

**REVISTA**

**DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ENERO - JUNIO 1945**



**AÑO VI**

**NÚMS. XXIX y XXX**

# SUMARIO

	<u>Páginas</u>
<b>Unidades Geológicas estructurales de la Península Hispánica</b> , por Bermudo Meléndez, Dr. en Ciencias Naturales .....	5
<b>Potenciometrías del mercurio en solución alcalina con soluciones de arsénico y antimonio trivalentes</b> , por C. del Fresno y Luis Alvarez Piquero.. .. .	37
<b>Nuevos métodos de trabajo en química orgánica</b> , por Manuel Lora Tamayo, Catedrático de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid.....	55
<b>Crónica Universitaria</b> .....	89





# UNIDADES GEOLOGICAS ESTRUCTURALES DE LA PENINSULA HISPANICA

POR

**BERMUDO MELENDEZ**

DR. EN CIENCIAS NATURALES

(DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)

Conferencia pronunciada el día 29 de agosto de 1944, en el Curso de Verano

*Punto menos que emposible es, tratar de temas geológicos generales en nuestra Patria, sin abordar los referentes a Portugal, pues la línea de separación entre los dos países, más artificial que natural, cruza regiones que de esta forma están repartidas entre las dos naciones hermanas, cual acontece, con nuestra Extremadura que se prolonga al otro lado de la frontera en el Alemtejo portugués y la Beira Baja, o con Galicia que se continúa en la Región Miñota.*

*Por esta razón, vamos a referirnos al conjunto de nuestra Península, y al llegar a este punto, juzgamos muy oportuno señalar la conveniencia de reemplazar la denominación de Ibérica con que gene-*

ralmente se designa, por el de *Hispánica*, adoptado por el profesor H. Pacheco, pues mientras la primera, deriva de uno de los pueblos, los *Iberos*, que antiguamente vivieron en Levante y en el valle del Ebro, sin llegar nunca a ocupar el resto de la Península, donde estaban a la sazón establecidos los *Celtas* en la zona occidental y los *Tartesios* en el sur, la segunda denominación, de «*Hispánica*», deriva de la «*Hispania*» dada por los Romanos al conjunto peninsular.

Prescindiendo, pues, de la división política, más o menos artificiosa, establecida en la Península *Hispánica*, vamos a tratar de esbozar a grandes rasgos las unidades de carácter geográfico-geológico individualizado, que en ella pueden considerarse.

Siguiendo la Escuela del Profesor Hernández-Pacheco, consideraremos sucesivamente:



Figura 1

Unidades estructurales geográfico-geológicas de la Península *Hispanica*, según el Profesor Hernández-Pacheco (E.)

1.—Cordillera Cantábrica. 2.—Montañas Ibéricas. 3.—Frente de Sierra Morena. 4.—Depresión del Ebro. 5.—Plana costera valenciana. 6.—Valle Bético. 7.—Llanura del Sado y Tajo. 8.—Zona litoral cantábrica. 9.—Cordillera Pirenaica. 9 A.—Montañas costero-catalanas. 10.—Macizo Bético. 11.—Montañas costero-lusitanas. 12.—El Algarve.

## A.—MACIZO HESPERICO

1. Región Galaica.
2. Montañas de León y Zamora
3. Altiplanicie del Duero.
4. Región lusitana del Duero.
5. Cordillera Central.
6. Región de Castilla la Nueva:
  - Altiplanicie de la Alcarria.*
  - Fosa del Tajo Medio.*
  - Llanura de la Mancha.*
  - Montes de Toledo y Campos de Calatrava.*
7. Penillanura Extremeña.
8. Sierra Morena.

## B.—MONTAÑAS CIRCUNDANTES AL MACIZO HESPERICO

1. Cordillera Cantábrica.
2. Montañas Ibéricas.
  - Serranías Ibéricas Sorianas.*
  - Serranías Ibéricas Levantinas.*
3. Borde frontal de Sierra Morena.

