soluto = c ₂	Fracción molar del Cl ₄ C = c ₁
1	0,1432	0,0013243	26,9528	0,17520	0,17653	0,007502	0,99246
2	0,2117	0,0019578	25,4299	0,16530	0,16726	0,011705	0,98828
3	0,3458	0,0031980	24,7932	0,16116	0,16436	0,019457	0,98053
4	0,5257	0,0048617	25,4459	0,16540	0,17026	0,028554	0,97145

	c ₁ M ₁ +c ₂ M ₂	ε	ρ	P ₁₂	P ₁₂ - P ₁	P ₂	Indice de refracción
	153,84	2,2273	1,5842	28,192=P			1,4584
1	153,497	2,2521	1,5795	28,6164	0,4244	84,778	1,4597
2	153,303	2,2660	1,5768	28,8527	0,6607	84,639	1,4610
3	152,949	2,2920	1,5722	29,2847	1,0927	84,355	1,4618
4	152,535	2,3225	1,5667	29,7882	1,5962	84,093	1,4655

Peso molecular del p-cresol M₂ = 108,13
 Índice de refracción del p-cresol a 25° C n₂ = 1,5358
 Densidad del p-cresol a 25° C ρ₂ = 1,0303

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho} = 1,05 \frac{1,35868}{4,35868} \frac{108,13}{1,0303} = 32,731 \times 1,05 = 34,35$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita, deducida por extrapolación gráfica:

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 85,2$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(85,2 - 34,35)298} = 1,57 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE p-CRESOL EN Cl_4C - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto = x	ε	xε	x²	Densidad ρ	xρ
1	0,007502	2,2521	0,0168952	0,00005628	1,5795	0,0118494
2	0,011705	2,2660	0,0265235	0,00013701	1,5768	0,0184564
3	0,019457	2,2920	0,0445954	0,00037857	1,5722	0,0305903
4	0,028554	2,3225	0,0663166	0,00081533	1,5667	0,0447355
	0,067218	9,1326	0,1543307	0,00138719	6,2952	0,1056316

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 x + \epsilon_1$ y $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,6138751 - 0,6173228}{0,00451826 - 0,00554876} = 3,34565$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,423151 - 0,4225264}{0,0010305} = -0,6065$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = 19,816 + 16,3025 \times 3,34565 + 0,6065 \times 17,7965 = 85,152.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(85,152 - 34,35)298} = 1,57 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE p-CRESOL EN Cl_4C - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER

	Fracción en peso del soluto w_2	ϵ	$w_2 \epsilon$	w_2^2	v	$v w_2$
1	0,0052849	2,2521	0,0119021	0,000027930	0,63311	0,0033459
2	0,0082561	2,2660	0,0187083	0,000068163	0,63420	0,0052360
3	0,0137555	2,2920	0,0315276	0,000189214	0,63605	0,0087492
4	0,0202413	2,3225	0,0470104	0,000409710	0,63828	0,0129197
	0,0475378	9,1326	0,1091484	0,000695017	2,54164	0,0302488

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \epsilon - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,0475378 \times 9,1326 - 4 \times 0,1091484}{0,00225984 - 0,00278007} = 4,7093$$

$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 v}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,12082412 - 0,12099524}{-0,00052023} = 0,32893$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) = 11,4586 \times 4,7093 + (0,63123 + 0,32893) \times 31,3931 = 84,104$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(84,104 - 34,35)298} = 1,56 \text{ D}$$

MOMENTOS DIPOLARES DE LOS CRESOLES, CALCULADOS POR LA ECUACION DE HIGASI

Para determinar el momento dipolar de una molécula, Higasi (26) propuso la ecuación:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{\Delta \epsilon}{C_2}} = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}} \quad (53)$$

donde ϵ y ϵ_1 representan los valores de las constantes dieléctricas de la disolución y del disolvente puro respectivamente, c_2 la fracción molar del soluto, y β una constante característica del disolvente empleado.

Esta expresión (53) se puede transformar en la equivalente:

$$\epsilon = \frac{\mu^2}{\beta^2} C_2 + \epsilon_1$$

que indica la existencia de una relación lineal entre ϵ y c_2 , para que pueda aplicarse la fórmula (53) de Higasi. Se suele cumplir esta condición, empleando disoluciones de pequeña concentración en disolventes no-polares.

Los valores de las pendientes de las rectas que resultan al relacionar ϵ y c_2 , en disoluciones muy diluidas de los tres cresoles en benceno y en tetracloruro de carbono, figuran calculadas en las páginas anteriores por el método de los mínimos cuadrados, habiéndose obtenido los valores:

Disoluciones en benceno a 25° C

o — cresol	$\frac{\mu^2}{\beta^2} = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}$	= 3,091039
m — cresol	» »	3,45512
p — cresol	» »	3,65373

Disoluciones en tetracloruro de carbono a 25° C.

o — cresol	$\frac{\mu^2}{\beta^2} = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}$	= 2,64482
m — cresol	» »	3,24908
p — cresol	» »	3,34565

Para calcular los momentos dipolares, a partir de estos datos y empleando la fórmula (53), es necesario conocer la constante β del disolvente. En este trabajo se adoptó para el benceno, el valor: $\beta = 0,828$, propuesto en un trabajo recientemente publicado por B. Krishna y K. K. Srivastava (27), y para el tetracloruro de carbono resulta satisfactorio el valor $\beta = 0,86$.

Los valores de los momentos dipolares calculados por este método, son dados a continuación:

Disolución en benceno a 25° C.

o — cresol	$\mu = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}} = 0,828 \cdot \sqrt{3,091039} = 1,45 \text{ D.}$
m — cresol	» = 0,828 · $\sqrt{3,45512} = 1,54 \text{ D.}$
p — cresol	» = 0,828 · $\sqrt{3,65373} = 1,58 \text{ D.}$

Disolución en tetracloruro de carbono a 25° C.

o — cresol	$\mu = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}} = 0,86 \sqrt{2,64482} = 1,40 \text{ D.}$
m — cresol	» 0,86 $\sqrt{3,24908} = 1,55 \text{ D.}$
p — cresol	» 0,86 $\sqrt{3,34565} = 1,57 \text{ D.}$

PRINCIPIOS PARA LA INTERPRETACION DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR MEDIANTE LOS MOMENTOS DIPOLARES

En el caso de las estructuras moleculares de los derivados disustituídos del benceno, representados por la fórmula C_6H_4xy , aceptando que los momentos dipolares de los enlaces C — x y C — y tuvieran respectivamente direcciones diametrales sobre el núcleo bencénico, entonces el momento μ de la molécula disustituída, se obtendría componiendo geoméricamente los momentos μ_x y μ_y de los dos grupos monosustituídos C_6H_5x , C_6H_5y . O sea

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + 2 \mu_x \mu_y \cos \theta \quad (54)$$

siendo θ el ángulo que forman entre sí los dos momentos funcionales. Al mismo tiempo, esta fórmula permitiría distinguir los isómeros disustituídos en el anillo del benceno, si se atribuye a la estructura de éste, la de un exágono regular con todos los enlaces de grupo en dirección radial.

CUADRO II

Derivados	Angulos	$(\mu_x, \mu_y \text{ con el mismo signo})$	$(\mu_x, \mu_y \text{ con signos opuestos})$
orto	$\theta = 60^\circ$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_x \mu_y$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 - \mu_x \mu_y$
meta	$\theta = 120^\circ$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 - \mu_x \mu_y$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_x \mu_y$
para	$\theta = 180^\circ$	$\mu = \mu_x - \mu_y$	$\mu = \mu_x + \mu_y$

Se ha establecido un convenio de signos, respecto a los sustituyentes, tomando para el momento de cada grupo, el mismo signo que posea la carga polar exterior al núcleo bencénico. De aquí, se deduce, que cuando los valores experimentales del

momento dipolar de la molécula d'sustituída, crecen siguiendo el orden de los derivados *orto*, *meta* y *para*, ello indicará que los dos momentos componentes tendrán signos opuestos.

Por otra parte, se suele representar el vector del momento funcional mediante una flecha, cuyo sentido coincidirá con la tendencia del desplazamiento electrónico hacia un átomo o un grupo dentro de la molécula. Debiéndose a Sidgwick (28) el símbolo \rightarrow en el que la flecha va dirigida desde la carga positiva a la negativa del dipolo eléctrico.

Las fórmulas (54) y del cuadro II se refieren a la composición vectorial de momentos de grupo de los derivados disustituídos en el anillo bencénico, en el supuesto de que estos momentos tengan direcciones radiales. Pero, si las direcciones de los vectores momentos de grupo, no fueran radiales, las fórmulas anteriores no podrían aplicarse directamente, siendo necesario para emplearlas el conocimiento previo de los ángulos que forma el momento de cada sustituyente con su radio respectivo.

En el caso particular, de que un solo grupo funcional posea rotación libre (como sucede con el fenol y los cresoles), habrá de calcularse el promedio cuadrático de la resultante de todas las direcciones posibles del momento de ese grupo funcional.

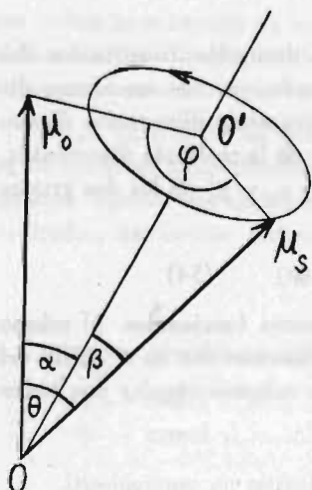


Fig. 9

Para el cálculo de ese promedio cuadrático del momento de grupo que gira alrededor del radio correspondiente del exágono del benceno; de acuerdo con la fig. 9, representemos por μ_s el momento de grupo que no tiene dirección radial, por μ_o el momento de grupo radial, siendo α el ángulo que forman entre sí los dos radios del anillo correspondientes a los grupos funcionales, β , el ángulo que forma el momento μ_s con su radio, θ el ángulo variable que forman los dos momentos de grupo componentes y φ el ángulo rectilíneo del diedro formado por los planos $\mu_o OO'$ y $\mu_s OO'$

Aplicando la conocida fórmula de trigonometría esférica:

$$\cos \theta = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \varphi$$

El promedio cuadrático de los valores de $\cos \theta$ para un giro completo de μ_s alrededor del eje OO' vendrá dado por:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \theta d\theta}{2\pi} = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi}{2\pi}$$

que al anularse $\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi$, resulta

$$\overline{\cos \theta} = \cos \alpha \cos \beta$$

Sustituyendo este valor en la fórmula (54) queda para el momento total, la ecuación: $\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos \alpha \cos \beta$ (55)

Aquí, se observará que puede obtenerse el mismo resultado tomando la media aritmética de las dos posiciones extremas en las que puede situarse el vector μ_s en el plano del anillo bencénico, cuyo valor medio vendrá dado por:

$$\begin{aligned} \overline{\mu^2} &= \frac{\mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos (\alpha - \beta) + \mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos (\alpha + \beta)}{2} = \\ &= \mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos \alpha \cos \beta \end{aligned}$$

Para el derivado *orto*, el ángulo α valdrá 60° , transformándose la ecuación (55) en $\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 + \mu_0 \mu_s \cos \beta$ (56)

En el derivado *meta* la fórmula (55) se reducirá para $\alpha = 120^\circ$ a

$$\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 - \mu_0 \mu_s \cos \beta$$

y en el compuesto *para* al valor $\alpha = 180^\circ$ la fórmula (55) se reduce a

$$\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 - 2 \mu_0 \mu_s \cos \beta$$

Resultando todas estas fórmulas cuando los momentos de los dos sustituyentes tienen el mismo signo. Si los dos momentos sustituyentes tuvieran signos opuestos, los términos lineales cambiarían de signo.

El procedimiento para la interpretación de la estructura química de las moléculas, partiendo de los valores de sus momentos dipolares, está fundado en la hipótesis admitida en la actualidad, de que se puede descomponer el momento resultante en momentos de grupo o de enlace, cuyos valores tengan comprobación experimental. Así, el momento dipolar resultante de una molécula vendría dado por la suma vectorial de los momentos de sus enlaces elementales, y por otra parte, del conocimiento de los momentos de los enlaces elementales y del momento resultante de la molécula, será posible la localización de los momentos de enlace, y por consiguiente, hallar los momentos de los grupos polares de la molécula.

Sin embargo, estos principios interpretativos generales quedan afectados por otros efectos secundarios que explicamos a continuación.

EFEECTO INDUCTIVO

En las moléculas orgánicas, este efecto es debido a la presencia de una carga σ en el carbono del enlace C — x, cuya magnitud se determina por la componente iónica del momento de enlace. La carga citada, polarizará los enlaces C — C del radical partiendo del enlace C — x, los cuales a su vez, inducirán en las proximidades pequeños momentos siguiendo los enlaces contiguos. El fenómeno fue estudiado por Lewis y Lucas (29), quedando caracterizado por el desplazamiento de la densidad de carga eléctrica a través de la cadena de los carbonos, lo que se traduce en una polarización permanente de los enlaces, con la aparición de pequeñas

cargas inducidas sobre los átomos que los forman, las cuales se extinguirán rápidamente en las posiciones alejadas del enlace perturbador.

Smith, Ree, Magee y Eyring (30) han propuesto ecuaciones para el cálculo de este efecto, siguiendo un tratamiento clásico, en el que parten de la carga del carbono en que enlaza el sustituido, de la variación de la carga efectiva del átomo de carbono consecutiva a la sustitución, de la polarizabilidad de los enlaces, de la distancia interatómica del enlace perturbatriz, y junto con un coeficiente geométrico dependiente de la orientación del enlace polar con respecto al enlace sometido al efecto inductivo.

El empleo de estas ecuaciones resulta muy complicado, debido a las diversas hipótesis que son necesarias para la localización de las cargas, no conduciendo a resultados satisfactorios para moléculas complejas.

Por otra parte, Frank (31) ha propuesto fórmulas que permiten el cálculo de los momentos inducidos, creados por el efecto del campo electrostático debido a un enlace polar. Estas fórmulas han sido modificadas por Narasimhan (32) en lo relativo al volumen efectivo del grupo polarizado. Finalmente, Lumbroso (33) ha calculado varios momentos inducidos pertenecientes a grupos aromáticos y alifáticos, admitiendo hipótesis juiciosas al aplicar las fórmulas de Frank y de Narasimhan.

EFECTO MESOMERO

Para las moléculas aromáticas, definiremos el momento mesómero, como el momento debido a la resonancia producida por la interacción o conjugación electrónica del sustituyente o sustituyentes sobre el anillo bencénico.

La teoría de la resonancia se funda en la circunstancia observable en química, que el estado real de una molécula mesómera corresponde a una estructura híbrida de otras estructuras electrónicas básicas en "resonancia", que también representan a la misma molécula. Estas estructuras básicas se expresan por fórmulas clásicas de la química que deben cumplir determinadas condiciones:

1.ª—Las posiciones relativas de los núcleos atómicos deberán ser las mismas, o muy poco diferentes, para todas las estructuras básicas.

2.ª—El número de electrones sin aparear habrá de ser el mismo en todas las estructuras resonantes.

3.ª—Las energías potenciales de las diversas estructuras electrónicas, habrán de presentar valores muy próximos entre sí.

Cuando se satisfacen las dos primeras condiciones, sin serlo la tercera, podrá haber resonancia; pero su efecto será despreciable, pudiendo representarse el estado real de la molécula por la estructura más estable.

Como consecuencia de la resonancia, la energía de la molécula disminuirá, alcanzando un valor inferior al de cualquiera de las estructuras híbridas básicas (estructuras mesómeras), adquiriendo entonces la estabilidad máxima. De aquí, que

podrá deducirse la energía de resonancia hallando la diferencia entre las energías de la molécula en su estado real y la calculada a partir de la mesómera más estable.

En algunos casos, será posible calcular la energía de resonancia con la función de ondas, siempre que se pueda recurrir a métodos simples que den una solución aproximada. Un método conveniente de aproximación para resolver la ecuación de ondas, está basado en el supuesto de que la función ψ pueda escribirse como una combinación lineal de funciones conocidas:

$$\psi = K_1 \Phi_1 + K_2 \Phi_2 + \dots + K_n \Phi_n$$

donde $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ son las funciones conocidas y K_1, K_2, \dots, K_n los coeficientes. Los valores de estos coeficientes habrán de determinarse de tal manera, que contribuyan a definir la función ψ con la mayor aproximación posible para la solución de la ecuación de Schrödinger con el grupo de funciones Φ_n

La solidez de la aproximación teórica, dependerá del acierto con que sean elegidas las funciones Φ representativas originales, y también de su número. Cuando se emplea este método de aproximación y se puede encontrar que las funciones $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ puedan relacionarse de alguna manera con las estructuras mesómeras de la molécula, entonces el cálculo cuantista aproximado de la resonancia podrá realizarse. Sin embargo, generalmente para llevar a cabo esta clase de cálculos se utilizan datos termoquímicos experimentales, como son los calores de combustión, de hidrogenación y las energías de enlace.

Otro efecto atribuido a la resonancia, es el acortamiento de los enlaces, resultando un efecto resonante máximo cuando las uniones entre átomos que llevan enlaces dobles o con carácter parcialmente doble están situadas todas en el mismo plano. Así, la presencia de un grupo con efecto mesómero positivo sustituido en el núcleo bencénico determina un aumento de la densidad electrónica en las posiciones orto y para, debido a la resonancia, como sucede con los fenoles, donde el efecto mesómero positivo del oxígeno conjugado al fenilo facilita la separación del protón, representable por la forma siguiente (fig. 10).

Como consecuencia, la estabilidad del anión fenolato con relación a la molécula neutra de fenol será mayor que la de un ión alcoholato con respecto al alcohol correspondiente.

De aquí que los fenoles sean francamente ácidos.

Un caso particular del efecto mesómero es la "hiperconjugación", para cuya explicación hemos de tener en cuenta que hasta aquí, el efecto mesómero lo hemos considerado como una deslocalización de los electro-

nes π , debido principalmente a que los orbitales atómicos que intervienen en los enlaces no están orientados en las direcciones de éstos, como sucede cuando se trata de los enlaces σ , que son aceptados como invariables formando el esqueleto de la molécula. Pero sin embargo, la realidad confirma para determinadas moléculas que los electrones σ también pueden participar en esa deslocalización, produciéndose entonces el fenómeno de la hiperconjugación.

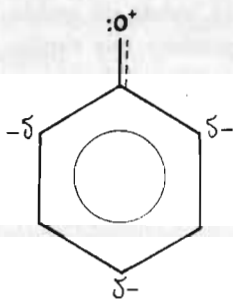
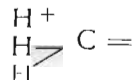


Fig 10

Por ejemplo, tendremos que el grupo metilo CH_3 , tanto en el propileno como en el tolueno, da lugar a una polaridad débil (0,35 D), lo que explica el comportamiento del grupo CH_3 como donante de electrones, es decir, que además de la estructura clásica del grupo, estarán las formas mesómeras del tipo.



De acuerdo con la hiperconjugación, en la estructura del tolueno, intervendrán además de la forma clásica de la molécula, las formas mesómeras siguientes:

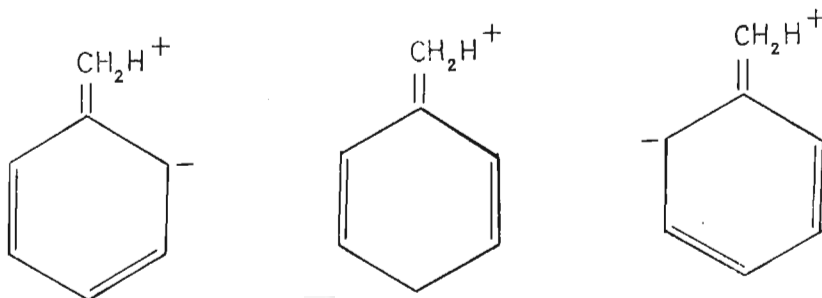


Fig. 11

Donde la participación de estas formas mesómeras permite interpretar el débil momento dipolar (0,35 D) de esta molécula, constituyendo el grupo CH_3 el extremo positivo del dipolo, representado por un vector radial con sentido hacia el núcleo bencénico.

Una de las condiciones esenciales de la mesomería radica en que la estructura electrónica conjugada sea coplanar, y aunque la completa destrucción de la planaridad de la molécula lleva consigo la inhibición de la resonancia, existe sin embargo, cierta flexibilidad en los sistemas mesómeros cuando se produce una torsión progresiva en el enlace de un sustituyente con el carbono de un vértice del exágono bencénico, desviándose por ello del plano del mismo, sin que signifique una variación continua de la energía de conjugación del sustituyente con el núcleo bencénico. Esta energía, tendría un valor máximo para una torsión nula, o sea, en estado coplanar, y un valor mínimo para una torsión de 90° . Lo cual ha sido comprobado mediante la espectrografía en el ultravioleta por Klebens y Platt (34).

No obstante, se admite que una separación moderada del enlace con el sustituyente con respecto al plano del benceno, del orden de 15° a 20° , sólo afectará ligeramente a la conjugación mesómera, aunque su energía disminuirá rápidamente al rebasar estos valores del ángulo de torsión. También habrá de tenerse presente, que para aquellas moléculas que posean dipolos móviles efectuando rotaciones restringidas alrededor de ejes radiales del anillo bencénico, bajo la acción de un campo electrostático molecular, o también por acción térmica, todas las configuraciones electrónicas debidas a esa rotación, no tendrán el mismo coeficiente de probabilidad cuando el ángulo de torsión alcance los 20° .

En vista de las grandes dificultades que presenta el cálculo de los momentos mesómeros por el método aproximado de la función de ondas, para los hidrocarburos con sustituyentes polares, Sutton (35) fue el primero en proponer un método para determinar el valor del momento mesómero experimental μ_M , hallando la diferencia vectorial entre los momentos de los derivados aromático y alifático, afectados de sus signos correspondientes: $\mu_M = \mu(\text{arom}) - \mu(\text{alif})$.

Groves y Sugden (36) adoptan otro método, que consiste en calcular el momento de enlace C — x partiendo de una molécula alifática que contenga este enlace polar, después de hacer las correcciones debidas a los momentos inducidos por él sobre el grupo alcohilo adyacente. Estudiando a continuación ese momento principal en el derivado aromático análogo, indagando también el momento que será necesario agregar el momento principal y a los momentos inducidos en el anillo del benceno, para obtener el momento experimental de la molécula. Aunque este método, sea teóricamente más satisfactorio que el de Sutton, en cambio, resulta en la práctica más incierto, debido a las grandes dificultades que presenta el cálculo de los valores de los momentos inducidos por el dipolo del grupo vecino.

Audsley y Gross (37) proponen además, en el cálculo del momento mesómero, la corrección del efecto de disolvente cuando los momentos dipolares sean determinados experimentalmente en disoluciones líquidas.

En conexión con el efecto mesómero, Lumbroso (38) define el momento π como la suma de los momentos mesómero e inducido, producidos por los efectos mesómero e inductivo del sustituyente sobre el radical conjugado adyacente:

$$\mu_\pi = \mu_M + \mu_I$$

haciendo notar, que este momento π es el que calcula Sutton como momento mesómero.

Para el cálculo del momento π de una molécula aromática, sería necesario, de acuerdo con la definición dada, el conocimiento previo de los momentos mesómero e inducido, para lo cual considera como términos de comparación dos moléculas hipotéticas: una de ellas careciendo de los efectos mesómero e inductivo, y la otra con sólo el efecto inductivo. Lumbroso de acuerdo con Sutton (39) toman los derivados apropiados del radical butilo terciario, como moléculas modelo que carecen de ambos efectos mesómero e inductivo, y los derivados apropiados mesitílicos como moléculas hipotéticas en las que sólo subsiste el efecto inductivo.