## C.—LLANURAS EXTERNAS AL MACIZO HESPERICO

1. Depresión del Ebro.
2. Plana costera valenciana.
3. Valle Bético.
4. Llanura del Sado y del Tajo.
5. Zona costera Cantábrica.

## D.—MONTAÑAS PENINSULARES PERIFERICAS

1. Cordillera pirenaica.
2. Montañas costero-catalanas.
3. Cordillera Bética.
  - Montañas penibéticas.*
  - Montañas subbéticas.*
4. Baleares.
5. Montañas costero-lusitanas.
6. Los Algarbes.



Para mayor claridad de lo que va a seguir, conviene tener presente el cuadro siguiente, en el que se marcan la división en sistemas de las eras geológicas, así como su duración en millones de años obtenida por métodos basados en la radioactividad, apareciendo a la izquierda la localización en el tiempo de las principales fases orogénicas.

1. Cárdenas-Cañón
2. Misisipí-Idaho
3. Tropic-Texas
4. Nevada-Idaho
5. Cordillera de Sierra Nevada

#### FASES EXTERNAS AL MACIZO HISPÁNICO

1. Cordillera Hispánica
2. Cordillera de Sierra Nevada
3. Valle Hispánico
4. Montañas del Oeste del Tiro
5. Cordillera de Sierra Nevada

#### FASES INTERNAS AL MACIZO HISPÁNICO

1. Cordillera Hispánica
2. Montañas de Sierra Nevada
3. Cordillera de Sierra Nevada

## DISTRIBUCION EN ERAS Y SISTEMAS, EN RELACION CRONOLOGICA

PLEGAMIENTOS	EDAD	Duración	SISTEMAS	ERAS	MILLONES AÑOS
ALPINOS	0,6	0,6	Pleistoceno	CUATERNARIA	0
		25	Neógeno	TERCIARIA	
	60	Paleógeno			
	140	80	Cretácico		SECUNDARIA
	175	35	Jurásico		
200	25	Triásico	PRIMARIA	200	
HERCINIANOS	240	40			
	310	70		Carbonífero	300
CALEDONIANOS	350	40	Devónico		
	450	100	Silúrico	400	
	540	90	Cámbrico		
HURONIANOS	800	260	Precámbrico	ARCAICA	600
			800		800
	200	Algónquico	900		
			1.000		1.000
	900	Agnostozoico			

## I. EL MACIZO HESPERICO

Corresponde al antiguo núcleo peninsular, y comprende la mayor parte de su territorio, llegando al mar por el N. W. en las costas de la región galaica y la lusitana del Duero.

Está formado por terrenos estrato-cristalinos y paleozoicos, principalmente por pizarras, cuarcitas, neis y micacitas con asomos de grandes masas batolíticas de granito y otras rocas eruptivas en menor cuantía, y es el viejo núcleo alrededor del cual se han ido adosando en el transcurso de los períodos geológicos, diversos terrenos más modernos, constituyendo en conjunto la actual Península Hispánica.

Este macizo se constituyó por efecto de las acciones orogénicas que formaron durante el Paleozoico los Sistemas de tipo Caledoniano y Herciniano, dando lugar en esta parte del Globo tectónico, a un gran núcleo montañoso arrumbado de N. W. a S. E., la Cordillera Hespérica, que comprende todo el macizo nuclear de la Península, antes delimitado y que actualmente está en su mayor parte desmantelada y transformada en penillanura que en muchas zonas llega a ser casi completa.

Contra este macizo, ya rígido y perfectamente constituido al final del Paleozoico se han estrellado las orogenias Alpinas posteriores produciendo en él tan solo fracturas, principalmente en su parte oriental la cual en repetidas ocasiones ha estado sumergida bajo las aguas marinas que han dejado sus sedimentos sobre él a ambos lados de la Cordillera Central que atraviesa el macizo de E. a W.

La *Región Galaica*, comprende Galicia y el País Miñoto. Está constituida por granitos, neis, pizarras cristalinas y terrenos del Paleozoico inferior; país de compleja orografía con pequeñas altitudes, en evolución hacia la penillanura donde no destaca ninguna alineación principal de cumbres. Es una de las regiones de la Península de expresión más clara, de características mejor definidas y de límites precisos, salvo por el sur. En este territorio, y con



posterioridad al establecimiento de la actual red fluvial, se ha producido un movimiento isostático de submersión, penetrando el mar por los valles fluviales muy al interior, y dando lugar al característico fenómeno geológico de las rías gallegas.

Existen zonas de fractura, en relación con manantiales a elevada temperatura y mineralizadas, por lo tanto medicinales, de los que son buen ejemplo Las Burgas de Orense y las de Castrelo de Miño, fenómenos que se continúan en la región lusitano-duriense.

Por la influencia atlántica, el clima es suave, con abundantes y bien distribuidas lluvias, por lo que una vegetación exuberante y siempre verde recubre el suelo.

Las *Montañas de León y Zamora*, zona paleozoica, principalmente carbonífera en el NE y granítica en la Sanabria, que comprende la casi totalidad de las provincias de León y Zamora. Constituye esta comarca un macizo montañoso bastante elevado, en el que destaca la zona de hundimiento que forma la hoya del Bierzo, con caracteres intermedios entre Galicia y Castilla.

La *Altiplanicie del Duero*, constituye una amplia llanura con una altitud media de 900 m., ocupada por depósitos detríticos terciarios de fáciles continentales, paleógenos en la parte occidental y Miocenos en las regiones central y oriental que son las más extensas.

Estos sedimentos, descansan sobre un sub-stratum estrato-cristalino y paleozoico; el zócalo del Macizo Hespérico, que aflora al N. y al S. y en la región occidental de la altiplanicie, la cual forma una extensa cuenca, rodeada por altas montañas al N., al S. y al E.

Se distinguen en esta región, dos tipos de llanura a diferente nivel; la más baja o *Tierra de Campos*, de suelo arcilloso y fértil, y la alta o *Páramo*, de suelo calcáreo, pedregoso y estéril; en general desolada, separadas ambas por la *Cuesta*, excavada por la erosión fluvial (fig. 2.)

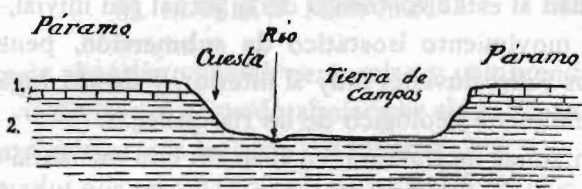


Figura 2

Esquema destinado a demostrar la evolución de la morfología en un país de tipo tabular, como corresponde a la altiplanicie del Duero.

1.—Calizas del Ponticense. 2.—Margas miocenas.

Por su clima continental con fuertes diferencias de temperatura en verano y en invierno, con lluvia escasa repartida en primavera y otoño, es tierra de cultivo de cereales y algunas leguminosas, siendo en conjunto un país pobre.

La *Región Lusitana del Duero*, empieza al sur del País Miñoto y de las Montañas de Zamora y León, continuándose por la Beira Baja y por las provincias de Zamora y Salamanca e incluyendo la región portuguesa de Tras-Os-Montes, y estando vagamente delimitada al este con la Altiplanicie del Duero.

La costa atlántica correspondiente, es rectilínea de N. a S., sin rías y con malos puertos naturales.

La región está constituida por extensas masas graníticas y rocas estrato-cristalinas, y por pizarras del Paleozoico inferior que se alínean en dirección general NW-SE, prolongándose la mayoría de las veces en las provincias españolas.