De aquí resulta, según la hipótesis de Lumbroso, que la diferencia vectorial entre los grupos fenilo-x y mesitilo-x dará el valor de los momentos mesómeros. Mientras, que la diferencia vectorial entre los grupos mesitilo-x y t. butilo-x dará el valor de los momentos inducidos. Finalmente, la diferencia vectorial entre los grupos fenilo-x y t. butilo-x dará directamente el valor de los momentos π .

EFEECTO ORTO

Cuando dos sustituyentes del anillo bencénico están situados en posición *orto*, estos compuestos aromáticos orto-sustituídos presentan propiedades especiales que no poseen los correspondientes isómeros *meta* y *para*.

Una influencia muy señalada de este efecto por lo que se refiere a la reactividad, se produce si se sitúan grupos alquílicos voluminosos en posición orto con respecto al grupo fenilo, (p. e. el 2.6-di-isoamilfenol) da lugar a que la solubilidad en los álcalis de estos compuestos sea muy pequeña, mientras que la solubilidad del fenol es normal en ellos. Como también, la conocida reacción coloreada de estos fenoles con el cloruro férrico, puede llegar a desaparecer (40).

Otra propiedad interesante de este efecto, es que tanto la acidez como la basicidad sean más influenciadas por los sustituyentes en la posición orto que en las posiciones meta y para. Y aunque la explicación geométrica, de que la proximidad del sustituyente facilita la ionización del carboxilo, no debe considerarse como la única causa de este efecto anómalo, pues actuará también el efecto del campo electrostático entre los átomos colocados espacialmente próximos, aunque carezcan de unión directa, que puede llegar a producir en determinados casos la inhibición estérica de la resonancia.

VALORES MEDIOS DE LOS MOMENTOS DIPOLARES DE LOS CRESOLES

En el siguiente cuadro III, se resumen los valores de los momentos dipolares de los tres isómeros del cresol, que hemos determinado siguiendo cuatro métodos de cálculo diferentes, y a su vez, empleando los disolventes distintos: el benceno y el tetracloruro de carbono.

Quedan de manifiesto en dicho cuadro, las ligeras diferencias entre los resultados hallados al aplicar los citados métodos teóricos de cálculo, utilizando en ellos los mismos valores experimentales que fueron obtenidos y medidos con nuestros aparatos. Lo cual significa la gran concordancia entre los distintos criterios teóricos de los métodos propuestos por los autores. Por este motivo, creemos conveniente adoptar como valor medio de los momentos dipolares, la media aritmética de los valores experimentales, que fueron hallados con los cuatro métodos diferentes empleados para la realización de este trabajo, no cabiendo mencionar por estos cambios de método lo referente a los errores accidentales.

CUADRO III

orto-cresol

Método seguido	Disolvente, benceno Momentos dipolares	Disolvente, tetracloruro de carbono Momentos dipolares
Extrapolación gráfica	$\mu = 1,42$ D	$\mu = 1,41$ D
Hedestrand	" = 1,40 "	" = 1,38 "
Halverstadt y Kumler	" = 1,41 "	" = 1,37 "
Higasi	" = 1,45 "	" = 1,40 "
Valores medios	$\mu = 1,42$ D	$\mu = 1,39$ D

meta-cresol

Método seguido	Disolvente, benceno Momentos dipolares	Disolvente, tetracloruro de carbono Momentos dipolares
Extrapolación gráfica	$\mu = 1,55$ D	$\mu = 1,55$ D
Hedestrand	" = 1,52 "	" = 1,55 "
Halverstadt y Kumler	" = 1,53 "	" = 1,54 "
Higasi	" = 1,54 "	" = 1,55 "
Valores medios	$\mu = 1,53_5$ D	$\mu = 1,54_7$ D

para-cresol

Método seguido	Disolvente, benceno Momentos dipolares	Disolvente, tetracloruro de carbono Momentos dipolares
Extrapolación gráfica	$\mu = 1,57$ D	$\mu = 1,57$ D
Hedestrand	" = 1,56 "	" = 1,57 "
Halverstadt y Kumler	" = 1,56 "	" = 1,56 "
Higasi	" = 1,58 "	" = 1,57 "
Valores medios	$\mu = 1,56_7$ D	$\mu = 1,56_7$ D

VALORES MEDIOS DE LOS ANGULOS β QUE FORMA EL MOMENTO DIPO-
LAR DEL GRUPO FENILO CON EL RADIO RESPECTIVO DEL ANILLO
BENCENICO

Los ángulos β que forma el momento dipolar del grupo fenilo en su rotación libre con el radio del anillo bencénico en las posiciones orto, meta y para, cuando los vectores de los momentos de los dos sustituyentes son de signos opuestos, vendrán dados por las ecuaciones siguientes que se calculan con la fórmula (56).

$$\text{Posición orto} \quad \cos \beta = \frac{(\mu_0^2 + \mu_s^2) - \mu^2}{\mu_0 \mu_s}$$

$$\text{Posición meta} \quad \cos \beta = \frac{\mu^2 - (\mu_0^2 + \mu_s^2)}{\mu_0 \mu_s}$$

$$\text{Posición para} \quad \cos \beta = \frac{\mu^2 - (\mu_0^2 + \mu_s^2)}{2 \mu_0 \mu_s}$$

CUADRO IV

Disolventes	orto-cresol Angulos	meta-cresol Angulos	para-cresol Angulos
Benceno	$\beta = 38^\circ$	$\beta = 98^\circ$	$\beta = 89^\circ$
Tetracloruro de carbono	$\beta = 20^\circ$	$\beta = 94^\circ$	$\beta = 89^\circ$

Para el cálculo de estos ángulos, se han tomado los siguientes valores para los momentos dipolares de los dos sustituyentes:

$$\mu' (\text{fenol}) = 1,52 \text{ D(41)} \quad \text{y} \quad \mu' (\text{tolueno}) = 0,35 \text{ D(42)}$$

CALCULO DEL MOMENTO MESOMERO DEL GRUPO FENILO

Las diferencias sistemáticas, que existen entre los momentos dipolares de los compuestos aromáticos sustituidos y los correspondientes compuestos alifáticos, fueron dadas a conocer por vez primera por SUTTON (43) en 1931, interpretando el autor estos valores, como debidos a una interacción del sustituyente sobre el resto del grupo aromático, denominándola "momento mesómero". Posteriormente, LUMBROSO (44) consideró conveniente llamar "momento π " a este momento hallado por SUTTON.

Comenzaremos aquí, comparando los momentos dipolares del fenol y del butanol terciario, utilizando valores recalculados recogidos en la literatura.

FENOL

μ (fenol) = 1,52 D, $\mu(\text{OH}) = 1,40$ D (45), ángulos que forman los momentos del fenol y del grupo (OH) con el eje 1,4 del anillo bencénico: 92° y 104° respectivamente (46).

BUTANOL TERCIARIO

μ (butanol.t) = 1,66 D (47), $\mu(\text{OH}) = 1,40$ D, ángulos que forman los momentos del butanol terciario y del grupo (OH) con el eje del enlace (CO) de la molécula del butanol terciario: 61° y 106° respectivamente (48).

Teniendo en cuenta, que tanto el momento del fenol como el del butanol terciario, considerados como momentos de grupo, tienen ambos signo negativo; de acuerdo con la definición de SUTTON, la diferencia numérica Δ de los módulos de los dos momentos aromático y alifático, valdrá: $\Delta = 0,14$ D.

El vector diferencia lo define SUTTON como momento mesómero, y LUMBROSO como momento π , pero dada la circunstancia de que para este tipo de moléculas el momento inducido es nulo o muy próximo a cero (49), el valor del momento π coincidirá con el valor del momento mesómero.

El vector diferencia entre los momentos aromático y alifático, dará el valor del momento mesómero μ_M , calculado con la fórmula:

$$\mu_M^2 = 1,52^2 + 1,66^2 - 2(1,52 \times 1,66) \cos 31^\circ = 0,74\text{D}$$

de donde

$$\mu_M = 0,86 \text{ D.}$$

En la figura 12 se representan las distribuciones vectoriales de los momentos de grupo en las moléculas del fenol y del butanol terciario, con cuyos datos se podrán calcular los momentos de los grupos (fenilo-O) y (t. butilo-O).

$$\mu^2(\text{fenilo-O}) = 1,52^2 + 1,4^2 - 2(1,52 \times 1,4) \cos 12^\circ = 0,108$$

$$\mu(\text{fenilo-O}) = 0,33 \text{ D.}$$

$$\mu^2(\text{t. butilo-O}) = 1,66^2 + 1,4^2 - 2(1,66 \times 1,4) \cos 45^\circ = 1,43$$

$$\mu(\text{t. butilo-O}) = 1,19_6 \text{ D}$$

Al comparar los momentos calculados de los grupos (fenilo-O) y (t. butilo-O), habrá de admitirse que el estado de hibridación del átomo de carbono sustituido será diferente en cada uno de los grupos: Sp^2 en el grupo (fenilo-O) y Sp^3 en el grupo (t. butilo-O), lo que da lugar a valores diferentes de su electronegatividad.

Por otra parte, como los vectores representativos de ambos grupos van dirigidos hacia una carga exterior negativa, de acuerdo con el convenio de signos, los dos serán negativos. Resultando también, que por llevar muy aproximadamente la misma dirección, su diferencia numérica se confundiría con el valor del vector diferencia, que resulta ser:

$$1,96_6 - 0,33 = 0,86_6 \text{ D}$$

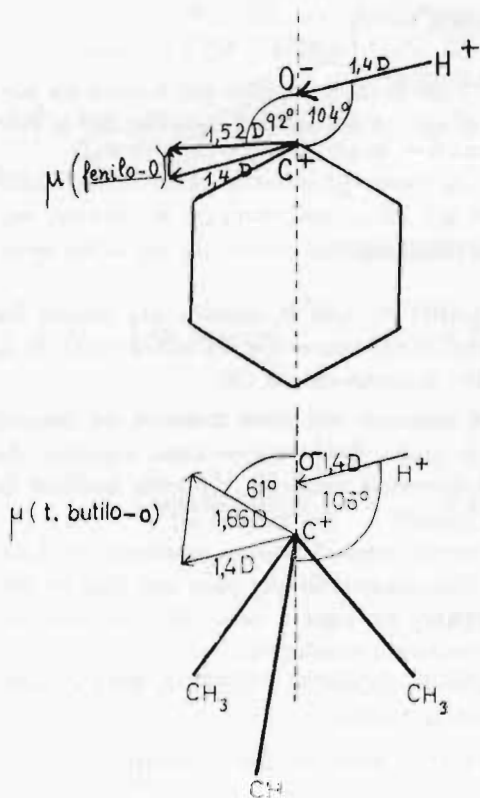


Fig. 12

CALCULO DE LOS MOMENTOS MESOMEROS APARENTES DE LOS CRESOLES

La influencia que ejerce el grupo metilo CH_3 en los cresoles con respecto al fenol es muy pequeña, como puede observarse comparando los momentos dipolares de los derivados *meta* y *para* con el momento del fenol; considerando como un caso especial el derivado *orto* que sufrirá el efecto del mismo nombre. Estos pequeños efectos mesómeros, podrán calcularse hallando los momentos mesómeros aparentes de los cresoles, en los que el grupo *fenilo* es afectado por el grupo *metilo* en los tres isómeros del cresol.

De acuerdo con la definición de SUTTON, la diferencia vectorial entre los momentos aromático y alifático dará el momento mesómero. Para calcularlos, tomaremos aquí los valores de los momentos dipolares y de los ángulos β del grupo fenilo en los tres cresoles disueltos en benceno, considerando este disolvente como patrón.

orto-cresol

$$\mu_M^2 = 1,42^2 + 1,66^2 - 2(1,42 \times 1,66) (-\cos 23^\circ) = -0,432$$

$$\mu_M = -0,65_7 \text{ D}$$

concordante con el valor hallado antes para el momento mesómero.

Estos resultados ponen en evidencia, que para explicar los valores de los momentos de los derivados sustituidos de la serie aromática, será necesario tener en cuenta, el efecto de la conjugación del heteroátomo del sustituyente con el sistema insaturado de electrones π . Que en el caso de sustituyentes con polaridad exterior negativa, el efecto será repulsivo, creando la conjugación un momento secundario de sentido inverso al del momento principal, debido éste exclusivamente al estado de hibridación de los electrones σ , que necesariamente produce la disminución del momento calculado de grupo, cuando se pasa de un grupo alifático a uno aromático, como acabamos de ver con los grupos (t. butilo-O) y (fenilo-O).

meta-cresol

$$\mu_M^2 = 1,53_5^2 + 1,66^2 - 2(1,53_5 \times 1,66) \cos 37^\circ = 1,0418$$

$$\mu_M = 1,02 \text{ D}$$

para-cresol

$$\mu_M^2 = 1,56_7^2 + 1,66^2 - 2(1,56_7 \times 1,66) \cos 28^\circ = 0,6177$$

$$\mu_M = 0,78 \text{ D}$$

MESOMERISMO Y ACIDEZ DE LOS CRESOLES

El hecho de que el fenol presente una acidez muy superior a la de un alcohol alifático, sólo podrá explicarse por la mesomería. Así, mientras que los alcoholes pueden representarse con fórmulas estructurales sencillas, en cambio los fenoles como sustancias mesómeras deben su estabilidad a los estados quinoideos siguientes:

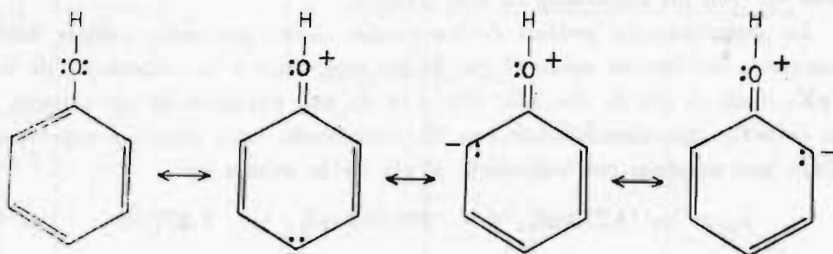


Fig. 13

El carácter básico del oxígeno es reducido por la resonancia a tal extremo que el compuesto adquiere las propiedades de un ácido débil, comportándose el fenol como donante de un protón, restaurando las dos parejas solitarias de electrones sobre el oxígeno. Observándose en los esquemas mesómeros, que el grupo OH del fenol actuará por resonancia preferentemente en las posiciones orto y para.

La mesomería favorece entonces, más a la forma iónica que a la molécula neutra, al realizarse la transferencia de una carga negativa desde el átomo del oxígeno sobre un átomo de carbono menos electronegativo, con una disminución de la energía de la estructura, y por consiguiente, con el aumento de su estabilidad.

La introducción de un grupo metilo CH_3 , donador de electrones, en la molécula del fenol, hará que disminuya la acidez de éste. Explicándose esta disminución, por

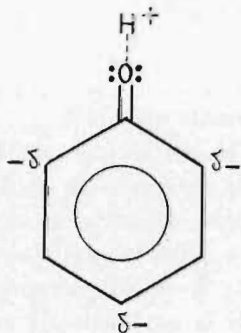


Fig. 14

el debilitamiento del electrón libre del grupo fenilo, al ser compensada la carga electrónica por las donadas por el grupo CH₃, que por hiperconjugación constituye el polo positivo del dipolo de grupo (50).

En el cuadro siguiente, figuran las constantes de ionización:

$pK_a = -\log K_a = \frac{\Delta G}{2,3 RT}$ y los momentos mesómeros del fenol y de los cresoles.

CUADRO V

Fenol	$pK_a = 9,95$	$\mu_M = 0,86$	D
orto-cresol	" = 10,28	" = -0,67	D
meta-cresol	" = 10,08	" = 1,02	D
para-cresol	" = 10,19	" = 0,78	D

Los valores pK_a fueron tomados de la literatura (51) y los momentos mesómeros μ_M son los calculados en este trabajo.

La representación gráfica de los puntos dados por estos valores, tomando los momentos mesómeros sobre el eje de las ordenadas y las constantes de ionización pK_a sobre el eje de abscisas, (fig. 15) da una parábola de eje vertical, cuyo vértice coincide aproximadamente con el punto *meta*, cuya ecuación representativa calculada por nosotros con referencia al eje de la misma es:

$$\mu_M = -14,218(pK_a)^2 - 286,037(pK_a) - 1,437,58$$

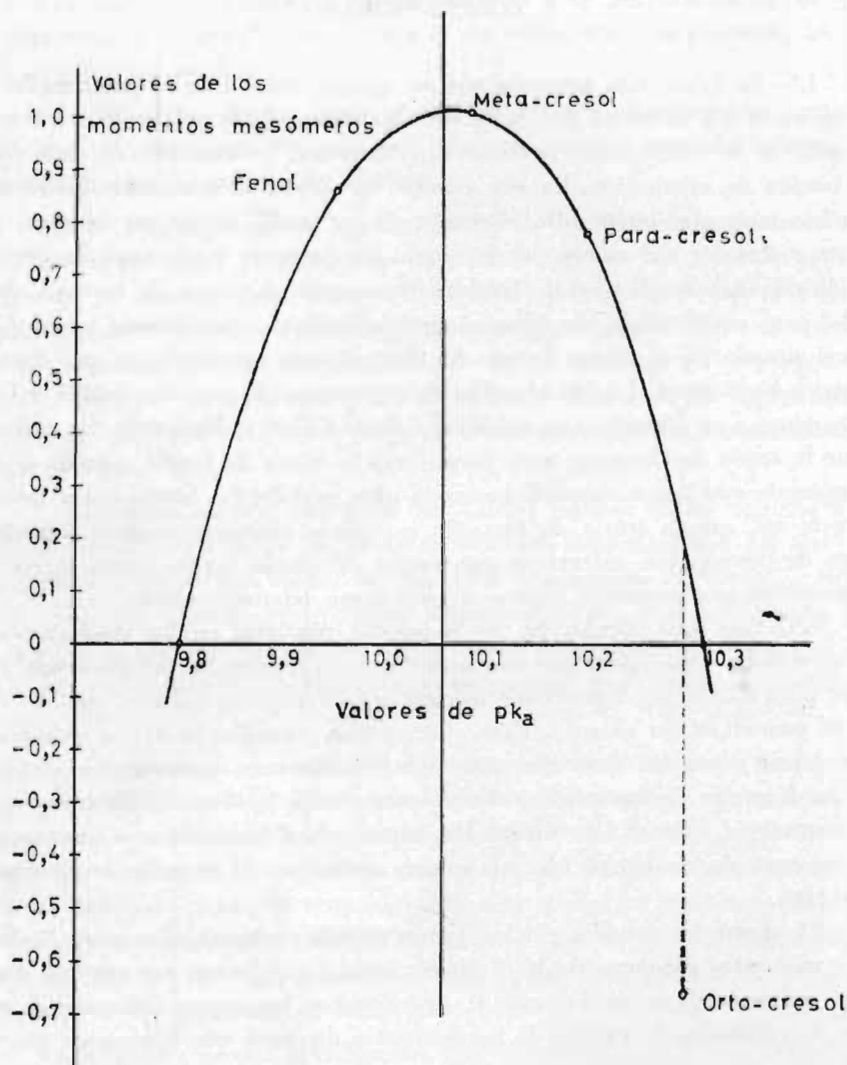


Fig. 15

Pudiendo observarse en la figura 15 que el punto orto se separa de la parábola, lo cual era de esperar debido al efecto del mismo nombre, que no se ha tenido en cuenta en el cálculo de dicho momento mesómero. El efecto orto, produce la inhibición estérica de la resonancia, que da lugar a un momento mesómero nulo o muy próximo a cero, (0,2 D) lo que coincidiría con el punto de corte de la rama derecha de la parábola (donde se encuentran los puntos representativos de los cresoles), con el eje de abscisas. Lo cual, estaría de acuerdo con la parábola calculada, y entonces, de cumplirse esta hipótesis, el valor $-0,65, D$ sería el momento mesómero aparente debido al efecto orto.

CONCLUSIONES

1.^a—Se inicia esta memoria con un estudio teórico de la polarización dieléctrica, en el que se tratan detalladamente los efectos de la polarización molecular, partiendo de la clasificación en dos tipos generales: polarización de distorsión y polarización de orientación. En este estudio, se emplea la estadística clásica sobre el modelo molecular estático de MOSSOTTI en un medio dieléctrico isótropo, para encontrar el valor del campo local interno de LORENTZ y de aquí, la conocida fórmula de CLAUSIUS-MOSSOTTI. También, se expone el campo de reacción de un dipolo, para cuyo cálculo se utiliza el modelo de BELL, que consiste en un dipolo puntual situado en el centro de una cavidad esférica practicada en una sustancia dieléctrica homogénea. La introducción de este campo de reacción debido a ONSAGER, conduce a su fórmula, que modifica a la de CLAUSIUS-MOSSOTTI. Sin embargo, aunque la teoría de ONSAGER trata de mejorar la teoría de DEBYE, aquélla adolece de una teoría estadística rigurosa, necesaria para explicar las interacciones intensas. Tanto es así, que la teoría de ONSAGER no puede emplearse cuando intervienen efectos de conjugación orientados con radios de acción cortos, como sucede con las sustancias que presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares.

2.^a—Para los cálculos de los momentos dipolares en las disoluciones, se hace un estudio de las polarizaciones molares, de la disolución, del disolvente y del soluto, para hallar las expresiones teóricas a una dilución infinita que sea comparable con el estado gaseoso. Para ello, se han considerado varios métodos de extrapolación tomados de la literatura, que consideramos convenientes, deduciéndose las fórmulas de los métodos de la extrapolación gráfica, de HEDESTRAND, de HALVERSTADT y KUMLER, de COHEN-HENRIQUEZ, de GUGGENHEIM y finalmente la reciente ecuación de HIGASI con los valores dados por la fórmula de KRISHNA, y SRIVASTAVA.

3.^a—Entre los métodos citados, hemos elegido cuatro de ellos para el cálculo de los momentos dipolares de los cresoles, puesto que fueron los que nos condujeron a valores más próximos entre sí, desechándose los restantes después de ensayarlos. Los métodos de cálculo de los momentos dipolares que figuran en esta memoria son los siguientes: extrapolación gráfica, HEDESTRAND, HALVERSTADT y KUMLER e HIGASI.

4.^a—Los momentos de los cresoles fueron determinados en disoluciones a la temperatura de 25° C, empleando el benceno y el tetracloruro de carbono como disolventes no polares, con objeto de comparar el efecto del disolvente. El cual se manifiesta con un valor máximo de 0,03 D a favor del benceno en el orto-cresol, 0,01 D a favor del tetracloruro de carbono en el meta-cresol, y un valor nulo en el para-cresol, resultados obtenidos con los valores medios de los cuatro métodos utilizados.

5.^a—Para la determinación de las constantes dieléctricas de los líquidos orgánicos, se empleó el capacímetro electrónico de resonancia descrito en esta memoria, construido por nosotros en el laboratorio de Física de esta Facultad de Ciencias, el cual permite la medida de capacidades con una precisión de 0,05 pF.

Los índices de refracción fueron medidos a la temperatura de 25° C con un refractómetro "Galileo" para la raya D del sodio, con una precisión del orden de la cuarta cifra decimal.

Las densidades de los líquidos orgánicos fueron determinadas también a 25° C, con un picnómetro diseñado por nosotros, pesando con una balanza semi-micro que aprecia la quinta cifra decimal.

6.^a—Se determinaron los valores medios de los momentos dipolares de los tres isómeros del cresol, resultantes de los valores hallados con los cuatro métodos de cálculo ya citados. Tanto con el disolvente benceno como con el disolvente tetracloruro de carbono, se observa el crecimiento progresivo desde el compuesto orto al compuesto para, lo que confirma los signos opuestos de los grupos fenilo y metilo. Estos valores medios, calculados con los resultados de los cuatro métodos, será una aportación inédita a las tablas de momentos dipolares, tan necesitadas de valores precisos.

7.^a—También se han calculado los valores medios de los ángulos β , que forma el momento del grupo fenilo en su rotación libre alrededor del eje 1,4 en cada molécula; para cuyo cálculo se dedujeron previamente las fórmulas del promedio cuadrático para un giro completo alrededor del eje, y el valor medio de las dos posiciones extremas en que se puede situar dicho momento de grupo en el plano del anillo bencénico. Habiéndose encontrado por ambos procedimientos la misma fórmula.

8.^a—En el estudio y cálculo del momento mesómero del grupo fenilo, hemos aceptado las hipótesis de SUTTON y de LUMBROSO, comenzando por el trazado de los esquemas vectoriales de las moléculas del fenol y del butanol terciario. La diferencia vectorial entre los momentos del fenol y del butanol terciario, que da el momento mesómero según SUTTON o el momento π según LUMBROSO; de acuerdo con los esquemas que hemos trazado, hallamos el valor de 0,86 D. Habiéndose obtenido también el valor concordante de 0,86₆ D por la diferencia numérica entre los valores de los momentos de los grupos (fenilo-O) y (t. butilo -O).

9.^a—Para comprobar la influencia que ejerce sobre el grupo fenilo en los cresoles el sustituyente metilo, se calcularon los momentos mesómeros aparentes de los tres isómeros disueltos en benceno, considerado como disolvente patrón.

10.^a—Finalmente, se hace un estudio sobre el mesomerismo y la acidez de los cresoles junto con el fenol, para lo cual se relacionan los momentos mesómeros con las constantes de ionización de ellos, llegando al resultado de que los puntos representativos de los valores μ_M y pK_a se encuentran sobre una parábola de eje paralelo al de los momentos mesómeros, cuyo vértice coincide aproximadamente con el punto dado por las coordenadas del meta-cresol. La desviación de la parábola del punto que representa la posición del orto-cresol, se explica como debida al efecto orto, que debería de producir un momento mesómero nulo o próximo a cero, lo que confirma la ecuación de la parábola en el punto de corte de la rama donde están situados los cresoles con el eje pK_a .

BIBLIOGRAFIA

- 1) H. A. LORENTZ.—“Theory of Electrons”, p. 138-306, Leipzig (1909).
- 2) O. F. MOSSOTTI.—Mem. Soc. Ital. Sc., 14, 49. Modena (1850).
R. CLAUSIUS.—“Die Mechanische Wärmelehre”, Vieweg-Verlag. Brunswick Germany. Vol. II, p. 94 (1879).
- 3) L. LORENZ.—*Ann. Phys.* 11, 70 (1880).
- 4) H. A. LORENTZ.—*Ann. Phys.* 9, 641 (1880).
C. P. SMYTH.—“Dielectric Constants and Molecular Structure”, cap. I. *Chemical Catalog*. New York (1931).
- 5) P. LANGEVIN.—*J. Phys.* 4, 678 (1905). *Ann. Chem. et Phys.* 8, 5, 70 (1905).
J. W. SMITH.—“Electric Dipole Moments”, p. 13. Butterworths. *Scientific Publications*. London (1955).
- 6) P. DEBYE, *Phys. Zeit*, 13, 97 (1912). “Handbuch der Radiologie”. VI (Marx) Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig (1925).
“Polar Molecules”, p. 597-653. *Chemical Catalog*. New York, (1929).
- 7) G. HEDESTRAND.—*Z. Physik. Chem.* B. 2, 428 (1929).
- 8) I. F. HALVERSTAD, W. D., KUMLER.—*J. Am. Chem. Soc.* 64, 2988 (1942).
C. P. SMYTH.—“Dielectric Behavior and Structure” p. 224, Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1955).
- 9) P. COHEN HENRIQUEZ.—Thesis Delft p. 93 (1935).
C. J. F. BOTTCHER.—“Theory of Electric Polarisation” p. 302. Elsevier P. Amsterdam (1952).
- 10) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Farad. Soc.* 45, 714 (1949). *Trans. Farad. Soc.* 47, 573 (1951).
- 11) H. A. LORENTZ.—“Theory of Electrons” p. 306. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig (1909).
H. FROHLICH.—“Theory of Dielectrics” p. 22. Oxford University Press (1950).
- 12) E. DURAND.—“Electrostatique et Magnetostatique” p. 131. Masson, Paris (1953).
- 13) L. ONSAGER.—*J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
J. BARRIOL.—“Les moments Dipolaires”, p. 39, Gauthier-Villards, Paris (1957).
- 14) C. J. F. BOTTCHER.—“Theory of Electric Polarisation”, p. 192, Elsevier, Amsterdam (1952).
- 15) K. HIGASHI.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* Tokyo, 22, 805 (1943).
J. R. PARTINGTON.—“An Advanced Treatise on Physical Chemistry”. Vol. 5, p. 402, Longmans, London (1954).
- 16) B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA.—*J. Chem. Phys.* 27, 835 (1957).
- 17) B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA.—*J. Chem. Phys.* 32, 663 (1960).

- 18) BEILSTEINS, B, 6, 350 (1923).—Erst Ergänz. Syst, 525, 169 (1931).
- 19) Loc. cit. B, 6, 373 (1923) Erst Ergänz. Syst 525, 526 (1931).
- 20) Loc. cit. B, 6, 389 (1923) Erst Ergänz. Syst 527, 197 (1931)
- 21) Loc. cit. B, 6, 181 (1922) Erst Ergänz Syst 463, 95 (1930).
- 22) Loc. cit. B, 6, 64 (1918) Erst Ergänz. Syst. 5, 13 (1928).
- 23) A. T. PIENKOWSKI.—“International Critical Tables”. Vol. I, p. 78, McGraw-Hill, New York (1926).
- 24) P. C. HENRIQUEZ, A. W. RENAND.—*Physica*, 2, 429 (1935).
- 25) F. C. ALEXANDER.—*J. Electronics*, 18, 116 (1945).
A. y D. ESPURZ.—*Rev. Facultad de Ciencias. Oviedo. Vol. VII, 1, 3 (1966).*
- 26) K. HIGASI.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 22, 805 (1943).
- 27) B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA.—*J. Chem. Phys*, 27, 835 (1957).
S. C. SRIVASTAVA, P. CHARANDAS.—*J. Chem. Phys*, 30, 816 (1959).
- 28) N. V. SIDGWICK.—“The Covalent Link in Chemistry”. Cornell University Press, New York (1933).
- 29) E. A. REMICK.—“Electronic Interpretations of Organic Chemistry”, p. 47, John Wiley and Sons, New York (1949).
- 30) R. P. SMITH, T. REE, J. L. MAGEE, H. EYRING.—*J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2263 (1951).
- 31) F. R. FRANK.—*Proc. Roy. Soc.* 152, A, 171 (1935).
- 32) P. T. NARASIMHAN.—*Current. Sci. India*, 21, 181 (1952).
- 33) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 646 (1955).
- 34) H. B. KLEBENS, J. R. PLATT.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1714 (1949).
- 35) L. E. SUTTON.—*Trns. Faraday. Soc.* 30, 789 (1934).
- 36) L. G. GROVES, S. SUGDEN.—*J. Chem. Soc.* 1992 (1937).
- 37) A. AUDSLEY, F. R. GROSS.—*J. Chem. Soc.* 407 (1942).
- 38) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 647 (1955).
- 39) K. B. EVERAD, L. E. SUTTON.—*J. Chem. Soc.* 2821 (1951).
- 40) P. H. HERMANS.—“Introduction to Theoretical Organic Chemistry”, p. 380, Elsevier Publishing, Amsterdam (1954).
- 41) R. L. SHUPP, R. MECKE.—*Z. Elektrochem*, 52, 54 (1948).
- 42) C. W. CUMPER, S. WALKER.—*J. Chem. Soc.* 3640 (1957).
- 43) L. E. SUTTON.—*Proc. Roy. Soc. A.* 133, 668 (1931).
- 44) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 647 (1955).
- 45) C. L. ANGYAL, R. J. W. LE FÉBRE.—*J. Chem. Soc.* 1651 (1952).
- 46) H. LUMBROSO, MME. G. DUMAS.—*Bull. Soc. Chim. France*, 129, 651 (1955).
- 47) A. A. MARYOTT.—*J. Amer. Chem. Soc.* 63, 3079 (1941).
- 48) H. LUMBROSO, MME. G. DUMAS.—*Bull. Soc. Chim. France*, 129, 654 (1955).
- 49) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 643 (1955).
- 50) J. BARRIOL.—“La Constitución des Molécules”, p. 121. Gauthier-Villards, París (1958).
- 51) F. G. BORDWELL, G. D. COOPER.—*J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1058 (1952).
G. R. SPRENGLING, C. W. LEWIS.—*J. Amer. Chem. Soc.* 75, 5709 (1953).



El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Física Teórica y Experimental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. Antonio Espurz Sánchez, y que fue presentada el día 20 de enero de 1967 ante el siguiente Tribunal:

Presidente:

Prof. Dr. José Virgili Vinadé

Vocales:

Prof. Dr. Salvador Velayos Hermida

Prof. Dr. Lucas Rodríguez Pire

Prof. Dr. José Manuel Pertierra Pertierra

Secretario:

Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno

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

ESQUEMA GEOLOGICO DEL CARBONIFERO EN EL NOROESTE DE ESPAÑA

POR

J. A. MARTINEZ ALVAREZ (*) y M. TORRES ALONSO (**)

INTRODUCCION

Las características geológicas del Carbonífero en el noroeste de España, no están concienzudamente estudiadas. Tras un período de casi total abandono, en los últimos años se vienen realizando una serie de estudios, los cuales permiten perfilar las ideas que nos legaron nuestros estudiosos predecesores de hace cincuenta años.

El *Seminario Geológico del Noroeste*, dependiente de la cátedra de Minerología, Petrografía y Estratigrafía de la Escuela de Minas de Oviedo, realizó el pasado año, un esfuerzo de copilación y sistematización en torno a los problemas del Carbonífero del ámbito noroccidental de España. El resultado de esta actividad es el *esquema geológico*, cuya realización y presentación queremos adelantar mediante esta nota.

Este documento cartográfico será dado a conocer en las "Jornadas Minero-Metalúrgicas" que se celebrarán en Gijón, y también en el "Congreso de Estratigrafía y Geología del Carbonífero" que tendrá lugar en Inglaterra.

CARACTERISTICAS DEL ESQUEMA

a) *Generales*.—La planimetría de base es la del mapa de carreteras a escala 1 : 400.000. Como elementos de referencia constan la cuadrícula correspondiente a las hojas del Mapa Topográfico Nacional, a escala 1 : 50.000, y la toponimia fundamental, relacionada con el Carbonífero.

La escala de presentación de la reproducción de este Esquema es la de 1 : 500.000, la cual consideramos que puede ser bien representativa para esta visión sintética del Carbonífero del noroeste.

* Catedrático de la Escuela de Minas de Oviedo.

** Geólogo Asesor de Obras Públicas. Colaborador del «Seminario Geológico del Noroeste».

Como elementos de representación consideramos: 1) los terrenos precarboníferos, representados en blanco; 2) los propiamente carboníferos diferenciados en sus diversos elementos de subdivisión, mediante colores diferentes; y 3) los postcarboníferos. Las características estructurales se recogen mediante símbolos convencionales, en negro.

b) *Específicas geológicas*.—El Esquema de referencia consta de las cuatro partes siguientes: 1) Un mapa esquemático sobre las características del Carbonífero; 2) Una columna estratigráfica de la misma formación; 3) Una serie de cortes geológicos, establecidos a través de las más importantes y representativas cuencas carboníferas; y 4) Una explicación sucinta.

1) La representación planimétrica de las formaciones carboníferas, actualiza la extensión de estos depósitos, teniendo en cuenta las adquisiciones más recientes en este dominio de la investigación geológica. De la misma forma la localización y nomenclatura de las zonas mineras. Los elementos estructurales se destacan ampliamente. Las características del trazado de los cabalgamientos de gran trascendencia, las directrices de los pliegues fundamentales y disposición de las dislocaciones horizontales o verticales, son resaltadas. Estos pormenores permiten obtener una visión —todo lo amplia que hace posible la investigación geológica del momento— referida al estilo manifiestamente cabalgante del conjunto carbonífero con semejanzas apalachoides, en sus más esenciales rasgos. También resulta evidente la importancia de las deformaciones según los meridianos, que acentuaron el carácter arqueado incipiente del dominio de la sedimentación carbonífera, y falsearon buen número de las trazas que se consideraba tenían este carácter primitivo.

2) La columna estratigráfica sintetiza los pormenores litológicos más generales del dominio cantábrico y propiamente asturiano, los cuales —al menos por el momento— ofrecen diferencias interesantes. Se destaca, de forma particular, la nomenclatura litoestratigráfica correspondiente a ambas regiones; también la tectónica, tan estudiada, debatida y, aún, problemática en ciertos de sus aspectos.

3) Los cortes geológicos siguiendo las cuencas más interesantes, destacan —con la claridad que no exime problemas de detalle— los rasgos sustanciales de las nuevas interpretaciones estructurales impuestas por las investigaciones más recientes. El estilo estructural (cabalgante y deformado), ya resaltado en la representación planimétrica, queda aquí más ampliamente matizado. La importancia de los esfuerzos N.S. en la confusa y convergente disposición arqueada de las estructuras y vergencias locales destaca con evidencia. Asimismo el carácter de mayor trascendencia de los esfuerzos hacia el E. o NE y de las estructuras y vergencias con idéntico sentido. Ciertos de los supuestos pormenores relacionados con las estructuras geológicas, fosilizadas por el recubrimiento mesozóico y terciario, se destacan con alguna amplitud, en el ámbito asturiano. Algunos datos respecto a la estructura de las más representativas intercalaciones de carbón se detallan, supuesto el interés informativo que este aspecto tiene y, a sabiendas, de la problemática que sobre este descuidado aspecto se cierne.

4) La explicación sucinta hace referencia a los antecedentes, pormenores estratigráficos de carácter general y correspondientes estructurales. A estos últimos

se les da una mayor amplitud al considerar que bastantes de sus aspectos son originales y pueden influir decisivamente en la interpretación de otros relacionados con el detalle estratigráfico-minero, no abordado.

El móvil primitivo de este trabajo fue el de compaginar las investigaciones que veníamos realizando en Asturias, desde hace años, sobre este tema, con las correspondientes que se verifican en el ámbito cantábrico por otros autores. El que nos determinó publicar esta información, es el de contribuir a difundir esta panorámica del conocimiento del Carbonífero más septentrional de España.

Nuestros compañeros de investigación, alumnos y estudiosos de estos problemas, espero que sabrán encontrar en este trabajo —cuando menos— el acicate para proseguir las investigaciones más concienzudas que este documento nos muestra como claramente necesarias.

* * *

Este trabajo, aun cuando personalizado en la faceta de su presentación es un “trabajo de equipo”. Del equipo que, indudablemente, forman todos los que se dedican a la investigación geológica y, en particular, los colegas nacionales y extranjeros que pusieron a nuestra disposición, con toda gentileza, sus publicaciones. Nuestras más expresivas gracias por su colaboración inapreciable.

LA VENTANA TECTONICA DEL RIO COLOR Y LA PROLONGACION SEPTENTRIONAL DEL MANTO DEL PONGA (CORDILLERA CANTABRICA, ESPAÑA)

POR

M. JULIVERT (*)

ABSTRACT

The region belongs to the Cantabrian Mts., west of the Central Coal Basin (NW Spain). Cambrian and lower Ordovician strata are mostly detrital and show a horizon made up of dolomite and limestone at the Georgian-Acadian boundary (Lancara fm.). After the deposition of lower Ordovician there is a long hiatus and the next terrains deposited are carboniferous limestones and shales. The most outstanding tectonic feature in this area is the Ponga Nappe which to the North forms several imbrications. This nappe was developed on a decollement surface located under the Lancara fm. in a similar way as the appalachian structures of the Valley and Ridge Province or Cumberland Plateau. The Lancara fm. appears as the oldest outcropping material therefore and is almost constantly found all along the overthrust front. The underthrust materials are ordovician or lower carboniferous. The horizontal displacement of the nappe ranges between 20 to 25 km. The time of nappe emplacement is set in the Westphalian. Latter, the nappe and associated structures were folded (upper westphalian-stephalian).

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (JULIVERT 1965) se estudió la estructura en mantos de la región situada al E de la Cuenca Carbonífera Central y se describió la existencia de dos ventanas tectónicas a las que se dieron los nombres de Ventana del Río Color y Ventana del Río Monasterio. Asimismo se puso de manifiesto la relación existente entre estos mantos y un despegue general situado por debajo del nivel calizo y dolomítico del Georgiense-Acadiense. El presente trabajo tiene por objeto analizar detalladamente esta tectónica de despegues y asimismo la evolución hacia el N del Manto del Ponga. Para ello se ha preparado una cartografía de detalle que abarca desde la mitad septentrional del Manto del Ponga hasta el mar, en la región de Ribadesella y Nueva.

(*) Departamento de Geomorfología y Geotectónica, Universidad de Oviedo. Este trabajo se ha beneficiado de la ayuda concedida para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

De esta región existían ya unas cartografías anteriores, en las que se apoya en mayor o menor grado la que se presenta en este trabajo; éstas son las dadas por JULIVERT (1960a) y por J. A. MARTINEZ (1962, 1965) y que aparte de los trabajos antiguos (SCHULZ, 1858; BARROIS, 1882; ADARO & JUNQUERA, 1916; PATAC, 1920; HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, 1928, 1936) que dan muy escasos datos sobre el oriente de Asturias o de algunas referencias paleontológicas (DELEPINE, 1943; VAN GINKEL, 1965) son los únicos existentes sobre esta región. Por el momento no va a insistirse más en el aspecto histórico ya que en un trabajo anterior se publicó una reseña histórica bastante extensa del desarrollo de los estudios geológicos en la Cordillera Cantábrica, desde sus comienzos hasta 1950 (JULIVERT, 1960a, pp. 19-27) y aunque a partir de 1950 se desarrolla un nuevo período de estudios muy activos, y aunque el conocimiento geológico de la Cordillera Cantábrica ha progresado mucho en los últimos años, el carácter de este trabajo no justifica un nuevo planteamiento histórico extenso.

ESTRATIGRAFIA

El estudio estratigráfico se refiere a los materiales paleozoicos; el mesozoico, aunque representado por el Jurásico, en Ribadesella y el Cretáceo en la región de Arriendas-Cangas de Onís y el Terciario, aunque también presente, no han sido objeto de especial atención y han sido simplemente cartografiados, por el interés que tienen desde el punto de vista de la tectónica alpídica.

El Paleozoico está representado por dos unidades separadas por una importante laguna estratigráfica: el Cámbrico y Ordovícico inferior por una parte y el Carbonífero por otra.

CAMBRICO Y ORDOVICICO INFERIOR.

El elemento más destacado de este conjunto lo constituye una potente masa de cuarcitas, en torno a las cuales han existido multitud de discusiones, pero cuya edad Ordovícica puede considerarse en la actualidad como bien establecida. Por debajo de estas cuarcitas aflora una alternancia de pizarras y cuarcitas y por debajo aún, calizas y dolomías. La presencia de estos materiales fue puesta de manifiesto en un trabajo anterior donde se describieron junto con el Ordovícico (JULIVERT, 1960a, pp. 30-39). Posteriormente, nuevas observaciones estratigráficas, la comparación con los cámbricos de la vertiente leonesa, bien conocidos por los trabajos de COMTE (1959) y de LOTZE & SDZUY (1961) y el hallazgo de faunas de trilobites, permitieron establecer mejor la estratigrafía de estos niveles y datarlos como cámbricos (JULIVERT, 1966). No va a insistirse mucho sobre la estratigrafía del Cámbrico ya que está en preparación un trabajo dedicado al mismo. Las faunas encontradas serán objeto también de una publicación por parte del profesor SDZUY.

Los niveles más bajos que afloran corresponden a las dolomías y calizas del Georgiense alto y Acadiense; la tectónica de esta región, determinada por la existencia de un importante despegue por debajo de este nivel, no permite que afloren términos inferiores. La sucesión estratigráfica del Cámbrico y del Ordovícico inferior es de abajo arriba la siguiente:

- 1) Dolomía y caliza gris de grano fino, 15 a 40 m (Georgiense-Acadiense?).
- 2) Caliza detrítica, frecuentemente de grano grueso, 15-30 m (Acadiense).
- 3) Pizarras verdes con trilobites (*Paradoxiæ*?, *Parabailiella* y *Pardailhania* son tres de los géneros presentes); 15 a 20 m.
- 4) Areniscas glauconíticas y cuarcitas alternando con pizarras (Acadiense-Potsdamiense-Tremadoc?).
- 5) Cuarcita blanca, maçiza, con alguna intercalación de escasa importancia de pizarras 400-500 m (Skiddaw).

Los niveles 1 y 2 equivalen a lo que COMTE denominó en León, Conjunto de Láncara. El Cámbrico aflora en muchos puntos del área estudiada, aunque no en gran extensión; prácticamente en todos los frentes de cabalgamiento aflora el Cámbrico, debido a la tectónica de despegue a la que se ha hecho antes referencia. El mejor corte es con mucho el del kilómetro 2 de la carretera de Carangas, pequeño ramal que partiendo de la carretera a San Juan de Beleño (entre los kilómetros 11 y 12) va al pueblo de Carangas; dan también buenos cortes el río Dobra, cerca de su confluencia con el Sella, la carretera de Cándano y la carretera de Sebares a Cazo, junto al kilómetro 5; esta última localidad ha dado la fauna más importante de la región estudiada en este trabajo. De todos modos aún donde no existen buenos cortes es fácil reconocer la sucesión dada más arriba.

Por lo que respecta a la cuarcita, es un elemento muy importante, tanto en la geología como en el relieve de la región y gracias a ella pueden trazarse con facilidad los frentes de las escamas y los mantos, ya que aparece con un espesor de unos centenares de metros, por encima del Cámbrico, en el frente de cada escama o manto. En general se trata de una sucesión homogénea de cuarcita, aunque puede presentar algún nivel de pizarras de tonos verdosos intercalado; es de señalar también la existencia de algún nivel de conglomerado cuarzoso, de cantos de 1 a 2 cm., principalmente hacia la base.