Este extenso territorio, no ha sido nunca, en el transcurso de los tiempos geológicos invadido por el mar, ni sometido a procesos orogénicos con posterioridad a los Hercinianos, por lo cual, se halla en una fase avanzada de evolución hacia la penillanura, habiendo formado siempre una comarca terrestre, de cuya flora aparecen restos entre los sedimentos de la altiplanicie del Duero y de la desembocadura del Mondego.

Al igual que la región gallega, existen aquí líneas de fractura en

dirección N-S, jalonadas por manantiales termales de aguas mineralizadas, y el mismo valle del río Mondego, es también de origen tectónico, corriendo el río entre dos líneas de fractura alineadas de SW a NE y que corresponden, la del norte a la sierra de Caramullo, y la del sur a la sierra de la Estrella, segmento occidental de nuestra Cordillera Central.

Es región de influencia preponderante atlántica, y por tanto, de características climáticas análogas a Galicia.

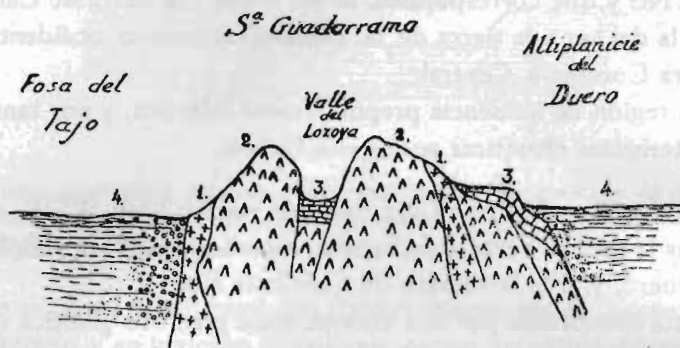
La *Cordillera Central* o Carpetana, de rumbo ENE-WSW, divide en dos la meseta central de España, separando al N. la Altiplanicie del Duero, y al S. la Meseta de Castilla la Nueva.

Está constituida por una enorme masa granítico-gneísica que se prolonga en ambos extremos por formaciones del Paleozoico inferior y de rocas metamórficas. Estas últimas adquieren principal desarrollo en la parte oriental, en Somosierra, mientras que el Paleozoico está representado sobre todo en su extremo occidental, en las Sierras de la Peña de Francia, de Gata y de La Estrella. La sierra de Guadarrama es fundamentalmente gneísica, con inyecciones de Granito y Pórfidos, y la Sierra de Gredos, es un gran afloramiento granítico.

El segmento principal, con las cumbres más altas, que se elevan alrededor de los 2.500 m. corresponde a la parte central de Gredos y Guadarrama, en la que el glaciario cuaternario ha dejado profundas huellas contribuyendo en gran manera a modificar su topografía.

Toda la Cordillera Central está limitada al N. y al S. por importantes zonas de fractura bien señaladas, sobre todo en la vertiente meridional por los abruptos paredones de Gredos y Guadarrama, las cuales producen en los estratos mesozoicos que la circundan típicos pliegues en rodilla. Se iniciaron estas fracturas al final del Paleozoico, acentuándose al final del Cretácico y durante el Paleogeno, siendo su elevación, resultante por compensación

isostática del hundimiento experimentado por las áreas del Duero y del Tajo medio (fig. 3).



**Figura 3**

Esquema de la estructura del Macizo tectónico de la Sierra de Guadarrama entre la fosa del Tajo y la altiplanicie del Duero.

Las fracturas en el substratum gneísico, dan lugar a pliegues en rodilla sobre los estratos mesozoicos.

1.—Granito. 2.—Gneis. 3.—Cretácico. 4.—Terciario.

Está dotada toda la Cordillera de clima de montaña, conservándose durante el verano las praderías de las cumbres, que durante buena parte del año están recubiertas de nieve. Existen grandes zonas de bosque, principalmente pinares en Guadarrama y Gredos, castañares en la parte occidental, y robledales en las zonas frías.