La edad de esta cuarcita ha sido objeto de controversia; las diferencias de opinión han girado en torno a la edad carbonífera, devónica y ordovícica y se deben al hecho de que esta cuarcita se encuentra en la mayor parte de localidades inmediatamente por debajo del Carbonífero y en aparente concordancia con él y a que hasta modernamente (JULIVERT, 1960a, 1966; VAN ADRICHEM BOOGAERT *et al.* 1963; SJERP, 1967) no se habían reconocido niveles inferiores a la misma. Por todo ello, aunque la presencia de un nivel importante de cuarcita en el Ordovícico era bien conocida desde antiguo (SCHULZ, 1858; BARROIS, 1882, p. 33 y 443-454) del occidente de la Cordillera Cantábrica, la edad ordovícica de las cuarcitas orientales no resultó evidente desde el primer momento. Sin entrar en una reseña histórica detallada, que ha aparecido ya en varios trabajos (JULIVERT, 1960a; SJERP, 1967, pp. 67-69; RADIG, 1966, p. 516; PELLO, 1967), se indicará solamente que las opiniones se han dividido entre una edad carbonífera (HERNANDEZ PACHE-

CO, E. & HERNÁNDEZ PACHECO, F., 1935, 1936; LOTZE, 1957), una edad devónica (BARROIS, 1882; MALLADA, 1896, 1899; MENGAUD, 1920; SAENZ GARCÍA, 1943, 1944; SCHINDEWOLF & KULLMANN, 1958; DE SITTER, 1962) y una edad ordovícica (ADARO & JUNQUERA, 1916; HERNÁNDEZ SAMPELAYO, 1928, 1936, 1941, 1942; DELEPINE, 1932, 1943; LLOPIS LLADO, 1954; JULIVERT, 1960a, 1965, 1966; MARTINEZ ALVAREZ, 1962, 1965; VAN ADRICHEM BOOGAERT *et al.* 1963; SJERP, 1967; VAN ADRICHEM BOOGAERT, 1967). El hallazgo del Cámbrico, constantemente por debajo de estas cuarcitas (JULIVERT, 1965, 1966, PELLO, 1967) y finalmente del Llanvirn en el Suevo, inmediatamente por encima de ellas (PELLO & PHILIPPOT, *in lit*; PELLO, 1967) resuelve el problema a favor de la edad ordovícica. En todo caso, como señala VAN ADRICHEM BOOGAERT (1967), pueden existir sobre la cuarcita ordovícica unos metros de una arenisca de grano más grueso que puede representar el paso del Famenienense al Tournaisiense (Arenisca de La Ermita de COMTE, de León). Un nivel semejante ha sido reconocido en el Suevo por PELLO (1967) y en la región de Covadonga por MARCOS. En la región cartografiada se ha reconocido también en el cañón del Dobra, aunque por lo general los afloramientos son defectuosos.

Por lo que respecta a los fósiles en la cuarcita, no se han encontrado durante la realización de este trabajo; las únicas referencias que existen son las de BARROIS (1882) sobre la presencia *ex situ* de *Scolithus* y la de *Cruziana*, *Scolithus* y *Tigillites* (HERNANDEZ SAMPELAYO, 1928, p. 10; 1936, DELEPINE, 1932, 1943). La edad atribuida generalmente a estas cuarcitas es del Arenig aunque el reciente hallazgo por PELLO en las pizarras del Suevo de *Didymograptus bifidus* Hall según determinación de PHILIPPOT precisa esta edad en el Skiddaw, por lo menos para la región del Suevo (PELLO & PHILIPPOT, *in lit*; PELLO, 1967).

EL CARBONIFERO

Entre la cuarcita y el Carbonífero existe una amplia laguna estratigráfica de la que se tratará más adelante. La sedimentación se reanuda con el Carbonífero; la sucesión estratigráfica de abajo a arriba es la siguiente:

1) *Pizarras negras y lúditas*.—Es un nivel que tiene un espesor de 10 a 15 m y que se ha observado en el contacto con la cuarcita al SW de Junco (Región de Ribadesella) y en la playa de San Antolín, así como en la carretera, junto a dicha playa, fuera del área comprendida en el mapa adjunto; también fuera del área representada en este mapa el Sr. MARCOS ha reconocido este nivel en la carretera de Covadonga algo antes del kilómetro 4. La edad de este nivel se puede considerar tournaisiense por comparación con León (RUPKE, 1965) aunque en la región estudiada no ha dado fauna alguna. No es posible dadas las condiciones de afloramiento saber el grado de constancia de este nivel o su distribución, caso de que no sea constante. Una discusión moderna sobre este nivel (Capas de Vegamián de COMTE) se encuentra en VAN ADRICHEM BOOGAERT (1967, pp. 163-164).

2) *Caliza griotte, radiolaritas y pizarras rojas*.—Con un espesor de 15 a 30 metros, la edad es viseense (DELEPINE, 1928, 1943; KULLMANN, 1961, 1963a,

1963b; SCHINDEWOLF & KULLMANN, 1958; WAGNER & WAGNER GENTIS, 1963), aunque puede en algunas partes incluir la parte más baja del Namuriense (WAGNER GENTIS, 1963; KULLMANN, 1961; VAN ADRICHEM BOOGAERT, 1967), en las capas de tránsito de la parte superior.

3) *Caliza de Montaña*.—Es de color oscuro o negro, fétida; se trata generalmente de una sucesión homogénea de caliza; tan solo en unas pocas localidades se presentan intercalaciones muy finas de pizarras como por ejemplo en la Peña de Toyo donde se encuentran en los 30 m superiores y son del orden de un metro o menos de espesor. Los espesores, en toda la región se mantienen entre los 100-300 m.

4) *Nivel de pizarras y areniscas*.—Formado por pizarras alternando con areniscas de grano fino que pocas veces se presentan en bancos bien manifiestos; su espesor es difícil de calcular debido al replegamiento de detalle que suelen presentar, pero puede asignárseles un espesor comprendido por lo general entre los 300 y 400 m; tan solo hacia el extremo NE de la región estudiada, entre Ribadesella y Nueva este nivel adelgaza extraordinariamente hasta llegar a ser de un espesor posiblemente inferior a los 100 m. Este nivel es uniforme, o por lo menos no se han puesto de manifiesto diferencias, en la parte más septentrional de la región estudiada (al N de la franja cretácica de Arriondas y Cangas de Onís). Más al S, en el Manto de Seberga se ha observado la existencia de unos 20 a 30 m de pizarras negras, rojas y verdosas con algunos lentejones y a veces, capas de caliza y con nódulos o capitas de manganeso; estas pizarras negras y rojizas se reconocen bien a todo lo largo del borde NE del Manto de Seberga y la Sierra de Amieva (JULIVERT, 1960a). En la Cuenca de Beleño (Manto de Beleño) se reconocen también a lo largo de gran parte del borde E de la cuenca, aunque hacia al NW desaparecen los tonos abigarrados y se encuentran simplemente algunos niveles margosos o capas delgadas de caliza. A partir de estos metros basales, la mayor parte del nivel está formado por pizarras y areniscas de tono pardo-verdoso, las areniscas frecuentemente con fragmentos de materia carbonosa; en la parte inferior (algo menos de la mitad de la sucesión) por lo menos en la cuenca de Beleño, tienen importancia las areniscas de grano fino, mientras que la parte superior está formada casi exclusivamente por pizarras; en esta parte pizarrosa existe algún nivel calcáreo, aunque sin llegar a constituir verdaderos bancos de caliza; en la carretera de Abiegos se encuentran cuatro de estos niveles, aunque no parecen tener gran continuidad lateral. Finalmente, también en la cuenca de Beleño (= Manto de Beleño), los 20-50 m superiores vuelven a presentar algún nivel calizo o margoso que anuncia ya la aparición del siguiente gran paquete de calizas.

5) *Caliza gris o blanca con fusulinas*.—El nivel siguiente es una caliza gris, a veces semejante a la Caliza de Montaña, a veces de tonos claros, hasta blanca, con fusulinas. El espesor de este nivel es siempre grande, entre los 100 y los 300 m, concretamente en el túnel de la carretera de S. Juan de Beleño a Sobrefoz el espe-

sor es de 120 m. Esta caliza puede llegar a formar relieves importantes entre los que destaca Tiatordos y la Peña de la Escalada; por este motivo se la ha llamado "Caliza masiva" y VAN GINKEL (1965) "*Escalada Formation*". El gran espesor y el carácter muchas veces homogéneamente calizo de este nivel ha sido la causa de que hasta hace poco (JULIVERT, 1960a) se confundiera con la Caliza de Montaña; no obstante hay algunas diferencias entre ambas calizas, aunque no por ello es siempre fácil de diferenciarlas, especialmente si el afloramiento es pequeño. Estas diferencias son: 1) Presencia de algunos niveles de fusulinas en la caliza La Escalada; 2) Tonos claros, incluso blancos de parte y a veces todo el nivel de La Escalada frente al color generalmente gris oscuro o negro de la Caliza de Montaña; en Ribadesella los tonos claros del nivel correspondiente a la Caliza de La Escalada, son particularmente manifiestos; 3) La Caliza de La Escalada frecuentemente se presenta con intercalaciones de pizarras como por ejemplo en el Canto del Oso (JULIVERT, 1960a, pp. 131-133 y fig. 20), fuera del área estudiada en este trabajo; otras veces esta caliza llega a dividirse en dos niveles cartografiados separados por unos 50 m de pizarras; así es como aparece cartografiada por MARTINEZ (1962) en la zona de Caleao y el Puerto de San Isidro, y así se presenta también muy claramente entre Cofiño y Ribadesella. En cambio, al E de la ría de Ribadesella parece encontrarse un solo nivel calizo, de un espesor al parecer considerable aunque difícil de evaluar ya que está cortado por la rasa que penetra de 2,5 a 3 km, y que ha sido fuertemente carstificada. El espesor debe ser no obstante de varios centenares de metros y es posible que sea el mayor de toda el área estudiada; además el nivel pizarroso que la separa de la Caliza de Montaña adelgaza extraordinariamente formando sólo una estrecha franja que forma una línea de cerros que desde Llovio sigue hacia el E, atraviesa la carretera de Llanes en el km 120, pasa por Pría, Ronciello y finalmente alcanza el mar al E de Hontoria. Así pues este nivel calizo al que se ha denominado Caliza de La Escalada, es mucho menos uniforme y constante que la caliza de montaña, existiendo en él cambios laterales de facies que pueden conducir a una neta oblicuidad con respecto al tiempo de los límites del conjunto.

6) *Nivel superior con abundantes intercalaciones de calizas.*—Se trata de una potente sucesión que se caracteriza por la presencia de una multitud de intercalaciones de caliza, de un espesor que varía entre 1 y 10 m, aunque en la cuenca de Beleño, en la parte más alta de la sucesión se encuentra un nivel que alcanza los 20-30 m. Separando estos bancos de caliza, se encuentran pizarras y areniscas, estas últimas a veces formando niveles compactos bien manifiestos. Dentro del área estudiada esta sucesión tan sólo se observa bien en la Cuenca de Beleño; en el Manto de Sebarga, por encima de la Caliza de Tiatordos se encuentra discordante el Estefaniense y entre Ribadesella y Cofiño sólo se encuentra un pequeño espesor de pizarras superiores a dicha caliza y no se han observado en ellas los numerosos bancos de caliza intercalados. VAN GINKEL (1965) se refiere a esta unidad con el nombre de "Fito Formation".

En la cartografía que acompaña a este trabajo se han representado estos bancos de caliza solamente donde se destacan claramente y por ello aparecen en forma discontinua. No obstante quedan lo suficientemente representados para poner de manifiesto la estructura.

EDAD.

La edad de estos materiales carboníferos, a partir de la Caliza de Montaña, plantea muchos problemas (*) BARROIS (1881) fue el primero en reconocer que la caliza griotte está ligada siempre a la Caliza de Montaña y no al Devónico como se había pensado antes; dicho autor (1882, pp. 598-599) se inclina aunque prudentemente a considerar la griotte como Tournaisiense, la Caliza de Montaña como equivalente al paquete de Woulsort hoy abandonado y las capas de Lena al Viseense (DELEPINE, 1943, p. 8). El planteamiento del problema en sus términos actuales arranca de DELEPINE; este autor (1928) determina como viseense la edad de la caliza griotte, basándose en las faunas de goniatites, opinión que ha sido confirmada por todos los autores posteriores (KULLMAN, 1961, 1963a, 1963b; SCHINDEWOLF & KULLMAN, 1958; WAGNER & WAGNER GENTIS, 1963) por lo que no se insistirá nuevamente aquí sobre ello. Por lo que respecta a la Caliza de Montaña DELEPINE dice que se distinguen en ella dos niveles, uno inferior de tonos negros de unos 200 m y uno superior gris claro de 400 a 500 m; en el nivel inferior (1928, 1943, p. 10) afirma no haber encontrado fauna, en el superior cita *Fusulinella* (*Neofusulinella*) *bocki* MOELLER encontrada primeramente en Ribadesella (DELEPINE, 1928) y posteriormente (DELEPINE, 1932, 1943) en muchas otras localidades por lo cual piensa en una edad del Moscoviense. Las localidades que cita DELEPINE en 1943 son las siguientes: 1) Ribadesella, calizas en la orilla izquierda de la ría, junto a la carretera; 2) Carretera de Arriendas al Mirador del Fito en la caliza antes del camino a Bodes y junto a Cofiño; 3) Arenas de Cabrales, a 5 km al W de Arenas, en el lugar de donde parte la carretera a Puertas; 4) La Hermida, entre Panes y Potes, en el valle del Deva, dentro del gran macizo calizo de los Picos de Europa. Basándose principalmente en la presencia de *Fusulinella bocki* MOELLER, DELEPINE (1943, p. 32) deduce una edad del Moscoviense para la parte alta de la Caliza de Montaña, por lo menos y más tarde, en un trabajo en colaboración con LLOPIS (DELEPINE & LLOPIS, 1956) llega a idénticas conclusiones al estudiar una fauna de braquiópodos procedente de Latores, de donde se citan también fusulinas sin darse su determinación.

Todos estos datos son anteriores a la diferenciación entre los dos niveles de Caliza de Montaña y de La Escalada, ya que si bien DELEPINE (1943, p. 10) distingue ya entre las dos calizas, dicho autor supone que se encuentran superpuestas, formando un mismo nivel ("Calcaire" o "Assise des Cañons" de DELEPINE, o

(*) En la discusión que se hace aquí no se tomarán en cuenta todas las opiniones emitidas sino tan sólo las que se sustentan en datos paleontológicos o aportan alguna novedad al problema.

Caliza de Montaña de los autores españoles). Conviene pues a la luz de los nuevos datos situar los yacimientos citados por DELEPINE.

Al describirse los dos niveles de calizas se pensó ya (JULIVERT, 1960a, p. 158, VAN GINKEL, 1965, p. 185) que las faunas de fusulinas podían proceder más bien de la Caliza de La Escalada que de la Caliza de Montaña; el mayor conocimiento que se tiene en la actualidad de la geología de la parte oriental de Asturias permite ya discutir uno por uno los yacimientos. El yacimiento de Ribadesella se sitúa en la caliza de La Escalada (VAN GINKEL, 1965) e igualmente los de la carretera de Arriondas al Fito; la posición de estas calizas queda clara en todas las cartografías existentes (MARTINEZ, 1965; PELLO, 1967, ver también mapa adjunto). El yacimiento de Arenas de Cabrales se encuentra en una ancha franja caliza orientada de E a W y que es recorrida durante un buen trecho por la carretera de Arenas a Onís; esta región está siendo objeto de estudio por parte del Sr. MARCOS. El único yacimiento de fusulinas cuya posición no puede aún precisarse es el de La Hermida. Por lo que respecta al yacimiento de Latores, parece realmente (LLOPIS, 1950a, b) estar situado en la Caliza de Montaña, pero no existe determinación de sus fusulinas.

Saldría del marco de este trabajo hacer un planteamiento general del estado de la estratigrafía del Carbonífero y de los problemas que plantea. Se dejará por tanto de lado la fauna de Latores que pertenece a un dominio del que hay razones para suponer que existen diferencias estratigráficas con el sector que se estudia aquí; presencia de la zona de *Profosulinella* (Subzona A) en la región de San Emiliano (VAN GINKEL, 1965), floras del Namuriense C y/o Westfaliense A en las Minas del Xagarín, en San Emiliano y en La Camocha (JULIVERT, 1960b, p. 10; WAGNER, 1959, pp. 398-402, 1962, p. 755). De todos modos, se deduce fácilmente de los datos citados que al W de la Cuenca Central debe aceptarse la edad Namuriense para la Caliza de Montaña (WAGNER, 1962a). Por lo que respecta a los afloramientos al E de la Cuenca (y al W del frente del Manto del Ponga) la revisión que se ha hecho de la posición de las faunas de fusulinas citadas por DELEPINE deja sin base alguna la atribución al Moscoviense (e indirectamente al Westfaliense) de la parte alta de la Caliza de Montaña. Así pues y aunque falta la confirmación que se tiene para la región más oriental se considerará también Namuriense la Caliza de Montaña.

Desafortunadamente al E de la Cuenca Central los niveles pizarrosos que se superponen a la Caliza de Montaña no han dado floras; el único dato siguen siendo las fusulinas, cuyo estudio ha sido reemprendido modernamente por VAN GINKEL (1965). Este autor cita diversas especies procedentes de Ribadesella, de la cantera a la izquierda de la ría y de la Cuenca de Beleño, ambas de la Caliza de La Escalada; del nivel con intercalaciones calizas (n.º 6 en la descripción estratigráfica de este trabajo. "Fito Formation" en la nomenclatura de VAN GINKEL), el mismo autor cita también varias especies de fusulinas. Según VAN GINKEL, la fauna de Ribadesella indicaría la zona de *Fusulinella*, subzona A, y las demás localidades, la parte más inferior (B₁) de la zona de *Fusulinella*, subzona B. Es decir, que el límite entre las dos subzonas se situaría dentro de la "Escalada Forma-

tion". La edad determinada más al S de la región estudiada, con base también en las fusulinas y en las algas, da resultados semejantes, aunque en algunos casos parece apuntarse incluso a la subzona B de la zona de *Profusulinella*. Estas edades, según VAN GINKEL (1965, fig. 13) equivaldrían al Westfaliense C.

Esta edad tan alta, cuya posibilidad se apuntó ya en un trabajo anterior (JULIVERT, 1960a, P. 158), hace pensar en una condensación estratigráfica del Westfaliense bajo (y Namuriense alto ?) o en una laguna estratigráfica; en este sentido VAN GINKEL (1965) y SJERP (1967) consideran significativo el nivel de pizarras rojas y abigarradas, con manganeso, que se superpone a la Caliza de Montaña en todo el Manto de Ponga y extremo S de las escamas de Laviana y Rioseco (JULIVERT, 1960a; SJERP, 1967). Por otra parte esta edad plantea toda una serie de problemas que pueden resumirse así: 1) Correlación con la Cuenca Minera Central en cuyo borde se encuentra una caliza (MARTINEZ ALVAREZ, 1962) que parece situarse por debajo de toda la sucesión carbonífera de la Cuenca y que debe equipararse a la caliza con fusulinas (Formación Escalada) cuya edad sería del Westfaliense C; 2) Correlación con el área del Pisuerga con abundantes conglomerados (Curavacas) que WAGNER (1965) data como del Westfaliense B y que se han descrito en relación con una discordancia (fase Curavacas de KANIS, 1956, o fase Palentina de WAGNER, 1965). No hace falta insistir aquí en todos los problemas tanto estratigráficos como tectónicos que pueden plantearse en torno a estas correlaciones.

LA LAGUNA ESTRATIGRAFICA ENTRE LA CUARCITA ORDOVICICA Y EL CARBONIFERO

Como ya se ha indicado, entre la Cuarcita del Skiddaw y el Carbonífero se interpone una amplia laguna estratigráfica. Esta laguna está presente por lo menos en toda la región comprendida entre la Cuenca Carbonífera Central y el frente del Manto de Beleño y escamas asociadas así como en la parte E de las escamas de Forcada y Bodón, aunque en estas últimas hay un pequeño espesor de Devónico superior (COMTE, 1959; DE SITTER, 1962). Más al E, tanto el Devónico como el Silúrico afloran por toda el área de los ríos Carrión y Pisuerga pero se ignora si están representados en el área de los Picos de Europa. Por lo general, como consecuencia de esta laguna falta la parte del Ordovícico que debería situarse por encima de la Cuarcita del Skiddaw, todo el Silúrico y todo el Devónico.

En toda la región que se ha indicado, tan sólo en el Suevo se han reconocido unos 100 m de pizarras ordovícicas, por encima de la cuarcita, pizarras que recientemente (PELLO, 1967) se han datado como del Llanvirn. Aunque dadas las malas condiciones en que frecuentemente se observa el contacto entre la Cuarcita y el Carbonífero cabe la posibilidad de que estas pizarras se encuentren en otras localidades y que hayan pasado hasta el momento desapercibidas, se trataría en todo caso de pequeños espesores. Por otra parte existen también buenos cortes en los que claramente se observa el Carbonífero apoyándose directamente sobre la Cuarcita.

Otra pequeña excepción a las características señaladas antes para esta laguna, es la presencia de un escaso espesor (10-20 m) de Devónico superior en la región del Puerto de Tarna (VAN ADRICHEM BOOGAERT *et al.* 1963, SJERP, 1967) y en Santiuste, cerca de Llanes, donde RADIG (1966) cita una fauna Frasnense. Por otra parte VAN ADRICHEM BOOGAERT (1967, pp. 144, 145 y 160) indica que por encima de la cuarcita ordovícica, en el sector de Nueva a Llanes podrían encontrarse unos pocos metros de Arenisca de La Ermita, de edad Frasnense superior-Tournaisense inferior. En todo caso se trata siempre de unos pocos metros y exclusivamente del Devónico superior. También en Los Beyos afloran por debajo de la griotte materiales probablemente devónicos, pero hasta el momento no se han encontrado fósiles y por otra parte se trata de una unidad situada al E del Manto del Ponga y relacionada en realidad con los Picos de Europa.

Así pues toda la región en la que se depositaron los materiales que forman los mantos y escamas que actualmente se apilan en la región al E de la Cuenca Carbonífera Central, fue un área con tendencia positiva durante un largo espacio de tiempo, sin que esto signifique que se dieran constantemente condiciones de emersión. Durante la mayor parte de este tiempo, probablemente no hubo depósito e incluso existió una erosión en determinadas áreas (región de Riosol y Mampodre entre otras), hecho que se ha relacionado con los movimientos tectónicos (COMTE, 1959, p. 116; DE SITTER, 1961; WAGNER, 1962b; JULIVERT, 1965), pero durante otras épocas pudo existir un depósito de importancia muy limitada que no ha llegado hasta la actualidad o bien lo ha hecho sólo muy fragmentariamente, como consecuencia de la erosión posterior.

Por lo que respecta al Carbonífero, éste empieza en determinadas localidades por unas pizarras negras y líticas que al igual que en León (RUPKE, 1965), se pueden atribuir al Tournaisense, pero en otras ocasiones es el conjunto formado por la caliza griotte y radiolaritas, del Viseense, lo que inicia el Carbonífero. No ha sido posible por el momento definir las áreas en que está presente o ausente el Tournaisense. La misma griotte en la región al N de la franja Cretácica de Cangas de Onís, en muchas ocasiones es difícil de ver o no se observa.

Por lo que se refiere a la repartición geográfica de las áreas en que el Carbonífero se apoya directamente sobre el Cámbrico, es decir, en que falta la cuarcita del Skiddaw, aunque por el momento sería algo prematuro hacer una reconstrucción paleogeográfica, si puede decirse que tanto en el Manto del Ponga como en las escamas que son su prolongación septentrional o las que forman el borde E de la Cuenca Carbonífera Central, las cuarcitas están siempre presentes. La ausencia de las cuarcitas se observa en cambio en los macizos de caliza que afloran en semiventanas o por delante del Manto del Ponga y que son por tanto cabalgados en mayor o menor grado por dicho manto, cual sucede en Mampodre, o en la escama más baja de la Ventana del Río Monasterio. Así pues la zona en que falta total o parcialmente la cuarcita se situaba por delante de la que dio origen al manto del Ponga y en la actualidad es cabalgada por éste.