La *Meseta de Castilla La Nueva*, con sus 500 m. de altitud media, corresponde aproximadamente a la región del mismo nombre, y su característica principal es la complejidad, en contraposición con la Altiplanicie del Duero, comprendiendo las siguientes regiones:

1. La *Altiplanicie de La Alacarría*, que es una región muy semejante a la del Duero, tanto por su constitución geológica a base de margas yesíferas y calizas del Mioceno continental, que dan lugar

a parameras cuya altitud rebasa frecuentemente los 100 m., como por sus características climáticas, de vegetación y de cultivo, prosperando no obstante los viñedos aun en los páramos.

2. La *Tosa del Tajo Medio*, que ocupa la depresión que se extiende de E. a W. entre el borde meridional de la alineación Guadarrama-Gredos y el de la meseta Toledano-Cacereña, y es de extraordinaria profundidad, estando rellena por un espesor de más de 1.200 m. de sedimentos terciarios continentales, sobre los que se asienta la capital de España, y cuyo hundimiento está íntimamente ligado según antes dijimos, al levantamiento de la Cordillera Central.

Constituye una llanura monótona y desforestada salvo los encinares del W. y alrededores de Madrid, y está recorrida por el Río Tajo en su borde meridional, y por sus afluentes de la margen derecha, predominando en toda ella los cultivos de secano y algunas huertas que aprovechan los valles de los ríos.

3. La *Llanura de La Mancha* que se extiende al sur de la altiplanicie de la Alacarría, con altitud media de 750 m., siendo el territorio más llano de toda nuestra península.

Está recubierta por depósitos horizontales de edad Triásica y Miocena, y por su escaso declive de E. a W., es muy típico el carácter palustre de sus corrientes fluviales, entre las que destaca el curso del Alto Guadiana, con las famosas Lagunas de Ruidera que se alinean en una zona de hundimientos de las calizas triásicas.

4. Los *Montes de Toledo* y *Los Campos de Calatrava*, que se extienden al sur de la Fosa del Tajo, con el carácter común de estar formados por materiales paleozoicos, preponderantemente silúricos, en evolución hacia la penillanura, que está más avanzada en los Campos de Calatrava, cruzados por el cauce medio del Río Guadiana, y presentan la particularidad de ser una de las regiones peninsulares directamente afectada por erupciones volcánicas hasta época muy reciente, existiendo indicios de que las últimas fueron presenciadas incluso por el hombre.

Los Montes de Toledo por su parte, constituyen la impropia-mente llamada «Cordillera Oretana», región todavía abrupta a causa del rejuvenecimiento consecuente al hundimiento de la Fosa del Tajo, cuyo borde meridional forma, que coincidió con la orogénia alpina.

La *Penillanura Extremeña*, se desarrolla al oeste de la Fosa del Tajo, de los Montes de Toledo y de los Campos de Calatrava, comprendiendo además de nuestra Extremadura, casi todo el Elemtejo portugués y la Beira baja, quedando limitada al N. y al S. por la Sierra de Gata y por Sierra Morena respectivamente.

Geológicamente, es la prolongación occidental de la región de los Campos de Calatrava y Montes de Toledo, estando formada como aquéllos por materiales paleozoicos; pizarras cámbrico-silúricas en los valles y cuarcitas silúricas formando las cresterías, estando muy marcado el carácter metamórfico de los sedimentos que llegan a ser en varias regiones micacitas y gneis micáceos.

En este conjunto paleozoico, se intercalan extensas masas de granito orientadas, a lo largo de las zonas anticlinales, en dirección NW-SE, que es la predominante en la tectónica regional, formando en conjunto las verdaderas raíces de la vieja Cordillera Hespérica transformada actualmente en Penillanura casi perfecta (fig. 4).