En el manto de Sebarga se ha reconocido (JULIVERT, 1960a) una sucesión que se inicia por unos conglomerados calcáreos y que en las escombreras de una mina abandonada en la carretera de Sebares a Sellaño dio una flora estefaniense aunque sin que se haya podido precisar si se trata del Estefaniense A o B. Esta flora fue clasificada en parte por JONGMANS y en parte por WAGNER; la lista de especies ha sido publicada por JULIVERT (1960a) y por WAGNER (1965). Dentro del área estudiada estos materiales han sido reconocidos, en el núcleo replegado en forma de sinclinorio del Manto de Sebarga, por encima de la Caliza de La Escalada y discordantes con ella, aunque el replegamiento que posteriormente afectó a todo el conjunto enmascara la discordancia. Dentro del mismo manto de Sebarga, aunque formando un afloramiento separado se han reconocido también estos materiales a lo largo de la carretera entre Sebares y Sellaño, donde se encuentra la mina antes mencionada. Finalmente un pequeño afloramiento de conglomerado calizo se encuentra en la vertiente izquierda del río Dobra, al N de la Sierra de Amieva y otro entre Carbes y San Román.

Como ya se ha indicado la flora encontrada en la mina de la carretera de Sebares a Sellaño indica una edad del Estefaniense A o B; si se tratara del primer caso la parte más baja de estos materiales podría ser aún del Westfaliense D alto, ya que la parte alta del Westfaliense D y el Estefaniense A se encuentran concordantes. En el mapa todos estos materiales han sido representados como del Estefaniense.

TECTONICA HERCINIANA

EL MANTO DEL PONGA Y SU PROLONGACION SEPTENTRIONAL

En una publicación anterior (JULIVERT, 1965) se describieron ya las estructuras de la parte S del área comprendida en el mapa que acompaña a este trabajo. Por otra parte la escala del mapa permite una lectura aún de las estructuras de detalle, por consiguiente la descripción va a ser muy somera.

La parte meridional del mapa está formada por el Manto de Beleño (parte del Manto del Ponga, véase JULIVERT, 1965, y esquema tectónico en el mapa adjunto), que es cabalgado al W por la Escama de Campo de Caso. Hacia el N se manifiesta una escamación del Manto de Beleño, en Pico Pierzo y en los Montes del Infierno, de donde arranca la Escama de Espinaredo que se individualiza de dicho manto. La aparición de la Escama de Espinaredo reduce algo las dimensiones del Manto de Beleño que pasa así a formar el llamado Manto de Sebarga en el que se abre la ventana tectónica del río Color. Esta ventana, situada en la cabecera del río Color permite ver, además de las escamas de Campo de Caso y de Espinaredo que no la rodean en su totalidad, el Manto de Sebarga que la envuelve totalmente y por debajo de él dos escamas más y una unidad cuya base no aflora

y que puede ser tanto una nueva escama como un material parautóctono, probablemente despegado y desplazado en mayor o menor grado pero sin encontrarse en forma cabalgante.

Las escamas de Campo de Caso y de Espinaredo y el Manto de Seberga se continúan hacia el N con solo la pequeña interrupción que representa el recubrimiento cretácico que forma la estrecha franja de Infiesto a Arriondas y Cangas de Onís. A pesar de esta interrupción es fácil seguir la continuidad de estas escamas ya que tan solo la falla que pasa junto a Fuentes, con su juego en dirección (strike slip) las desplaza algo. La escama de Campo de Caso se reconoce porque a partir del frente de cabalgamiento hacia el W, se corta una sucesión constantemente ascendente que llega hasta el nivel de pizarras y areniscas con bancos de caliza que se superpone a la Caliza de La Escalada; al N de la franja cretácica esta escama se continúa por tanto por Ribadesella y Nueva, por lo que se le dará el nombre de Escama de Campo de Caso-Ribadesella. Las demás escamas quedan interrumpidas por el nuevo frente de cabalgamiento antes de que se alcancen niveles tan altos en la sucesión. Tomando como base la posición respecto a la escama de Campo de Caso-Ribadesella y los materiales que aparecen en cada escama, la de Espinaredo se puede prolongar por Fayes y Mofrecho y el Manto de Seberga, estrechado hasta las dimensiones de una simple escama, se continúa hacia el N de Villanueva y por Peruyes (véase el mapa y el esquema tectónico que lo acompaña).

Así, pues, tal como se dijo ya en el trabajo antes citado, el Manto del Ponga sufre una escamación lateral, de S a N que da lugar a la aparición primero de la Escama de Campo de Caso y más al N de la de Espinaredo, a la vez que disminuye la amplitud del manto (los nombres de Manto de Tarna, de Beleño y de Seberga se refieren a variaciones laterales de una misma gran unidad, el Manto del Ponga, véase JULIVERT, 1965, p. 648 y fig. 1). Más al N aún, no aparecen ya nuevas escamas pero el Manto de Seberga estrecha mucho, hasta el punto de pasar a ser simplemente una escama semejante a las demás.

LAS ESCAMAS SITUADAS POR DELANTE DEL FRENTE DEL MANTO DEL PONGA

Por delante del frente del Manto del Ponga se encuentran una multitud de pequeñas escamas que se agrupan en dos áreas diferentes separadas por la terminación perisinclinal del Manto de Seberga, a saber, la zona de Los Beyos y la zona de Vis. Ambas zonas, aunque tienen de común el presentar una tectónica muy intensa que se traduce cartográficamente por una serie de franjas estrechas y alargadas, tienen también algunas diferencias.

En la zona de Vis existen dos escamas de cierta importancia, la de Vis en cuyo frente, junto al mismo pueblo de Vis, aparecen las calizas del Cámbrico, y otra situada inmediatamente al E, que se podría llamar de Sigüenco. Aunque existen complicaciones de detalle importantes, la escama de Vis se puede relacionar con la Sierra de Faces, con lo que el anticlinal que se encuentra cerca de la confluencia de los ríos Sella y Ponga afloraría en ventana. Las relaciones entre estas

escamas y las que aparecen en la ventana del río Color no se pueden establecer. Mas al E aparecen una serie de franjas de caliza y de cuarcita de dimensiones muy pequeñas; en ellas es interesante señalar la existencia de la caliza griotte viseense, tanto al E como al W de las franjas de Caliza de Montaña y la presencia constante de cuarcita comprendida entre estas griottes. Esta disposición difiere de la que tienen las escamas de Següenco y de Vis que es la común en todas las escamas y mantos y sugiere una estructura en pliegues muy apretados, aunque con todos los contactos mecanizados en mayor o menor grado.

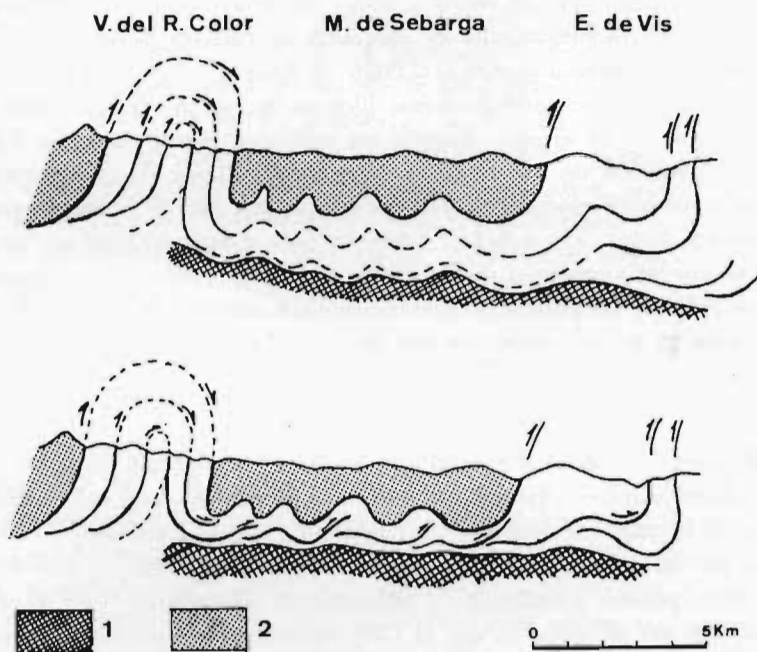


Fig. 2

Los dos interpretaciones posibles de las relaciones entre las escamas de la zona de Vis y de la Ventana del Río Color. Parte superior: continuidad entre las escamas que afloran en la ventana y las de la zona de Vis, formando unas láminas superpuestas. Parte inferior: el Manto de Sebarga cabalga una serie de pequeñas escamas de modo que no existe continuidad entre las que afloran en la ventana y las de la zona de Vis, por delante del manto. 1) substrate por debajo de la zona de despegue (inferior al Láncara). 2) Manto de Sebarga

En Los Beyos en cambio no aparecen nunca las cuarcitas, entre las franjas de Caliza de Montaña, en ellas o bien aparece solamente la griotte o aparecen unas calizas, pizarras oscuras, calizas nodulosas, y en la parte superior una arenisca, todo ello con un espesor de unos 50 a 70 metros y que puede representar el Devónico, probablemente superior, aunque por el momento no se han encontrado faunas.

En algún caso, concretamente en el collado de Valderillo se observa una charnela anticlinal en la griotte, de todos modos éste es el único caso en que se ha observado una charnela que pueda sugerir que se trata de un sistema de pliegues apretados.

EL REPLEGAMIENTO DE LOS MANTOS

Sin que esto signifique que no existan más que dos momentos de deformación, el hecho más importante que se manifiesta en esta región, desde el punto de vista del desarrollo de la deformación en el tiempo es la existencia de un primer episodio caracterizado por el emplazamiento de los mantos y un segundo episodio caracterizado por su plegamiento en una serie de anticlinales y sinclinales, por lo general de radio bastante grande (JULIVERT & PELLO, 1967). El replegamiento del manto del Ponga se ve particularmente bien en la ventana del río Color que aparece gracias a que la erosión decapita un anticlinal resultante de la deformación del Manto (anticlinal de Artedosa) mientras que el Manto de Sebarga se conserva gracias a su posición sinclinal (sinclinal de Sebarga). Más al N los pliegues son de radio mucho mayor. En realidad existe un solo gran anticlinal en cuyo núcleo aparece el Macizo Occidental de los Picos de Europa. Todos estos pliegues los dibujan tan solo las estructuras más orientales. Las escamas de Espinaredo y Campo de Caso dibujan un solo gran arco que abarca todos los pliegues antes enumerados.

EL MECANISMO DE EMPLAZAMIENTO DE LOS MANTOS

Ya se señaló en otra ocasión que existe un paralelismo entre las superficies de los cabalgamientos y las de estratificación y que la parte más inferior de la sucesión cabalgante está formada constantemente por el Cámbrico y en casi todos los casos por las calizas y dolomías georgiense-acadienses del conjunto de Láncara, aunque éstas pueden presentarse en afloramiento discontinuo. Esto queda demostrado no sólo por el hecho de que el Láncara aparece constantemente en todos los frentes, aunque esto sería ya de por sí significativo, sino porque la presencia de ventanas y semiventanas permite seguir el trazado de esta superficie no solo longitudinalmente sino también transversalmente al manto, y también en este sentido se observa el Láncara formando la parte más inferior de los conjuntos cabalgantes. El que el conjunto de Láncara sea además un nivel bastante delgado pone de relieve el grado de paralelismo existente entre las superficies de cabalgamiento y de estratificación. El mapa que acompaña a este trabajo es al respecto lo suficientemente ilustrativo.

Así pues se trata de cabalgamientos análogos a los que se han descrito en el sector S de los Apalaches y que son particularmente claros en los dos bloques, de las Pine Mountains y del Cumberland Plateau, (BUTTS, 1927; RICH, 1934; RODGERS, 1950, 1963; STEARNS, 1955, WILSON & STEARNS, 1958). Estos cobalgamientos se han producido sin ir asociados a plegamiento alguno; se trata del movimiento de un paquete de estratos que se desplaza sobre una superficie paralela a la estratificación durante un largo trayecto y que en unos trayectos más cortos se

hace oblicua a ella para saltar a un nuevo nivel de despegue más alto o a la superficie. De este modo no se producen otras deformaciones más que la flexión necesaria para el paso de una posición de despegue a una posición cabalgante o los pliegues que resultan como consecuencia de que en algunos puntos tiene lugar la acumulación tectónica de un espesor de sedimentos mayor que en las zonas vecinas, de acuerdo con los mecanismos descritos por RICH (1934) y más recientemente por WILSON & STEARNS (1958).

La región estudiada difiere de los dos bloques de las Pine Mountains y el Cumberland Plateau, en el plegamiento que la afecta. Los pliegues del Manto de Seberga son un buen ejemplo de ello. No obstante estos pliegues deben interpretarse, tanto en este sector como en los otros sectores de la cordillera como una deformación posterior al emplazamiento de los mantos (DE SITTER, 1960; JULIVERT, 1965; JULIVERT & PELLO, 1967). El trazado de los frentes de los mantos con respecto al trazado de los ejes de los pliegues así lo demuestran. Además no existe ningún caso en que una superficie de cabalgamiento corte alguna estructura ni por debajo ni por encima suyo, ("Rabotage basal" de FALLOT, 1944, "Troncature basal" o "Sommitale" de ELLENBERGER, 1963, 1964) ni como consecuencia del transporte ni por tratarse de una superficie de cizallamiento afectando a un conjunto ya plegado.

LOS EFECTOS SECUNDARIOS (FORMACION DE FLEXIONES O PLEGUES), LIGADOS AL EMPLAZAMIENTO DE LOS MANTOS

En los ejemplos apalachenses antes citados se ha puesto de manifiesto que como consecuencia de la formación de los cabalgamientos (o mantos) se forman flexiones o anticlinales, que pueden aparecer como estructuras aisladas en una región de capas horizontales (Sequatchie Valley & Powell Valley anticlines). Unos mantos emplazados de modo similar deben haber dado lugar aquí a estructuras similares. No obstante en el sector que se está estudiando existen varias diferencias respecto a la región apalachense del Cumberland Plateau y las Pine Mountains. En primer lugar el número de cabalgamientos es mucho mayor, de modo que es a la "Valley and Ridge Province" a la que el conjunto de la estructura debe compararse, aunque en la Cordillera Cantábrica las estructuras son más pequeñas que en los Apalaches. En segundo lugar el nivel general a que las estructuras han sido cortadas por la erosión es mucho más bajo que en el Cumberland Plateau o en el "Pine Mountain Block", aunque allí en los núcleos anticlinales excavados, aparezcan también niveles estratigráficos tan bajos como el Cámbrico (RODGERS, 1953; MILLER & FULLER, 1964; MILLER & BROSGE, 1954; ENGLUND, SMITH, HARRIS & STEPHENS, 1963; SWINGLE, *et al.* 1966; SWINGLE, MILLER, LUTHER, *et al.* 1966).

Finalmente en la Cordillera Cantábrica existe una deformación de los mantos que no existe ni en el Cumberland Plateau ni en el Pine Mountain Block. Estos hechos y principalmente el nivel de erosión y deformación posterior han eliminado o enmascarado las estructuras del tipo del "Sequatchie Valley anticline" o el "Powell Valley anticline" que pudieran haberse formado.

No obstante hay un hecho que por lo menos en buena parte puede atribuirse a los efectos secundarios del emplazamiento de los mantos y es la falta de buzamientos suaves que se observa en general en toda la región. Este hecho es particularmente notable en la ventana del río Color en la que no sólo son fuertes los buzamientos de sus flancos (45 a 70° para su flanco SE y verticales o ligeramente inversos con buzamientos alrededor de 75 a 80°, para su flanco NE) sino que incluso el buzamiento axial es marcadísimo. A lo largo de muchas escamas se observan también constantemente, buzamientos marcados o inversiones, no solo en lo que actualmente son los flancos de los pliegues que afectan a los mantos, sino incluso en lo que se refiere a los buzamientos axiales. Este hecho se explica por la inclinación que tuvo que producirse donde se iniciaba un cabalgamiento, especialmente si se acumulaba la superposición de varias escamas. El plegamiento posterior afectando a una disposición de este tipo dio lugar a la estructura actual.

LA POSICION DE LAS SUPERFICIES DE CABALGAMIENTO Y LOS PROBLEMAS QUE PLANTEA. LA EPOCA DE EMPLAZAMIENTO DE LOS MANTOS.

Una superficie de cabalgamiento es una superficie de fractura que separa un material cabalgado de un material cabalgante. Hay que determinar por consiguiente la posición de esta superficie tanto con respecto al conjunto cabalgante como al cabalgado.

Con respecto al conjunto cabalgante, ya se ha indicado que la superficie de cabalgamiento se mantiene constantemente paralela a la estratificación y que se sitúa inmediatamente por debajo del conjunto de Láncara en la gran mayoría de los casos. Esto indica un despegue general a este nivel.

Si se atiende ahora a las relaciones con respecto al conjunto cabalgado se observa que la posición de la superficie de cabalgamiento varía y que puede encontrarse según los casos: a) inmediatamente por encima de la cuarcita ordovícica, dando lugar al cabalgamiento de Láncara sobre la cuarcita; b) inmediatamente por encima de la Caliza de Montaña; c) por encima de la caliza de La Escalada ya sea inmediatamente por encima, como frente a la escama de Rioseco en el Anticlinal de San Isidro (véanse mapas de MARTINEZ, 1962 y de SJERP, 1967), ya sea a una cierta distancia, en el nivel de pizarras y areniscas con intercalaciones de calizas, que se le superpone, como sucede frente a la misma escama, algo más al N.

Por lo que respecta estrictamente a la zona representada en el mapa adjunto, tan sólo el cabalgamiento de la escama de Campo de Caso sobre la Cuenca de Beleño (= Manto de Beleño) se desarrolla a un nivel alto. Prácticamente en todos los demás casos el cabalgamiento es sobre la cuarcita ordovícica o sobre la Caliza de Montaña, ya sea directamente, ya sea interponiéndose un pequeño espesor de pizarras carboníferas entre la Caliza de Montaña y la superficie de cabalgamiento. Por lo que se refiere a la relación con las superficies de estratificación se observa también un paralelismo, con respecto a la estratificación del material cabalgado; esto es particularmente claro, por ejemplo en la ventana del río Color,

donde las diversas escamas se envuelven perfectamente, o en las escamas al S de Ribadesella.

El problema principal que se puede plantear en torno a esta disposición de los cabalgamientos es si su posición obedece a una serie de niveles de despegue menos importantes que el nivel general o bien si alguna de las posiciones descritas es el resultado de la traslación sobre una superficie ya sea submarina o subaérea.

La frecuencia del cabalgamiento del Cámbrico sobre la cuarcita ordovícica puede parecer en un principio sugestiva ya que coincide con la posición de la gran laguna estratigráfica que existió en esta región; además hay localidades en donde el Devónico más alto (y sobre él, el Carbonífero) se apoyan directamente sobre el Cámbrico, lo que indica una erosión y una cierta deformación que se ha atribuido a la Fase Bretónica (COMTE, 1959; DE SITTER, 1961; WAGNER, 1962b). Esto podría hacer pensar que los mantos empiezan a emplazarse ya en esta época precoz. No obstante una observación más atenta permite ver cómo en diferentes localidades la misma superficie cambia de posición y pasa de cabalgar a la cuarcita a cabalgar a la Caliza de Montaña. Esto puede verse por ejemplo en el frente de la escama de Vis, al E de Sigüenco, en Carangas y en el frente de la escama de Espinaredo, en la Sierra de Aves y al SE de La Malosa. Este último caso es particularmente demostrativo ya que pone de manifiesto cómo la misma superficie se sitúa sobre la cuarcita en la terminación periclinal de la ventana, mientras que más al E (en los dos flancos) salta hasta el techo de la Caliza de Montaña o un poco más arriba, y se coloca nuevamente paralela a la estratificación, por encima de la Caliza de Montaña (Sierra de Aves). A todo esto puede añadirse que tanto en Los Beyos como en Mampodre o Peña Ten (fuera del área estudiada, véase mapa de SJERP, 1967) se observan la Caliza de Montaña y la griotte viseense despegadas de su sustrato. En el acúmulo de caliza que existe en estas regiones pueden haber jugado desde luego factores diversos; de una parte la ausencia de la cuarcita (JULVERT, 1965) ya que se conoce el Carbonífero (a través de un pequeño espesor de Devónico) apoyándose sobre el Cámbrico; de otra parte hay que aceptar la existencia de un despegue al nivel de la griotte ya que en muchas de las franjas que separan las calizas no aparece más que la griotte viseense. Así pues se llega a la conclusión de que la posición de la superficie de cabalgamiento inmediatamente por encima de la cuarcita ordovícica se debe a un despegue. Las superficies de cabalgamiento después de cortar oblicuamente la cuarcita se horizontalizan en muchas partes siguiendo el nivel de la griotte viseense, para dar otro "salto" desde el techo de la cuarcita ordovícica al de la Caliza de Montaña, de un modo similar a como la superficie de corrimiento salta de la "Rome Formation" a la "Chattanooga Shale" en el "Pine Mountain Block". En la zona estudiada, el replegamiento posterior enmascara las diferencias de inclinación de la superficie de cabalgamiento que se derivan de estos "saltos", no obstante cartográficamente pueden ponerse de manifiesto, particularmente en el caso antes indicado de la Ventana del Río Color.

Así pues, aunque hay una deformación anterior al depósito del Carbonífero, debe tratarse de una deformación poco importante, ya sea dando ondulaciones muy suaves, precursoras de las fracturas que dieron lugar al emplazamiento

to de los mantos, ya sea iniciando algunas de las superficies de cabalgamiento, pero sin llegar aún a dar lugar a superposiciones de cierta importancia.

Las otras posiciones, inmediatamente por encima de la Caliza de Montaña o por encima de la Caliza de La Escalada son más problemáticas, y el problema que plantean guarda relación con la edad del emplazamiento de los mantos. Para no entrar en una discusión extensa del problema va a indicarse solamente que la edad Westfaliense B atribuida al Conglomerado de Curavacas (WAGNER, 1965) y su carácter discordante (KANIS, 1956, DE SITTER, 1962) hacen pensar en una edad temprana para el emplazamiento de los mantos (la ausencia de truncamientos no permite pensar en una formación de pliegues anterior), pero en cambio tanto la caliza de La Escalada como la sucesión que se le superpone, cuya edad apunta a un Westfaliense alto, se ven claramente cabalgadas (véase MARTINEZ, 1962, mapa). DE SITTER piensa en una edad de la deformación diferente en la vertiente leonesa y en Asturias (DE SITTER, 1965, pp. 376-377, fig. 5), y por consiguiente en la existencia de dos regiones geológicamente diferentes, Leónides y Astúrides, separadas por lo que denomina la "Leon Line". Estudios posteriores han puesto de manifiesto que mantos y pliegues coexisten, tanto en la vertiente N como en la vertiente S de la Cordillera (JULIVERT, 1965) y que ambos tipos de estructuras describen la Rodilla Asturiana (JULIVERT & PELLO, 1967), con lo que la importancia de la "Leon Line" queda muy disminuida. No quiere decirse con esto ni que todos los mantos tengan que haberse emplazado exactamente en el mismo momento ni que un mismo manto no haya podido tener más de un movimiento. Sólo un conocimiento más perfecto de la estratigrafía del Carbonífero y de las relaciones entre la sucesión de la región del Pisuerga y de la Cuenca Carbonífera Central Asturiana pueden resolver adecuadamente este problema.