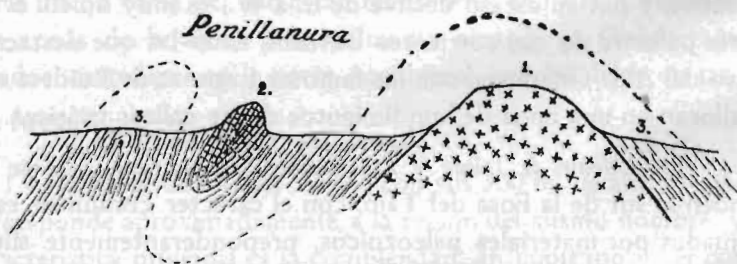


Figura 4

Esquema de la penillanura extremeña, fase final de la evolución del relieve de la antigua Cordillera Hespérica caledónico-Herciniana, donde las sierras están formadas por los restos de los batólitos graníticos (1) que afloran en los anticlinoriums, y por las alineaciones de cuarcitas (2) pinzadas entre los estratos pizarrosos (3) de más fácil erosión.



Existen además, amplias llanuras formadas por grandes espesores de aluviones, testigos residuales de la red fluvial pliocena, cuando el Guadiana, en vez de penetrar en Extremadura por el Portillo de Cijara, era afluente del río Tajo.

Todo a lo largo del curso medio del Guadiana, se superponen al Paleozoico, sedimentos detríticos, arenosos y arcillosos, del Terciario Medio, y más al sur, se extiende la extensa planicie de la «Tierra de Barros», producto de alteración en superficie de los materiales paleozoicos y estratocristalinos de la región, excelente terreno de cultivo y que se aprovecha además para la cerámica en gran escala.

El clima de la región, es en general más suave que en las mesetas castellanas, lo cual, unido a la gran fertilidad del suelo, hacen de Extremadura una zona de gran riqueza ganadera y agrícola, que puede ser incrementada en gran escala, formando un verdadero reservorio de la riqueza nacional aún virgen en su mayor parte.

Finalmente, la *Sierra Morena*, semejante a la Penillanura Extremeña, con la cual, así como con los Campos de Calatrava, tiene límites imprecisos, es una agreste zona, de las más intrincadas de la Península, pues debido al efecto erosivo de los flujos de la margen derecha del Guadalquivir, que en su acción remontante van capturando los tramos de cabecera de los del Guadiana, se producen una serie de valles profundamente encajados en la penillanura, en todas direcciones.

Todos los terrenos que integran esta Sierra son antiguos, pues tal región nunca estuvo recubierta por los mares mesozoicos o terciarios, y corresponden en su mayor parte al Cámbrico y Silúrico, entre los que se intercalan formaciones carboníferas con zonas hulleras en explotación en Peñarroya, y pequeños retazos devónicos y pérmicos.

La Sierra Morena, termina por el sur, formando un escalón de 300 m. de altura media, cuyo borde inferior es el valle del Guadalquivir, no existiendo por lo tanto una verdadera «Sierra» con sus dos vertientes, sino que representa tan sólo una cuesta o escalón

que separa la Llanura Bética de la Penillanura superior de la Meseta, por lo cual, resulta verdaderamente impropio el nombre de «Cordillera Mariánica» con que suele designarse esta sierra.

Este escalón, corresponde a la alineación de una gran fractura terrestre que establece separación entre dos grandes bloques continentales, zona inestable, sometida a sucesivos desplazamientos en la vertical, que en el transcurso de las eras geológicas han ido poco a poco ahondando el accidente geológico, y que en repetidas ocasiones ha sido causa de violentos movimientos sísmicos, algunos tristemente célebres.

Esta Sierra, es región típica de matorrales de hoja perenne de color verde oscuro, lo cual, unido al tono también sombrío, más o menos rojizo de los materiales paleozoicos que forman su suelo, es causa justificante del nombre de «morena» con que se la designa.

## II. MONTAÑAS CIRCUNDANTES AL MACIZO HESPERICO

El Macizo Hespérico de que acabamos de ocuparnos, está encuadrado por el norte y por el este, por una orla montañosa, cuya constitución geológica es más compleja que la del núcleo que rodea, preponderando en su formación los terrenos mesozoicos.

Se nota claramente en esta orla montañosa, la influencia de movimientos orogénicos más recientes, que han plegado conjuntamente las formaciones mesozoicas y el zócalo paleozoico subyacente, el cual, debido a la rigidez ya adquirida en virtud de orogénias anteriores, aparecerá fracturado y resquebrajado por efecto de los violentos empujes orogénicos que tuvieron principalmente lugar en la primera mitad del Terciario.

La orogenia a que venimos aludiendo, conocida con el nombre de Alpina, por ser en los Alpes donde tales plegamientos adquieren mayor importancia, ha rejuvenecido las formas del relieve en los bordes del Macizo Hespérico, y en consecuencia, ha dado lugar a las importantes alineaciones montañosas que actualmente elevan sus cumbres por encima de los 2.300 m.



Estas orlas montañosas, se adosan al antiguo Macizo Hespérico, y aumentan de este modo la parte emergida del bloque que con el tiempo habría de formar la actual Península Hispánica.

La *Cordillera Cantábrica*, forma el borde septentrional de la Península, y se presenta como una alineación de este a oeste, escarpa por el norte, y cuyos picos rebasan altitudes de 2.600 m.

Es una continuada cadena montañosa que se une confusamente con el Pirineo en el País Vasco, donde se acusa una marcada depresión, en prolongación del valle del Ebro y de la fosa submarina existente en el mar Cantábrico a pocos kilómetros de la costa, depresión, que según todos los indicios estuvo invadida por el mar terciario hasta bien avanzada esta Era.

En esta Cordillera, se distinguen claramente dos zonas, de constitución geológica distinta: La mitad occidental, correspondiente a Asturias, de materiales paleozoicos, y la mitad oriental, que se extiende por Santander y el País Vasco, fundamentalmente mesozoica, con predominio del Cretácico y algunos depósitos del Paleógeno marino.

La parte más interesante de esta cordillera, por las consecuencias tectónicas que de su estudio se obtienen para toda la Península, es la Asturiana, siendo la nota más saliente, la presencia en la parte occidental de un arco de plegamiento con la convexidad hacia el oeste, adaptado al macizo galaico, y formado por franjas concéntricas alternantes de materiales cámbricos y cuarcitas silúricas, entre los que se intercalan una zona sinclinal de Carbonífero superior, y otra devónica.

En la parte oriental, este arco se cierra, entrando en su composición exclusivamente las cuarcitas silúricas, y la caliza dinantiense en ingentes moles, que culminan en los macizos del Aramo y de los Picos de Europa, donde se registran las mayores altitudes de toda la cordillera, quedando aprisionada en este arco, la cuenca carbonífera central asturiana, de tan extraordinaria importancia para la economía nacional.

Es fácil reconocer en esta disposición tectónica, la presencia de dos plegamientos sucesivos de extraordinaria intensidad, dentro del Paleozoico; los Caledonianos que conformaron las cuencas de depósito de los materiales devónicos y carboníferos, y los Hercinianos, que levantaron hasta la vertical en muchos sitios, tales sedimentos, al comprimir las cuencas preformadas.

La orogenia alpina, por su parte, también ha influido decisivamente sobre todo en la parte oriental, como lo atestiguan los depósitos cretácicos plegados, y en general, las formas del relieve que aún no han podido ser suavizadas por la erosión durante la segunda mitad de la Era Terciaria.

La mitad oriental de la Cordillera Cantábrica, está constituida como ya dijimos, fundamentalmente por depósitos cretácicos, con una orla de eoceno marino en el País Vasco, y en ella la ausencia de terrenos paleozoicos es absoluta, siendo por tanto en su totalidad producto de la orogenia alpina durante el Paleógeno, y consecuentemente a su escasa antigüedad, país agreste e intrincado aún no desmantelado por la erosión.