Por lo que respecta a la estructura de cada franja comprendida entre dos cabalgamientos, se trata por lo general de una sucesión monoclinial, ascendente hasta quedar interrumpida por la nueva superficie; tan sólo en la Cuenca de Beleño los niveles que forman la parte más alta de la sucesión forman un sinclinal, con el eje muy próximo al frente de la escama de Campo de Caso. La disposición monoclinial se observa también en la escama de Campo de Caso (fuera del área cartografiada) desde cuyo frente se corta una sucesión que llega hasta el nivel con intercalaciones calcáreas situado por encima de la Caliza de La Escalada, hasta quedar interrumpida por la escama de Rioseco. Esta disposición pone de manifiesto la edad posterior a los niveles citados, por lo menos de las escamas de Laviana y Rioseco.

En conclusión, el emplazamiento de los mantos estuvo ligado a un despegue general por debajo de la Caliza de Láncara. El movimiento se realizó sin plegamiento de la masa despegada, la superficie de despegue se comporta como una falla (bedding fault). De esta superficie general divergen fallas que cortan oblicuamente los estratos hasta encontrar un nuevo nivel que permite su horizontalización dando lugar a un nuevo despegue de importancia subordinada. El límite entre la Caliza de Montaña y la cuarcita ordovícica y en mucho menor grado las pizarras inmediatamente por encima de la Formación La Escalada han desempeñado

este papel. En los casos en que la superficie se ve cortada a través de niveles más altos es posible que alcanzara ya la superficie. La duda persiste en los casos en que la superficie se sitúa por encima de la Caliza de Montaña. Sólo un conocimiento mejor de la estratigrafía, distribución de facies, sentido de aportes, etc., en el Carbonífero, podrá arrojar más luz sobre este problema que es a la vez el de la edad del emplazamiento de los mantos. Por el momento, pues, va a indicarse solamente que su edad es probablemente intrawestfaliense.

EL REPLEGAMIENTO DE LOS MANTOS; CAUSAS QUE PUEDEN FIJAR LA POSICION DE LOS PLIEGUES; EDAD.

Con posterioridad al emplazamiento de los mantos, éstos se han plegado. Los pliegues resultantes son por lo general laxos. Los más apretados son los que se observan en la caliza de La Escalada en el núcleo del Sinclinal de Sebarga (Manto de Sebarga), donde son muy apretados, especialmente los anticlinales, consecuencia tal vez de su decapitación por la erosión antes de acabar el plegamiento, como sugiere la posición del Estefaniense discordante. Estos pliegues tienen direcciones bastante variables, sobre todo si se considera un área algo mayor a la que abarca el mapa (JULIVERT, 1965). En parte la posición de estos pliegues pudo quedar fijada por las estructuras resultantes del emplazamiento de los mantos; así por ejemplo resulta significativo el número de unidades tectónicamente superpuestas que aparecen en la ventana del Río Color, hecho que hace pensar en que el anticlinal que ha dado lugar a que aparezca la ventana se haya formado en este punto precisamente por la superposición allí de varias escamas, de un modo similar, aunque a mayor escala a como CLOOS (1961) sugiere que la formación de cuñas, dando lugar al engrosamiento de la sucesión en un punto, puede fijar la posición de un futuro anticlinal.

LA ACUMULACION DE CALIZAS DE LOS BEYOS.

Si se observan los materiales que forman Los Beyos llama la atención la gran acumulación de calizas consecuencia de una multitud de repeticiones tectónicas, puestas de manifiesto principalmente por la caliza griotte del Viseense que aflora en una serie de franjas estrechas. Esta disposición contrasta con el Manto del Ponga donde la cuarcita no está nunca ausente y sobre todo con la ventana del Río Color donde falta la Caliza de Montaña y en consecuencia hay un considerable acúmulo de cuarcita. Este hecho se repite en varios puntos a lo largo del frente del Manto del Ponga (Zona al E de Vis, aunque con algo de cuarcita; zona de Los Beyos; Peña Ten, en ventana; Mampodre; véase JULIVERT, 1965) y en ello pueden haber intervenido dos hechos; de una parte la ausencia de la cuarcita ordovícica a la que se ha hecho ya referencia, de otra parte la existencia de un despegue al nivel de la caliza griotte viseense; este hecho tiene que estar en relación con la existencia más al E de áreas en las que el cabalgamiento se efectúe sobre la cuarcita, y deben encontrarse por debajo del Manto del Ponga; la ventana Tectónica del Río Color pone de manifiesto la existencia de tales áreas, aunque esto no significa ne-

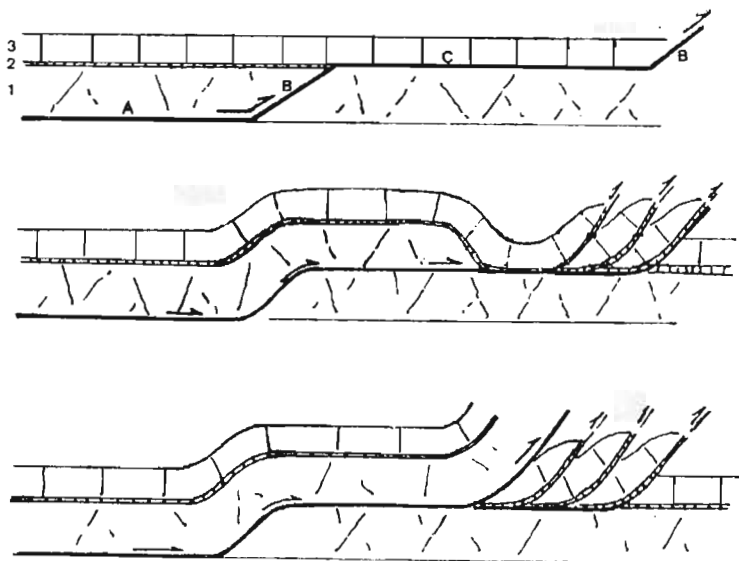


Fig. 3

Formación de un sistema de escamas de Caliza de Montaña con despegue al nivel de la caliza griotte del Viseense. Parte superior: sucesión normal y posición de la superficie de corrimiento, por debajo de las calizas y dolomias del Georgiense-Acadiense (A); cortando oblicuamente para alcanzar niveles superiores (B); al nivel de la griotte viscense (C). Centro: corrimiento según la superficie antes indicada y formación de escamas frontales de Caliza de Montaña. Parte inferior: cabalgamiento de dichas escamas por los niveles Cámbricos y Ordovícicos. 1) Cámbrico + Ordovícico; 2) Caliza griotte viseense; 3) Caliza de Montaña

cesariamente que sea de allí de donde derivan precisamente las calizas que se acumulan inmediatamente al E del frente del Manto del Ponga. Una comparación con Los Beyos por ejemplo pone de manifiesto que las escamas que afloran en la ventana y las que se acumulan en Los Beyos proceden de zonas isópicas, por lo menos algo diferentes (presencia de un posible Devónico en Los Beyos y ausencia en las escamas de la ventana del Río Color).

LA EDAD DE LA DEFORMACION.

Ya se ha hecho referencia a la dificultad que existe en datar con cierta precisión la época de emplazamiento de los mantos. Por el momento va a considerarse ésta como intrawestfaliense. El Estefaniense del Manto de Sebarga por su posición dentro del Manto no aporta ningún dato, pero en el Manto del Esla (DE SIRTER, 1962; RUPKE, 1965; HELMIG, 1965) el Estefaniense fosiliza el manto. Por lo que se refiere a la edad de los pliegues, el Estefaniense de Sebarga está afectado, por ello puede pensarse en una edad intraestefaniense por el momento, sin mayor precisión (JULIVERT, 1965, p. 650).

LA TECTONICA ALPIDICA

La tectónica alpidica es poco importante. Se limita prácticamente a la falla que limita por el N la franja cretácica de Arriendas-Cangas de Onís y a la que hunde el Jurásico de Ribadesella.

La primera es una falla importante, que se prosigue a lo largo de todo el límite N de la franja cretácica (y terciaria) que va desde Pola de Siero prácticamente hasta la provincia de Santander, aunque con interrupciones. El Cretáceo se encuentra en esta franja inclinado hacia el N hasta quedar cortado por la falla que produce un arrastre en las capas cretácicas hasta llegar a verticalizarlas en algunos puntos o a invertir las ligeramente como sucede al N de Villanueva. La importancia de este arrastre pone de manifiesto que se trata de una falla inversa. El trazado de la falla, en el sector cartografiado es un trazado en zig-zag, ello se debe a que a la dirección ESE-WNW se superpone en pequeños segmentos la dirección NE-SW impuesta por las estructuras hercinianas. Esta alternancia a lo largo de la falla de segmentos que cortan a las estructuras hercinianas, con otros que son consecuencia de su removilización es particularmente clara en el sector de Infesto (PELLO, 1967).

La inclinación general del Cretáceo hacia el N permite al zócalo paleozoico aflorar hacia el S sin que medie ningún accidente; este hecho se traduce incluso morfológicamente ya que mientras al N se levanta un escalón, bastante abrupto en algunos puntos, que tiene el carácter de escarpe de falla, al S emerge bajo el Cretáceo una superficie suave que asciende con una inclinación moderada y que es la superficie de erosión pre-cretácica exhumada. Este hecho hace que sea muchas veces difícil cartografiar con exactitud el límite meridional de la franja cretácica.

Por lo que se refiere a la falla que hunde el Jurásico de Ribadesella, se trata de un accidente orientado E-W, que puede verse bien al E de Ribadesella donde la falla corta el acantilado.

Otra falla que interesa señalar es el décrochement que pasa por Collado y que produce un desplazamiento horizontal de dos a tres kilómetros; esta falla tiene una dirección WNW-ESE, que coincide aproximadamente con la del décrochement de Ventaniella (JULVERT, 1965, fig. 1 y p. 650). Hacia el SE la falla de Collado pasa a tomar una dirección E-W y a formar el límite N de la franja cretácica.

Así pues, las fallas alpidicas de esta región pueden agruparse en: 1) Fallas inversas de dirección ESE-WNW ó E-W, cortando las estructuras hercinianas; 2) Fallas también inversas de dirección NE-SW, removilización de accidentes hercinianos, particularmente visibles en Infesto (PELLO, 1967); 3) Décrochements NE-SW.

CONCLUSIONES

— El emplazamiento del Manto del Ponga, al igual que todos los mantos y escamas de la Región de Mantos se debe a un despegue general situado por debajo del nivel de calizas y dolomías del Georgiense superior y Acadiense.

— El mecanismo de emplazamiento es similar al que se ha descrito para el emplazamiento de los cabalgamientos de las Pine Mountains. Cumberland Plateau y Valley and Ridge Province, de los Apalaches.

— La posición de la superficie de cabalgamiento con respecto al conjunto cabalgado es variable según los casos, pudiendo situarse inmediatamente por encima de la cuarcita ordovícica, de la Caliza de Montaña, por encima de la caliza de La Escalada o en el nivel de pizarras, areniscas y calizas que se le superpone. Pero por lo que se refiere a la región cartografiada suele presentarse siempre en una posición baja (sobre la cuarcita ordovícica o sobre la Caliza de Montaña). Este hecho es particularmente claro en la ventana del Río Color.

— Inmediatamente al E del Manto del Ponga se encuentra una zona con una gran acumulación de calizas; esto puede deberse en parte a la falta de la cuarcita ordovícica por erosión pre-carbonífera (o pre-fameniense) y en parte a que la Caliza de Montaña ha sido empujada hacia adelante a partir de las zonas en que el cabalgamiento se produce sobre la cuarcita ordovícica.

— El replegamiento que con posterioridad han sufrido los mantos y el nivel de erosión impiden ver claramente los efectos secundarios que su emplazamiento debió dar lugar y que son tan marcados en la Meseta Apalachiense. No obstante, los fuertes buzamientos axiales de los pliegues que afectan a los mantos o lo marcado de los buzamientos a lo largo de muchas escamas puede interpretarse como debido en buena parte a la inclinación que tuvo que producirse donde se iniciaba un cabalgamiento, especialmente si se acumulaba la superposición de varias escamas.

— Una vez emplazados los mantos, éstos fueron plegados, superponiéndose a la estructura primitiva una nueva tectónica de pliegues, generalmente de gran radio. Estos pliegues se formaron por el mecanismo del plegamiento concéntrico, no obstante y a pesar de que el tipo de mantos existente los asimila a capas desde el punto de vista de la nueva deformación, el conjunto que se plegaba ya no era una simple superposición de estratos paralelos, sino que existían una serie de estructuras, tales como: lugares en que se acumulan escamas dando espesores mayores, flexiones en las líneas que marcaban el principio de un cabalgamiento, etc. Todo esto interfirió con las nuevas estructuras determinando en unos casos la posición de los pliegues y en otros sus fuertes buzamientos axiales. Este plegamiento de los mantos dio lugar frecuentemente a la inversión de las superficies de cabalgamiento.

BIBLIOGRAFIA

- ADARO, L. DE & JUNQUERA, G., (1916).—Criaderos de España: tomo II. Hierros de Asturias. *Mem. Inst. Geol. Esp.* 1 vol. texto, pp. 1-610, 35 figs., 12 láms.; 1 vol. láms., 10 láms. Madrid.
- BARROIS, CH., (1881).—El mármol amigdaloides de los Pirineos Cantábricos. *Bol. Com. Map. Geol. Esp.*, t. 8, pp. 131-155, 2 láms. Madrid.
- BARROIS, CH., (1882).—Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galicie. *Mém. S. G. Nord.*, t. 2, n.º 1, 630 pp., 20 láms., Lille.
- BUTTS, CH., (1927).—Fensters in the Cumberland overthrust block in Southwestern Virginia. *Virginia Geol. Surv. Bull.* 28, pp. 1-12.

- CLOOS, E. (1961).—Bedding slips, wedges, and folding in layered sequences, *C. R. Soc. Géol. Finlande*, n.º 33., pp. 1066-122. 20 figs., Helsinki.
- CLOOS, E. (1964).—Wedging, bedding plane slips, and gravity tectonics in the Appalachians, in *Tectonics of the Southern Appalachians*, *VPI Dpt. Geol. Sc. Memoir* 1, pp. 63-70. 7 figs., Roanoke.
- COMTE, P. (1959).—Recherches sur les terrains anciens de la Cordillère Cantabrique, *Mem Inst. Geol. Min. Esp.*, t. 60, pp. 1-440. 6 figs., 1 map., Madrid.
- DELEPINE, G. (1928).—Sur les faunes marines du Carbonifère des Asturies (Espagne), *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 187, pp. 507-509, Paris.
- DELEPINE, G. (1932).—Sur l'extension des mers paléozoïques en Asturies, *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 195, pp. 1.401-1.402, Paris.
- DELEPINE, G. (1943).—Les faunes marines du Carbonifère des Asturies (Espagne), (Apéndice sobre los fusulinidos por J. Gubler), *Mem. Acad. Sc. Inst. France*, t. 66, pp. 1-122. 15 figs., 6 láms., Paris.
- DELEPINE, G. & LLOPIS LLADÓ, N. (1956).—Nouvelle faune carbonifère à Latores (Asturies, Espagne), *C. R. somm. Soc. Géol. France*, n.º 7-8, pp. 106-108, Paris.
- ELLENBERGER, F. (1963).—Rabotage basal ou troncature basale ? Réflexions sur les charriages cisailants, *C. R. Ac. Sc., Part^e*, t. 257, pp. 468-471, Paris.
- EILENBERG^R, F. (1964).—Les notions de troncature basale et de troncature sommitale en tectonique tangetielle, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n.º 7, pp. 280-282, Paris.
- ENGLUND, K. J., SMITH, H. L., HARRIS, L. D. & STEPHENS, J. G. (1963).—Geology of the Ewing Quadrangle, Kentucky and Virginia, *Geol. Surv. Bull.* 1142-B, United St. Dpt. Int., Geol. Surv., 23 pp., 1 map., f.t., Washington.
- FALLOT, P. (1944).—Observations sur la tectonique subbétique dans la province de Murcie, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 14. (5.^a ser.), fasc. 1-3, pp. 11-29. 12 figs., Paris.
- HELMIG, H. M. (1965).—The Geology of the Valderrueda Tejerina, Ocejó and Sabero Coal Basins (Cantabrian Mountains, Spain), *Leidse Geol. Meded.*, t. 32, pp. 75-149. 34 figs., 3 láms. f.t., Leiden.
- HERNÁNDEZ-PACHECO, E. & HERNÁNDEZ-PACHECO, F. (1935).—Observaciones respecto a la estratigrafía y tectónica de la Cordillera Cantabroasturiana. Corte geológico a través del extremo oriente de Asturias, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 35, n.º 9, pp. 487-497, 2 figs., Madrid.
- HERNÁNDEZ-PACHECO, E. & HERNÁNDEZ-PACHECO, F. (1936).—Discusión acerca de la nota de los señores Hernández-Pacheco (E. y F.). Corte geológico del extremo oriente de Asturias, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 36, pp. 58-59, Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. (1928).—Discusión de algunos puntos de la hoja geológica de Llanes (Asturias), *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, t. 1, n.º 1, pp. 5-23, 1 fig., 6 láms., Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. (1936).—Sobre las cruzianas de las Sierras Planas (Asturias), *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 36, pp. 14-16. 1 fig., Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P., (1941).—Los criaderos de talco de Lillo (León), *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, n.º 8, pp. 3-48, 3 láms., cortes geol.; 1 lám. pleg., croquis geol. E. 1:10.000. color. Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. (1942).—El Sistema Siluriano, *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.* Explicación del nuevo mapa geológico de España. t. 2, fasc. 1, texto., pp. 1-592., 43 figs., 27 láms., 1 map. f.t.; fasc. 2.º, pp. 593-848. Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. (1949a).—Nota preliminar acerca de fundamentos de una morfología asturiana, estructura de pliegues de agrupación, *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, n.º 19., pp. 181-186, Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. (1949b).—Fundamentos de una morfología asturiana. Estructura de pliegues de agrupación, *Bol. Inst. Geol. Min. Esp.*, t. 62, pp. 351-359, 1 fig., 2 láms., Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. & KINDELAN, J. A. (1950).—Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Explicación de la hoja n.º 32. Llanes, 109 pp., 12 figs., 10 láms. fotos; 2 láms. cortes color; 1 map. E. 1:50.000. Madrid.
- JULIVERT, M. (1960a).—Estudio geológico de la Cuenca de Beleño (Valles altos del Sella, Ponga, Nalón y Esla), *Bol. Inst. Geol. Min. Esp.*, t. 71, pp. 1-346. 72 figs., 17 fotos., 1 map., Madrid.
- JULIVERT, M. (1960b).—La terminación septentrional de la cuenca de Quirós (Cordillera Cantábrica), *Breviora Geol. Astur.*, año 3, ns. 1-2, pp. 19-34. 3 figs., Oviedo.

- JULIVERT, M. (1965).—Sur la tectonique hercynienne à nappes de la Chaîne cantabrique (étude géologique de la région à l'Est du bassin central, Espagne), *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 7, (7.^a ser.), n.^o 4., pp. 644-651, 2 figs., Paris.
- JULIVERT, M. (1966).—Sur la présence du Cambrien à l'Est des Asturies (Chaîne Cantabrique, Espagne), *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 263 (ser. D), n.^o 16, pp. 1.033-1.035, Paris.
- JULIVERT, M. & PELLO, J. (1967).—Las dos etapas principales de deformación herciniana en la Cordillera Cantábrica y el trazado de sus estructuras, *Acta Geol. Hispánica* Inst. Nal. Geol., C.S.I.C., *in Litt.*
- KANIS, J. (1956).—Geology of the eastern zone of the Sierra del Brezo (Palencia, Spain), *Leidse Geol. Meded.*, vol. 21, pp. 377-445, 27 figs., 3 láms., 1 map., 2 láms. f.t., Leiden
- KULLMANN, J. (1961).—Die Goniatiten des Unterkarbons im Kantabrischen Gebirge (Nordspanien) II Stratigraphie, Paläontologie der U. O. Goniatitina Hyatt, *Neues Jb. Geol. Paläont. Abh.*, vol. 113, n.^o 3, pp. 219-326, 12 figs., láms. 19-23, Stuttgart.
- KULLMANN, J., (1962).—Die Goniatiten der Namur-Stufe (Oberkarbon) im Kantabrischen Gebirge (Nordspanien), *Akad. Wiss. Lit. Mainz. Abh. Math. Naturw. Kl.*, t. 6, pp. 1-119, 17 figs., 7 láms., Wiesbaden.
- KULLMANN, J., (1963a).—Die Goniatiten des Unterkarbons im Kantabrischen Gebirge (Nordspanien) II Paläontologie der U.O. Prolecanitina Miller & Furnish. Die Altersstellung der Faunen, *Neues Jb. Geol. Paläont. Abh.*, vol. 116, núm. 3, pp. 269-324., 11 figs., láms. 17-20, Stuttgart.
- KULLMANN, J. (1963b).—Las series devónicas y del Carbonífero inferior con ammonolitos de la Cordillera Cantábrica, *Estudios Geol.*, vol. 19, pp. 161-191, 5 figs., 6 láms., Madrid.
- LOTZE, F., (1945).—Zur Gliederung der Iberischen Meseta, *Geotekt. Forsch.*, Heft. 6, pp. 78-92, Berlín.
- LOTZE, F. (1957).—Zum Alter Nordwetspanischer Quarzit-Sandstein-Folgen, *Neues Jahrb. f. Geol. Paläont.*, Mh., pp. 464-471, Stuttgart.
- LOTZE, F. & SZUY, R., (1961).—Das Kambrium Spaniens, *Akad. Wiss. Lit Mainz, Abh. Math-Naturw. Kl.*, Jahrg. 1961, núm. 6, pp. 283-498, 48 figs., 12 tbls.; núm. 7, pp. 499-594, 23 figs., 15 láms.; núm. 8, pp. 595-693, 30 figs., 19 láms., Wiesbaden.
- LLOPIS LLADÓ, N. (1950a).—Mapa geológico de de las Sierras de Coruxera, La Mostayal y Monsacro, E. 1:25.000, *I. D. E. A.*, Oviedo.
- LLOPIS LLADÓ, N. (1960b).—Mapa geológico de los alrededores de Oviedo, E. 1:25.000, *I. D. E. A.*, Oviedo.
- LLOPIS LLADÓ, N., (1954).—Estudio geológico del reborde meridional de la cuenca carbonífera de Asturias, *Pirineos*, año X., ns. 31-32, pp. 33-177, 29 figs., 11 láms., 1 map, color a escala 1:25.000 Zaragoza.
- LLOPIS LLADÓ, N. (1958).—Las bases estratigráficas del Devónico de Asturias *Brev Geol. Astur.*, año 2, n. 1-2, pp. 13-21, 2 figs., Oviedo.
- MALIADA, L. (1896).—Explicación del mapa geológico de España. Sistemas Cambriano y Siluriano, *Mem. Comp. Map. Geol. Esp.*, t. 2, 515 pp., 35 figs., Madrid.
- MARTINEZ ALVAREZ, J. A. (1962).—Estudio geológico del reborde oriental de la cuenca Carbonífera Central de Asturias, 1 vol. texto, 232 pp., 35 figs., 25 láms.; 1 vol. maps, 2 mps., Inst. Est. Asturianos, Oviedo.
- MARTINEZ ALVAREZ, J. A. (1965).—Rasgos geológicos de la zona Oriental de Asturias, Publ. Diputación Prov. Oviedo (I.D.E.A.), 132 pp., 8 figs., 5 cuadros, 11 láms., 1 map. f. t., Oviedo.
- MENGAUD, L. (1920).—Recherches dans la région Cantabrique, *Imp. Vve. Bonnet.*, 1 vol., 370 pp., 18 láms., 1 map. pleg., Toulouse.
- MILLER, R. & BROSGE, W. P. (1954).—Geology and oil resources of the Jonesville District, Lee County, Virginia, *Geol. Surv. Bull.* 990, United St. Dpt. Int., Geol. Surv., 240 pp., 35 figs., 9 láms. f. t. Washington.
- MILLER, R. L. & FULLER, J. O. (1954).—Geology and oil resources of the Rose Hill District - the Fenster area of the Cumberland Overthrust Block - Lee County, Virginia, *Virginia Geol. Survey, Bull.* 71, 383 pp., 17 figs., 50 láms., Charlottesville.
- PAILLETTE, A. (1845).—Recherches sur quelques-unes des roches qui constituent la province des Asturies (Espagne), *Bull. Soc. Géol. France*, 2.^a ser., vol. 2, pp. 439-457, 10 figs., 1 lám., Paris.

- PATAC, I. (1926).—La formación uraliense asturiana. Estudios de cuencas carboníferas, 1 vol., 54 pp., 28 láms. Gijón.
- PELLO, J. (1967).—Estudio geológico de la prolongación N del borde oriental de la Cuenca minera central de Asturias, (NW de España). *Trabajos de Geol.*, Univ. de Oviedo, núm. 1. Oviedo.
- PELLO, J. & PHILIPPOT, A. (*in litt.*).—Sur la présence du Llanvirn au Puerto Sueve (zone orientale des Asturies, NW de l'Espagne), *C. R. Somm. Soc. Géol. France.*, Paris.
- QUIROGA, F. (1881).—Noticias petrográficas, *An. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 16, pp. 209-222. 2 figs., Madrid.
- RÄDIG, F. (1966).—Eine Oberdevon-Fauna aus dem östlichen Asturien (Spanien) und die Schichtflücke unter den Knollenkalken des Vesé, *Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges.*, t. 115, (1963), num. 2-3, pp. 515-523. 1 ig., Stuttgart
- RICH, J. L. (1934).—Mechanics of low angle overthrust faulting as illustrated by Cumberland thrust block, Virginia, Kentucky and Tennessee, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, vol. 18, núm. 12, pp. 1584-1596, 9 figs. Tulsa.
- RODGERS, J. (1950).—Mechanics of Appalachian folding as illustrated by Sequatchie anticline Tennessee and Alabama. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, vol. 34, núm. 4, pp. 672-681. 4 figs., Tulsa.
- RODGERS, J. (1953).—Geologic map of East Tennessee with exploratory text. *Tennessee Div. Geol. Bull.*, 58, pt. 2, 168 pp., 1 map. E. 1:125.000.
- RODGERS, J. (1963).—Mechanics of Appalachian foreland folding in Pennsylvania and West Virginia, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, vol. 47, pp. 1527-1536, Tulsa.
- RUPKE, J. (1965).—The Esla Nappe, Cantabrian Mountains (Spain), *Leidse Geol. Meded.*, t. 32, pp. 1-74; 34 figs., 6 láms. f. t., Leiden.
- SAENZ GARCIA, C. (1943).—Notas y datos de estratigrafía española, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 41, pp. 115-119. Madrid.
- SAENZ GARCIA, C. (1944).—Notas y datos de estratigrafía española, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 42, pp. 487-493. Madrid.
- SCHINDEWOLF, O. H. & KULLMANN, J. (1958).—Cephalopoden-führendes Devon und Karbon im Kantabrischen Gebirge (Nordspanien), *Neues Jb. Geol. Paläontol.*, Mh., n. 1, pp. 12-20. 1 map., Stuttgart. Traducción por J. GOMEZ DE LLARNA. Goniatites devónicos y Carboníferos de la Cordillera Cantábrica, *Estudios Geol.*, vol. 14, núm. 37, pp. 45-53, 1 fig. Madrid. 1958.
- SCHULZ, G. (1858).—Descripción geológica de la provincia de Oviedo. 1 vol., 133 pp., 1 fig. 1 map., Madrid.
- SITTER, L. U. DE. (1959).—The Rio Esla nappe in the zone of León of the Asturian Cantabric Mountain Chain, *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, núm. 56, pp. 3-24, 6 figs. Madrid.
- SITTER, L. U. DE. (1960).—Crossfolding in non-metamorphic of the Cantabrian Mountains and in the Pyrenees. *Geol. en Mijnbouw.* Jaarg. 22. 39, pp. 189-194, 6 figs., Gravenhage.
- SITTER, L. U. DE. (1961).—Establecimiento de las épocas de los movimientos tectónicos durante el Paleozoico en el cinturón meridional del orógeno cántabro-astur, *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, núm. 61, pp. 51-61. Madrid.
- SITTER, L. U. DE. (1962).—The structure of the Southern slope of the Cantabrian Mountains, *Leidse Geol. Meded.*, v. 26, pp. 255-264, 3 láms. f. t., Leiden.
- SITTER, L. U. DE. (1965).—Hercynian and Alpine orogenies in Northern Spain, *Geol. en Mijnbouw.* Jaarg. 44. núm. 11, pp. 373-383. 9 figs., Gravenhage.
- SJERP, N. (1967).—The Geology of the San Isidro-Porma area (Cantabrian Mountains, Spain), *Leidse Geol. Meded.*, vol. 39, pp. 55-128. 62 figs., 2 láms. 1 map., 2 láms. f. t., Leiden.
- STEARNS, R. G. (1955).—Low-angle overthrusting in the Central Cumberland Plateau Tennessee. *Bull. Geol. Soc. Am.*, vol. 66, núm. 6, pp. 615-628, 5 figs., New York.
- SWINGLE G. D. *et al.* (1966).—Geologic Map of Tennessee, East sheet, E. 1:250.000 State of Tenn., Dpt. Conserv., Div. Geol.
- SWINGLE, G. D.; MILLER, R. A.; LUTHER, E. T. *et al.* (1966).—Geologic Map of Tennessee, East-Central sheet, E. 1:250.000. State of Tenn., Dpt. Conserv., Div. Geol.
- VAN ADRICHPM BOOGAERT, H. A. (1967).—Devonian and Lower Carboniferous Conodonts of the Cantabrian Mountains (Spain) and their stratigraphic application, *Leidse Geol. Meded.*, vol. 39, pp. 129-192, 68 figs., 3 láms., Leiden.

- VAN ADRIJCHM BOOGAERT, H. A.; BREIMER, A.; KRANS, TH. F. & SJERP, N. (1963).—A new stratigraphic interpretation of Paleozoic sections in the region between San Isidro Pass and Tarna Pass (Province of Leon, Spain). *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, núm. 70, pp. 131-135. 1 fig., Madrid.
- VAN GINKEL, A. C. (1965).—Carboniferous fusulinids from the Cantabrian Mountains (Spain). Part I.—Systematic Paleontology of Spanish fusulinid faunas. Part II.—Spanish carboniferous fusulinids and their significance for correlation purposes. *Leidse Geol. Meded.*, vol. 34, part. I. pp. 1-170, 1 fig.; part. II. pp. 173-225. 13 figs., 2 láms., f. t. 5 apéndices (ap. V, con 53 láms. fósiles), Leiden.
- WAGNER, R. H. (1959).—Flora fósil y estratigrafía del Carbonífero de España NW y Portugal N. *Estudios Geol.*, vol. 15 (homenaje a M. San Miguel de la Cámara), pp. 393-420, 6 figs., Madrid.
- WAGNER, R. H. (1962a).—A brief review of the stratigraphy and floral succession of the Carboniferous in NW Spain. *C. R. IV Congr. Av. Estud. Strat. Géol. Carbonif.*, t. 3. pp. 753-762, láms. 12-16. Heerlen.
- WAGNER, R. H. (1962b).—Discordancia bretónica en el NE de Palencia (España). *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, núm. 67, pp. 17-24, 2 figs., Madrid.
- WAGNER, R. H. (1965).—Paleobotanical dating of Upper Carboniferous folding phases in NW Spain. *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.*, t. 66. pp. 1-169, 1 fig., 77 láms. Madrid.
- WAGNER, R. H. & WAGNER-GENTIS, C. H. T., (1963).—Summary of the stratigraphy of the Upper Paleozoic rocks in NE Palencia, Spain. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, serie B, t. 66. pp. 149-163.
- WAGNER-GENTIS, C. H. T. (1963).—Lower Namurian goniatites from the Griotte Limestone of the Cantabric Mountain Chain. *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, núm. 69 pp. 5-42, láms. 1-8. Madrid.
- WILSON, C. W. & STEARNS, R., (1958).—Structure of the Cumberland Plateau, Tennessee. *Bull. Geol. Soc. Am.*, vol. 69, núm. 10. pp. 1283-1296, 8 figs., New York.

ESTUDIO GEOLOGICO DE LA PROLONGACION DEL BORDE ORIENTAL DE LA CUENCA MINERA CENTRAL DE ASTURIAS (NW de España)

POR

J. PELLO MUÑIZ *

ABSTRACT

The Sierra of Ques and the Suevo Massif, form the northern prolongation of the eastern border of the Central Coal Basin of Asturias. Here was for the first time dated the base of the Llanvirn through the discovery of Graptolites (*Didymograptus bifidus* Hall.) in the shales overlying the armorican quartzite of the Suevo. Consequently, the age of the armorican quartzite must be considered as belonging to the Skiddaw.

Underlying the armorican quartzite are also Cambrian strata dated as Acadian-Potsdamian related to several overthrusts.

The outstanding feature in the tectonics of that region is the remobilization of these hercynian overthrusts during the alpine orogeny giving rise to faults affecting the mesozoic and tertiary cover.

INTRODUCCION

El estudio que nos ocupa, situado en la zona oriental de Asturias (véase mapa y esquemas de situación), abarca desde Colunga a Ribadesella por el N, y de Ceceda a Arriondas por el S.

El núcleo central de esta área lo constituye el macizo del Suevo, que comienza frente a la costa en la región septentrional y termina más al SW en las inmediaciones de la Sierra de Antayo. Al S. de ésta, la Sierra de Ques, establece el enlace del Suevo con el borde oriental de la Cuenca Carbonífera Central.

ESTRATIGRAFIA

La estratigrafía del Paleozoico de esta región está, pues, estrechamente ligada a la del borde oriental de la Cuenca Minera. Aflora también la cobertera posthercyniana que cubre gran parte del área estudiada y que en el borde oriental raramente se encuentra.

* Departamento de Geomorfología y Geotectónica (Universidad de Oviedo). Este trabajo se benefició de la ayuda prestada para el Fomento de Investigación en la Universidad.

Los cortes de la figura 1 permiten observar toda la sucesión estratigráfica que aparece. De muro a techo es la siguiente:

- 1) 10-20 m. calizas gris-verdosas de grano grueso con abundante glauconita. En algunos puntos hacia el techo se hacen algo rojizas. (Acadiense.)
- 2) 10-20 m. pizarras verdes glauconíticas. A veces hacia la base se hacen también rojas. (Acadiense.)
- 3) 10-160 m. pizarras alternando con areniscas y cuarcitas glauconíticas que gradualmente pasan al nivel superior. (Potsdamiense-Tromadoc.)
- 4) 2.0-260 m. cuarcitas blancas de aspecto masivo, con alguna que otra intercalación de pizarras; en algunos puntos con niveles conglomeráticos hacia la base y una capa de hierro hacia el techo (Sueve). Cuarcita Armoricana (Skiddawienne.)
- 5) 50-120 m. sucesión pizarrosa con algunas capas intercaladas de mineral de hierro. Sólo aflora en el Sueve y su prolongación S de la Sierra de Ques. (Llanvirniense.)

Para este tramo puede considerarse aceptable el corte de ADARO y JUNQUERA (1916) basado en las explotaciones mineras de la época. En la actualidad los trabajos mineros están abandonados, por lo que sólo fue posible verificar observaciones superficiales. Con base en todo esto se puede hacer la siguiente subdivisión de muro a techo:

- a) 0.4-2 m. capa de mineral de hierro oolítico. Hacia el N más rica en hematites; hacia el S más enriquecida en siderita.
- b) 20-50 m. pizarras ampelíticas.
- c) 0.5-3 m. capa de mineral de hierro de composición análoga a la anterior pero algo más pobre.
- d) 10-30 m. pizarras ampelíticas.
- e) 1.3 m. capa de mineral de hierro más pobre que las anteriores.
- f) 10-20 m. pizarras ampelíticas.
- g) 5-10 m. areniscas de grano grueso. En algunos niveles conglomeráticas (cantos entre 1 y 4 cm). La base suele estar mineralizada por óxidos de hierro.

Por encima de este conjunto, o directamente encima de la cuarcita armoricana cuando éste no existe, aparece ya toda la sucesión carbonífera, en la que de muro a techo se distinguen los siguientes tramos:

- 6) 20-30 m. "serie Griotte". constituida aquí en sus niveles basales por pizarras y radiolaritas, a las que se superponen calizas rosadas nodulosas con algunos bancos poco potentes de radiolaritas. El techo está constituido por calizas rosadas compactas bien estratificadas. (Viseense.)
- 7) 300-200 m. "Caliza de Montaña", representada por calizas gris-oscuro, fétidas y bien estratificadas en la base; en algunos puntos con niveles brechoideos. Hacia el techo la estratificación se hace menos clara y adoptan aspecto masivo. (Namuriense.) Esta caliza adquiere gran desarrollo en toda el área del Sueve.
- 8) Sucesión de pizarras y areniscas con calizas interestratificadas que pierden importancia hacia el techo. En el Sueve lo mismo que en todo el borde Oriental de la Cuenca Minera, la segunda caliza adquiere gran desarrollo 100-150 m. "caliza masiva", y es de aspecto más claro que la "Caliza de Montaña". Por encima de ella, existen además multitud de bancos calcáreos pero de mucha menor importancia, siendo excepcionales potencias superiores a los 40 metros. Por el contrario, más al E. en la zona de Ribadesella, la primera caliza que se sitúa encima de la de montaña, es la que tiene caracteres de caliza masiva adquiriendo además gran potencia, que aunque difícil de evaluar, parece probable que sobrepase los 500 m. Hacia el SW esta banda se divide en dos por la aparición de una intercalación pizarrosa entre ambas. A todo este conjunto se le puede asignar edad Westfalicense.
- 9) "Cobertera discordante". Se puede distinguir aquí, de muro a techo la siguiente sucesión:
 - a) Permo-Trias. En algunos puntos con niveles conglomeráticos hacia la base, a los que se superponen pizarras y areniscas con elementos volcánicos. Estos niveles afloran al W y N del Sueve, pudiendo observarse un corte muy claro en

la Riera. Al N del Suevo, los conglomerados y elementos volcánicos desaparecen y son sustituidos por pizarras y algunas areniscas de facies Bunt. Estudios detallados de esta sucesión podrían permitir la diferenciación entre el Pérmico y el Trias con base en la posible transgresión del Lunt hacia el E.

b) Jurásico. Se superpone algo discordante al Permo-Trias en la parte N del mapa frente a la costa. La sucesión comienza con dolomías a las que suceden calizas tableadas con finos bancos de pizarras.

c) Cretáceo. El cretáceo aflora solamente al S, a ambos lados de la sierra de Ques. Se caracteriza porque al SW sus tramos basales, discordantes sobre la caliza de montaña, están constituidos por conglomerados silíceos a los que se superponen arenas con algunas areniscas y calizas hacia la parte alta; a este conjunto se le puede asignar edad Albiense-Aptiense (LLOPIS, 1956, ALMELA & RIOS, 1962).

Por encima se encuentra ya una sucesión de franco dominio calizo (entre la que aparece algún banco de arenas, pizarras y margas que se pueden considerar ya de edad Cenomanense-Turonense. (KARRENBERG, 1934, LLOPIS, 1956, ALMELA & RIOS, 1962.) Hacia el NE y E la sucesión basal es transgredida por estos niveles que se apoyan discordantes sobre el Carbonífero.

d) Terciario. Su distribución es análoga a la del Cretáceo, apoyándose disconforme sobre él. La principal característica de esta sucesión es la presencia de un potente conglomerado calizo en todo semejante a la llamada "Pudinga de Posada" en el N de Oviedo (GÓMEZ DE LLARENA, 1929). Presenta frecuentes intercalaciones de arenas y margas arenosas. Al W éstas constituyen la base del Terciario, mientras que hacia el E pierden importancia y llegan incluso a desaparecer en algunos puntos, como en la zona de Infiesto, donde el conglomerado se apoya directamente sobre las calizas cretáceas. A todo el conjunto se le puede asignar edad Oligocena (GÓMEZ DE LLARENA, 1929, 1934, KARRENBERG, 1934, LLOPIS, 1954, 1957).

EL CÁMBRICO

Ninguno de los autores anteriores que han estudiado la región se percató claramente de la existencia de sedimentos cámbricos. Los niveles 1, 2 y 3 de la columna, si bien no han proporcionado fauna clasificable, deben atribuirse al Cámbrico por presentar facies similares y ocupar la misma posición estratigráfica que el Cámbrico bien datado en otros puntos de la Cordillera Cantábrica, principalmente, más al S, entre Sebares y San Juan de Beleño, y entre Campo de Caso y Tarna (JULIVERT 1965, 1966; LOTZE & SZUY, 1961).

En primera aproximación, pues, las calizas del tramo 1 pueden representar la parte inferior del Acadiense; las pizarras verdes del tramo 2 serían también Acadienses, y en las pizarras, areniscas y cuarcitas del tramo 3 lo mismo que en otros lugares, se situaría de forma imprecisa el límite Cámbrico-Ordovícico (Potsdamiense-Tremadoc).

Todos estos niveles cámbricos afloran en la escama de Ribadesella y en la vertiente Oriental del Suevo, donde forman los frentes de tres escamas cabalgantes muy apretadas, de aquí que no se encuentren los tramos georgienses inferiores a las calizas del tramo 1 y que éstas aparezcan de forma irregular y discontinua constituyendo un nivel de despegue (JULIVERT 1965). Al S existen otros afloramientos en cuya prolongación se encuentran algunos de los yacimientos fosilíferos encontrados por JULIVERT (1966).

EL ORDOVICICO

El Ordovícico inferior, perfectamente concordante con el Cámbrico, queda ya bien definido cuando se llega a la cuarcita blanca conocida como "Cuarcita

Armoricana" (nivel 4 de la columna), que desde antiguo fue atribuida al Arenig por las Cruzianas y otras pistas que suele contener, aunque en realidad la edad de estas cuarcitas de la zona Oriental de Asturias fue siempre muy discutida y aún en trabajos bastante recientes se mantiene tal controversia. A título de ejemplo citaremos la opinión de algunos autores.

Los primeros en identificar esta cuarcita del Suevo y otros puntos de la zona oriental con la Armoricana, fueron ADARO y JUNQUERA (1916). Siguen esta idea HERNANDEZ SAMPELAYO (1936, 1942) y DELEPINE (1932, 1943). Anteriormente, SCHULZ (1858), no solo manifiesta muchas dudas en cuanto a su edad, sino también en cuanto a la edad de los demás terrenos aquí representados. BARROIS (1882), MALLADA (1896), MENGAUD (1920), SAENZ-GARCIA (1943, 1944), SCHINDEWOLF & KULLMANN (1958) y DE SITTER (1962) la atribuyen al Devónico superior. HERNANDEZ PACHECO, E. y F. (1935, 1936) la consideran como Carbonífera.

En nota reciente enviada a la Sociedad Geológica de Francia, el autor de este trabajo, en colaboración con el Prof. PHILIPPOT expone ya los motivos que permiten precisar edad Skiddawiense para la "Cuarcita Armoricana" del Suevo; más adelante se volverá a insistir sobre ello. A lo largo de toda esta unidad del Suevo aparece por encima de la cuarcita la sucesión pizarrosa 5 de la columna. La serie está invertida en muchos puntos (véase segundo corte de la fig. I). En los tramos basales, nivel "b" de la columna, JUNQUERA encontró un ejemplar de *Asaphus nobilis* BARR., que atribuyó al Llandeilo (equivalente a las "pizarras de Luarca"). ADARO & JUNQUERA (1916) admiten además el Gotlandiense en los tramos altos de estas pizarras del Suevo en virtud de una fáunula encontrada por ellos y estudiada por SAMPELAYO (1942) que dio las siguientes especies: *Lingulella* sp., *Orthis redux* BARR., *O. testudinaria* Dalm., *O. calligramma* var. *plicata* Som., *Strophomaena* sp. Para SAMPELAYO esta fauna caracteriza el Llandeilo y no constituye ningún indicio de la presencia del Gotlandiense. Este mismo autor clasificó además unos Trilobites, encontrados por CUETO RUIZ-DIAZ, como *Calymene pulchra* BARR., *Calymene tristani* BRONG., *Illeenus hispanicus* VERN. & BARR., y los consideró como una prueba más de la existencia del Llandeilo.

El hecho de que estas faunas no hayan sido reencontradas por otros autores fue causa de que no hubiese acuerdo general en cuanto a la edad de estas pizarras. MENGAUD (1920) las considera Carboníferas, hecho que fue criticado ya por DELEPINE (1943). En trabajo reciente MARTINEZ ALVAREZ (1965) sigue la idea de MENGAUD. Descubrimientos paleontológicos recientes (PELLO & PHILIPPOT, 1967) han puesto de manifiesto la existencia de Graptolites de la especie *Didymograptus bifidus* Hall. a seis metros por encima de la capa de hierro con muro en la cuarcita. Este hallazgo ha permitido situar estas capas en la base del Llanvirniense (Zona 6 de ELLES). Una exploración posterior de este yacimiento (un metro por encima) proporcionó Trilobites de la especie *Neseuretus tristani* Brong. (= *Calymene tristani* BRONG.), según clasificación del Prof. C. SDZUY de la Universidad de Würzburg, y varios restos de Asaphideos aún por determinar. Asociados con estos Trilobites aparecen también restos de Braquiópodos que tampoco fueron clasificados.

El afloramiento más oriental de estas pizarras se encuentra en el flanco S del sinclinal de Bones, donde su base es cortada por un frente de cabalgamiento.

En el resto de la región estudiada, el Carbonífero se apoya directamente sobre la Cuarcita Armoricana. Esta laguna estratigráfica es característica de toda la zona oriental de Asturias; en algunos lugares se ha citado la existencia de unos pocos metros de Devónico superior.

EL CARBONIFERO

La base del Carbonífero está constituida por la caliza griotte, cuya edad Viscense es generalmente aceptada. No obstante, en el mencionado sinclinal de Bones aparece un pequeño afloramiento de liditas tournaisienses (*) por debajo de la griotte, que parecen estar ligadas a los conglomerados que coronan las pizarras del Sueve. Por ello, es muy verosímil que estos conglomerados constituyan el paso del Fameniense al Tournaisiense, siendo equiparables a la arenisca de La Ermita, tal como supone VAN ADRIEHEM BOOGAERT (1965) para otros puntos de la zona oriental.

El verdadero problema de la edad del Carbonífero comienza a partir de la Caliza de Montaña y de los tramos superiores donde se encuentra la caliza masiva. En efecto, según WAGNER (1962) debe aceptarse edad Namuriense para la Caliza de Montaña de la zona occidental de la Cuenca Minera. Por otra parte VAN GINKEL (1965) sitúa la caliza masiva en el Westfaliense C. Este hecho plantea varios problemas, entre otros, un acusado diaconismo de la Caliza de Montaña, cosa poco probable, o la existencia de una laguna estratigráfica importante por debajo de la caliza masiva, idea apuntada ya por VAN GINKEL (1965), SJERP (1967) y JULIVERT (1967).

LA COBERTERA POSTHERCINIANA

En la columna estratigráfica que se ha descrito se dio una somera idea de los materiales de la cobertera y no es nuestro propósito ampliarla más ya que solamente se la cartografió como consecuencia del interés que presenta en cuanto a la tectónica Alpídica y sus relaciones con la Herciniana.

TECTONICA

De acuerdo con el esquema adjunto al mapa y con la nomenclatura utilizada por JULIVERT (1965) haremos la siguiente descripción de unidades tectónicas: a.—Conjunto cabalgante del Sueve. b.—Escama de Ribadesella. c.—Escama de Espinaredo.

(*) El Tournaisiense no ha sido considerado en la columna estratigráfica ni tampoco se ha cartografiado como consecuencia de sus escasos afloramientos y su poca potencia.

a) CONJUNTO CABALGANTE DEL SUEVE.

El conjunto cabalgante del Suevo, alineado de NE a SW, constituye la prolongación hacia el N de las escamas de Laviana y Rioseco, siendo la escama de Laviana la que forma el borde oriental de la Cuenca Minera.

Por el SW, a todo lo largo de la Sierra de Ques, el conjunto del Suevo aflora incompleto por estar a ambos lados recubierto en gran parte por el Cretáceo y el Terciario. La parte oriental de la cobertera está fallada con el Cámbrico-Ordovícico de la Sierra de Ques; dicha falla se observa muy bien en las inmediaciones de Infiesto, por la carretera de Oviedo a Ribadesella, donde el Terciario y el Cretáceo buzando de 10 a 15° al NW. En la zona de contacto con la cuarcita armoricana las capas terciarias se pliegan como consecuencia del arrastre producido por la falla, buzando ahora hacia el SE, lo cual parece indicar que tal falla se originó durante la deposición del Terciario.

La cobertera de la vertiente occidental de la Sierra de Ques está buzando igualmente hacia el NW y es discordante sobre el Paleozoico.

Más hacia el N, entre la Cuesta de Cayón y el macizo del Suevo, se pierde la continuidad del Paleozoico como consecuencia de unirse el recubrimiento de ambos lados y de producirse un par de fallas en su parte N que desplazan algo de zócalo. A partir de Cofiño, la cobertera desaparece en gran parte, permitiendo aflorar el frente de este conjunto hasta Ribadesella para luego internarse en el mar. Dicho frente está constituido por tres escamas cabalgantes muy apretadas en las que en su parte basal afloran niveles cámbricos. Las tres escamas se cortan en la carretera de Arriondas a Colunga por el Fito donde se pueden hacer buenos cortes del Cámbrico-Ordovícico. Al S de Villar la segunda y tercera escama se fusionan en una sola aumentando así la potencia de los afloramientos del Cámbrico.

En la primera de estas escamas el Cámbrico cabalga a la sucesión de pizarras con calizas interestratificadas del Carbonífero, pero más al NE el frente cambia gradualmente de nivel, pasando de las calizas cámbricas a la Caliza de Montaña en las inmediaciones de Ribadesella. Este cambio está relacionado con la aparición del sinclinal de Bones, cuyo núcleo está formado por la Caliza de Montaña, siendo su flanco S el que ahora cabalga a la sucesión pizarrosa. Su flanco N aparece también incompleto por ser cabalgado por la Cuarcita Armoricana de la segunda escama.

La parte N de la Caliza de Montaña de este sinclinal queda recubierta por el Jurásico. En Ribadesella, después de pasar el puente en dirección a la playa, y también más al E en el acantilado de la costa, se ve el Jurásico hundido en contacto por falla con la caliza masiva; esta falla sigue también la alineación del primer frente cabalgante del conjunto del Suevo.

En la segunda escama el Cámbrico cabalga a la Cuarcita Armoricana; en la zona S del Suevo el Cámbrico basal está constituido por las calizas acadienses, pero hacia el N éstas van desapareciendo poco a poco, y también las pizarras

de encima hasta el sinclinal de Bones, donde la Cuarcita Armoricana cabalga el flanco N de dicho sinclinal haciendo desaparecer la cuarcita y pizarras llanvirnienses de este flanco.

La tercera escama cruza la carretera a la altura del mirador del Fito. Su estructura es análoga a la anterior, pero en ella no se observan las calizas acadienses en ningún punto, siendo las pizarras del Potsdamiense-Tremadoc los niveles más bajos que afloran.

A partir de aquí hacia el W la sucesión es normal pero invertida en muchos puntos. Esto se debe a que la Cuarcita Armoricana está plegada formando un pequeño sinclinal y anticlinal que son cortados a distinto nivel por la erosión (véase el segundo corte de la fig. I).

Hacia la parte media del Suevo, la Caliza de Montaña forma una amplia panza debida probablemente a un efecto análogo al anterior.

La sucesión pizarrosa que se sitúa encima de la Caliza de Montaña está en contacto normal con ella, aunque en algunos puntos todavía invertida. Sólo al N, donde la Caliza de Montaña aparece más estrecha, el contacto es fallado; tal falla se observa en el acantilado costero, donde el Jurásico se hunde en contacto con la Caliza de Montaña, y cerca del kilómetro 12 de la carretera de Ribadesella a Villaviciosa donde aparece una sucesión de pizarras carboníferas incompleta por su base y en contacto con la Caliza de Montaña.

Más al SW existe una falla de alineación NE-SW que delimita el Permo-Trias, en su parte S, con el Carbonífero de la zona de Torazo. Esta falla no fue seguida dentro del Carbonífero ya que esto implica un estudio exhaustivo de estos niveles que, por otra parte, se sale fuera de nuestro propósito.

Toda la zona cartografiada en el mapa está además afectada por fallas que se alinean E-W ó NW-SE y que afectan indistintamente al zócalo y a la cobertera. De ellas se hablará posteriormente en el capítulo dedicado a la tectónica alpídica.

b) ESCAMA DE RIBADESELLA

El frente de esta escama corta la carretera general de Santander a Oviedo en el kilómetro 133,5 a la altura en Frias en dirección NW-SE, se incurva luego describiendo un arco para tomar la dirección NE-SW enlazando por el S con la escama de Campo de Caso (JULIVERT 1965, 1967) a través de una pequeña área donde se oculta bajo el Cretáceo del valle del Piloña.

En general muestra un frente único, pero entre Cavarga y Tresmonte aparece otra pequeña escama que enlaza con la anterior en dichas localidades.

A lo largo de la escama principal afloran las calizas acadienses de forma bastante constante, pero a ambos lados del recubrimiento cretácico cambia de nivel hasta ser la Caliza de Montaña la que forma el frente.

Al SE del mapa aparece una pequeña porción de la escama de Espinaredo que se oculta después bajo el Cretáceo. Dicha escama entra ya en su totalidad dentro del estudio de JULIVERT (1967), por lo que aquí se prescindirá de su descripción.

TECTÓNICA HERCINIANA

En toda la región estudiada la tectónica herciniana se caracteriza por ser fundamentalmente una tectónica de escamas que en algunos casos llegan a constituir verdaderos mantos (JULIVERT, 1965, 1967) aunque éstos quedan ya fuera del mapa. Los pliegues son, pues, muy poco abundantes existiendo, no obstante, alguno como el ya mencionado sinclinal de Bones.

El emplazamiento de las escamas tuvo lugar de NW a SE y su frente aparece invertido en algunos puntos, por lo que tienen la falsa apariencia de fallas directas. A veces, como ocurre en Infesto y otras partes, el frente de las escamas está relacionado con fallas que afectan a la cobertera sin que por lo demás ésta manifieste otras estructuras del zócalo. Este hecho debe interpretarse como una removilización de las estructuras hercinianas durante la orogénesis alpídica.

Vista así la relación orogénesis herciniana-orogénesis alpídica, el primer problema que se plantea es el momento de emplazamiento de las escamas y de la formación de los escasos pliegues, pero poco se puede decir a este respecto de la observación del mapa si no se recurre al conocimiento que se tiene de otras zonas de la Cordillera Cantábrica.

JULIVERT (1965, 1967) destaca la importancia de la existencia de dos etapas de deformación herciniana al oriente de la Cuenca Minera. PELLO (1966) encuentra estos momentos de deformación en el borde NW de dicha Cuenca donde a la vez que las escamas, se desarrollan abundantes pliegues. Por último, JULIVERT & PELLO (1967) muestran la relación existente entre dichas etapas y cómo éstas se desarrollan en todo el ámbito cantábrico. Aunque no entran a discutir la edad de las mismas por suponerlo problema excesivamente complejo en relación con los conocimientos actuales, admiten edad intrawestfaliense para la primera, que da lugar al emplazamiento de mantos y formación de pliegues paralelos a los mismos y edad intraestefaniense para la segunda, que produce pliegues de gran radio que deforman las estructuras anteriores y son los responsables de la inversión de los frentes cabalgantes.

Por consiguiente, en la zona estudiada, hay que admitir: 1.º Que la deformación herciniana ha tenido lugar en dos etapas. 2.º Que la primera de ellas es la más aparente originando escamas y algunos pliegues en dirección NE-SW. 3.º Que a la segunda deformación se deben el arqueamiento de la escama de Ribadesella y el codo que comienza a verse en la esquina SW del mapa, correspondiente a la escama de Laviana, así como la inversión de los frentes cabalgantes.

En la tectónica de estos frentes se observa un nivel de despegue tipo apalachense por debajo de las calizas y dolomías acadienses (JULIVERT, 1965, 1967), que en ocasiones asciende a niveles superiores.

Por último, algunas fallas de décrochement cortan las estructuras anteriores, pero como una buena parte de ellas afecta también a la cobertera, se discutirá el problema de su emplazamiento al hablar de la tectónica alpídica.

TECTÓNICA ALPÍDICA

El escaso espesor, 300 metros como máximo, de la cobertera cretácico-terciaria (véanse cortes IV y V de la fig. I), sólo permite el desarrollo de una tectónica germanotípica (KARREBERG, 1934, LLOPIS, 1954, y otros). Es por ello, por lo que la estructura de la cobertera aparece claramente influenciada por la estructura herciniana del zócalo. En este sentido hemos aludido ya a la génesis de la falla que, a la entrada de Infiesto, limita la Cuarcita Armoricana de la Cuesta de Cayón con los depósitos cretácico-terciarios, interpretándola como una removilización de un accidente herciniano del zócalo.

Bajo este punto de vista, la complicada red de fallas que afectan a la cobertera pierde parte de su complejidad y se muestra asequible a una más fácil interpretación, pudiendo agrupárselas en dos tipos: a.—Fallas inversas alineadas NE SW o E-W, producidas por removilización de frentes cabalgantes hercinianos o estructuras paralelas a ellos. b.—Fallas inversas alineadas E-W o SSE-NNW, que cortan a los cabalgamientos hercinianos, originadas por un juego posterior de primitivas fallas de décrochement del zócalo.

a.—*Fallas relacionadas con la removilización de cabalgamientos hercinianos o con estructuras paralelas a ellos.*—La más clara e importante de estas fallas es la que pasando por Infiesto limita la parte oriental del paleozoico de la Sierra de Ques y de la Cuesta de Cayón, interrumpiéndose después en la Sierra de Antayo para luego proseguir por la parte S del Suevo hasta cerca de Fíos.

Un caso algo especial lo constituye la falla de Ribadesella, que está relacionada también con las escamas que pasan por Infiesto y el Suevo, pero el carácter hundido del Jurásico hace pensar en que haya podido sufrir más de un juego.

Otra falla inversa importante relacionada con la estructura del zócalo carbonífero es la que en dirección NE - SW pasa entre Torazo y Tresalí; parece estar ligada a una estructura cabalgante dentro de la sucesión pizarrosa carbonífera, pero tal accidente no fue estudiado con precisión en un amplio recorrido.

b.—*Fallas inversas relacionadas con décrochement del zócalo.*—Estas fallas, alineadas E - W o NNW - SSE, siempre que se producen en la cobertera son típicas fallas inversas en las que el labio septentrional constituye el bloque elevado. Presentan gran desarrollo, siendo la de mayor importancia la que limita la parte septentrional de la cobertera cretácico-terciaria del mapa, que por el E se extiende hasta la provincia de Santander y por el W llega hasta Pola de Siero.

No obstante no se trata de una falla única, sino de un mosaico que en la parte occidental, fuera ya del mapa, presenta claramente los caracteres de un desgarré. A partir del Suevo hacia el E, su trazado es zigzagueante como consecuencia de estar superpuesta a fallas del tipo anterior (paralelas a los frentes de cabalgamiento).

Cuando la cobertera ha sido exhumada el zócalo paleozoico está afectado por un desplazamiento horizontal, tal como ocurre entre la Sierra de Antayo y el Suevo, o al N de Arriondas, donde se puede evaluar un desplazamiento horizontal de 2 a 3 kilómetros.

Todo esto indica que estas fallas han sufrido por lo menos dos rejuegos, el primero, de tipo décrochement, probablemente en las postrimerías de la orogénesis herciniana, mientras que el segundo, que dio lugar a fallas inversas en la cobertera, debió de producirse durante la orogénesis sálica.

En consecuencia, la orogénesis alpídica de la región, queda sintetizada en los siguientes aspectos:

- 1.º Desarrollo de una orogenia Germanotípica.
- 2.º Orogenia desarrollada por removilización de las estructuras del zócalo.
- 3.º Formación de dos tipos de fallas inversas en cuanto a su relación con la estructura herciniana: Unas por removilización de frentes de cabalgamiento herciniano, otras por removilización de fallas de décrochement preexistentes en el zócalo.
- 4.º Ambos tipos de fallas se produjeron en la etapa sálica de la orogénesis alpídica.
- 5.º Al menos en el área estudiada, no existe ninguna prueba de la existencia de plegamientos anteriores ni posteriores a la fase sálica, si bien, de las transgresiones habidas y las disconformidades permotrias-Jurásico y cretácico-terciario, se deduce la existencia de movimientos epirogénicos precursores al plegamiento sálico.

BIBLIOGRAFIA

- ALMELA, A. & RÍOS, J. M. (1962).—Investigación del hullero bajo los terrenos mesozoicos de la costa cantábrica (Zona de Oviedo-Gijón-Villaviciosa). *Publ. Empr. Nac. Adaro*, 1 vol., 171 pp., 59 figs., 7 láms., f.t., 1 map. E. 1:50000, cortes, Madrid.
- ADARO, L. DE & JUNQUERA, G. (1916).—Criaderos de España; tomo II, Hierros de Asturias. *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.* 1 vol. texto, pp. 1-610, 35 figs., 12 láms., 1 vol. láms., 10 láms., Madrid.
- BARROIS, CH. (1882).—Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galicie. *Mem. S. G. Nord*, t. 2, n.º 1. 630 pp., 20 láms., Lille.
- CIRY, R. (1933).—La terminaison orientale du massif primaire asturien et la structure de la région mesozoïque qui l'enveloppe vers l'Est. *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 197, pp. 1.445-1.447, Paris.
- DELEPINE, G. (1932).—Sur l'extension des mers paleozoïques en Asturies. *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 195, pp. 1.401-1.402, Paris.

- DELEPINE, G. (1943).—Les faunes marines du Carbonifère des Asturies (Espagne). (Apéndice sobre los fusulinidos por J. Gubler). *Mem. Acad. Scienc. Inst. France*, t. 66, pp. 1-122, 15 figs., 6 láms., Paris.
- GÓMEZ DE LLARENA, J. (1929).—Sobre la pudinga de Posada, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 29, pp. 293-294, Madrid.
- GÓMEZ DE LLARENA, J. (1934).—Algunos ejemplos de cobijaduras tectónicas en Asturias, León y Palencia, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 34, pp. 123-127, 4 figs., láms. VII-VIII, Madrid.
- HERNÁNDEZ-PACHECO, E. y F. (1935).—Observaciones respecto a la estratigrafía y tectónica de la Cordillera Cantabroasturiana. Corte Geológico a través del extremo oriente de Asturias, *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 35, núm. 9, pp. 437-497, 2 figs., Madrid.
- HERNÁNDEZ-PACHECO, E. y F. (1936).—Discusión acerca de la nota de los señores Hernández-Pacheco (E. y F.). Corte geológico del extremo oriente de Asturias, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 36, pp. 58-59, Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. (1936).—Sobre las cruzianas de las Sierras Planas (Asturias), *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 36, pp. 14-16, 1 fig., Madrid.
- HERNÁNDEZ-SAMPELAYO, P. (1942).—El Sistema Siluriano, *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.* Explicación del nuevo mapa geológico de España, t. 2, fasc. 1 texto., pp. 1-592., 43 figs., 27 láms., 1 map. f.t.; fasc. 2.º, pp. 593-848, Madrid.
- JULIVERT, M. (1965).—Sur la tectonique Hercynienne à nappes de la Chaîne Cantabrique (étude géologique de la région à l'Est du bassin central, Espagne), *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 7, (7.ª ser.), n.º 4, pp. 644-651, 2 figs., Paris.
- JULIVERT, M. (1966).—Sur la présence du Cambrien à l'Est des Asturies (Chaîne Cantabrique, Espagne), *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 263 (ser D), n.º 16, pp. 1.033-1.035, Paris.
- JULIVERT, M. (1967).—La ventana tectónica del río Color y la prolongación septentrional del manto del Ponga (Cordillera Cantábrica, España), *Trabajos de Geol. Univ. de Oviedo*, n.º 1, Oviedo.
- JULIVERT, M. & PELLO, J. (1967).—Las dos etapas principales de deformación hercyniana en la Cordillera Cantábrica y el trazado de sus estructuras, *Acta Geol. Hispanica*, Inst. Nac. Geol. C.S.I.C. (*in Litt.*).
- KANIS, J. (1956).—Geology of the eastern zone of the Sierra del Brezo (Palencia, Spain), *Leidse Geol. Meded.*, vol. 21, pp. 377-445, 27 figs., 3 láms., 1 map., 2 láms. f.t., Leiden.
- KARRENBERG, H. (1934).—Die postvariscische Entwicklung des Kantabro-asturischen Gebirges (Nordwestspanien). Beiträge zur Geologie des westlichen Mediterraengebietes, Berlin. Traducción al español por Joaquín Gómez de Llarena: La evolución postvariscica de la Cordillera Cantabro-astúrica, *Publ. Extr. Geol. Esp.*, t. 3, pp. 105-218, fig. 1-20, Madrid, 1946.
- LOTZE F. & SDZUY, R. (1961).—Das Kambrium Spaniens, *Abh. Akad. Wiss. Lit.*, Jahrg. 1961, n.º 6, pp. 283-498, 48 figs., 12 tbls; n.º 7, pp. 499-594, 23 figs., 15 láms.; n.º 8, pp. 595-693, 30 figs., 19 láms., Mainz.
- LLOPIS, N. (1954).—Sobre la tectónica germánica en Asturias, *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.* Tom. homenaje Hernández-Pacheco, E., pp. 415-429, Madrid.
- LLOPIS, N. (1957).—Sobre el cretácico de los alrededores de Oviedo, *Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, t. 57, pp. 257-300, Madrid.
- LLOPIS, N. (1957).—El Terciario continental en los alrededores de Oviedo, *Est. Geol.*, v. 14, n.º 35-36, pp. 287-305, Madrid.
- MALLADA, L. 1896.—Explicación del mapa geológico de España. Sistemas Cambriano y Siluriano, *Mem. Com. Map. Geol. Esp.*, t. 2, 515 pp., 36 figs., Madrid.
- MARTÍNEZ ALVAREZ, J. A. (1965).—Rasgos geológicos de la zona Oriental de Asturias, *Publ. Diputación Prov.*, Oviedo (I.D.E.A.) 132 pp., 8 figs., 5 cuadros., 11 láms., 1 map. f.t., Oviedo.
- MENGAUD, L. (1914).—Sur la tectonique des environs d'Infiesto, Arriondas et Ribadesella, *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 158, pp. 1.381-1.383, Paris.
- MENGAUD, L. (1920).—Recherches dans la région Cantabrique, *Imp. Vve. Bonnet.*, 1 vol., 370 pp., 18 láms., 1 map. pleg., Toulouse.

- PELLO, J. (1966).—Nuevos datos sobre la Estratigrafía y Tectónica del borde NW de la Cuenca Carbonífera Central de Asturias. *Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp. (in litt.)*.
- PELLO, J. & PHILIPPOT (*in litt.*).—Sur la présence du Llanvirn au Puerto Sueve (zone orientale des Asturies. NW de l'Espagne). *C. R. Som. Bull. Soc. Géol. France*.
- RUPKE, J. (1965).—The Esla Nappe, Cantabrian Mountains (Spain). *Leidse. Geol. Meded.*, t. 32. pp. 1-74; 34 figs., 6 láms. f.t. Leiden.
- SÁENZ GARCÍA, C. (1947).—Notas y datos de estratigrafía española. *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 41. pp. 115-119. Madrid.
- SÁENZ GARCÍA, C. (1944).—Notas y datos de estratigrafía española. *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 42. pp. 487-493, 1 fig., 2 láms., Madrid.
- SCHINDEWOLF, O. H. & KULIMANN, J. (1958).—Cephalopoden-führendes Devon und Karbon im Kantabischen Gebirge (Nordspanien). *Neues Jb. Geol. Paläontol.*, Mh., n.º 1. pp. 12-20, 1 map., Stuttgart. (Traducción por J. GÓMEZ DE LLARENA.) Goniatites devónicos y carboníferos de la Cordillera Cantábrica. *Est. Geol.* vol. 14, n.º 37. pp. 45-53. 1 fig., Madrid. 1958).
- SCHULZ, G. (1858).—Descripción geológica de la provincia de Oviedo. 1 vol., 138 pp., 1 fig., 1 map., Madrid.
- SITTER, L. U. DE (1962).—The structure of the Southern slope of the Cantabrian Mountains. *Leidse Geol. Meded.*, v. 226. pp. 255-264. 3 láms. f.t., Leiden.
- SITTER, L. U. DE (1965).—Hercynian and Alpine orogenies in Northern Spain. *Geol. en Mijnbouw*, Jaarg. 44, n.º 11. pp. 373-383. 9 figs. Gravenhage.
- SJERP, N. (1967).—The Geology of the San Isidro-Porma area (Cantabrian Mountains, Spain). *Leidse Geol. Meded.*, vol. 39. pp. 55-128. 62 figs., 2 láms., 1 map. y 2 láms. f.t. Leiden.
- VAN ADRICHEM BOOGAERT, H. A. (1965).—Devonian and Lower Carboniferous Conodonts of the Cantabrian Mountains (Spain) and their stratigraphic application. *Leidse Geol. Meded.*, vol. 39. pp. 129-192. 68 figs., 3 láms., Leiden.
- VAN GINKEL, A. C. (1965).—Carboniferous fusulinids from the Cantabrian Mountains (Spain). Part. I.—Systematic Paleontology of Spanish fusulinid faunas. Part. II.—Spanish carboniferous fusulinids and their significance for correlation purposes. *Leidse Geol. Meded.*, vcl. 34, part. I. pp. 1-170. 1 fig.; part. II, pp. 173-225. 13 figs., 2 láms. f.t., 5 apéndices (ap. V, con 53 láms. fósiles), Leiden.
- WAGNER, R. H. (1962).—A brief review of the stratigraphy and floral succession of the Carboniferous in NW Spain. *C. R. IV Congr. Av. Etud. Strat. Geol. Carbonif* t. 3. pp. 753-762. láms. 12-16. Heerlen.

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).