La Cordillera Cantábrica, fué asiento durante las épocas glaciares cuaternarias, de un intenso glacialismo, cubriéndose todas las zonas de alta montaña de potentes mantos de hielo, de los que partían lenguas glaciares hacia el norte y hacia el sur, las cuales han dejado como señales de su paso, el modelado característico de valles en U que se observa en los altos valles, y acumulaciones de morrenas.

Actualmente, aparecen estas zonas cubiertas de nieve durante gran parte del año, y en verano, por extensas praderías donde paca el ganado.

Existen tupidos bosques de hayas en las zonas montañosas elevadas, y en las partes más bajas, es el castaño el que predomina, junto con bosques de eucaliptos, de reciente importación, que se desarrollan rápidamente.

La agricultura de toda esta zona está muy repartida y desarrollada, como corresponde a una región en que el clima, influenciado

por el mar, no presenta grandes diferencias térmicas estacionales, y en que las lluvias se sostienen en todo el año, incluso en verano, por lo cual el campo permanece siempre verde, permitiendo la existencia de extensos prados que sostienen importante ganadería vacuna.

Las *Montañas Ibéricas*, se extienden en dirección NNW-SSE en el borde oriental del Macizo Hespérico, estableciendo confusamente la divisoria entre el Ebro por una parte y los ríos Duero y Tajo por otra, desde Burgos hasta el litoral levantino, en una longitud de 460 Km. por una anchura de más de 150.

En estas montañas, como ocurre en todas las que rodean al Macizo Hespérico, se acusa el carácter de escalón entre las altiplanicies castellanas con más de 1.000 m. y el valle del Ebro con sólo 300, sin que presenten por otra parte, una alineación principal de cumbres, excepto en la parte más septentrional donde la anchura es pequeña.

Puede considerarse dividido este conjunto montañoso en tres segmentos; que aparecen separados por las depresiones del Jalón y de Calatayud-Teruel: Al norte las Serranías Ibérico-Sorianas que culminan en el Moncayo, y al sur, las Serranías Ibérico-Levantinas, que se dividen en dos: Los Montes Universales al oeste y la Sierra de Gudar al este.

La constitución geológica de las Montañas Ibéricas es muy uniforme, predominando siempre los terrenos mesozoicos, aunque cuando la erosión ha actuado intensamente, aparezca el substratum paleozoico del borde del macizo Hespérico, en bandas orientadas de NW a SE en dirección de las alineaciones montañosas, y por otra parte, en diferentes sitios, hayan quedado manchones terciarios aislados.

La orogenia es fundamentalmente alpina, apareciendo los estratos mesozoicos más plegados en la parte oriental que en la occidental, donde predominan a veces las estructuras tabulares, como acontece en la Serranía de Cuenca.



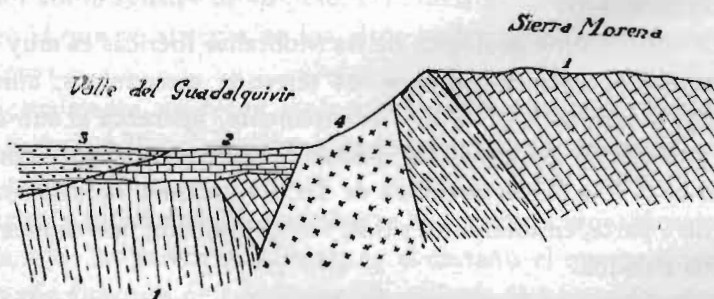
El zócalo paleozoico, ya rígido por su edad antigua, ha reaccionado a tales empujes fracturándose o reforzando las fracturas ya existentes, fenómeno normal que se produce en los bordes de los macizos ya consolidados.

También ha sido afectada la región por movimientos orogénicos durante el Plioceno, los cuales han desnivelado los depósitos terciarios, y más tarde, otros de descompresión, han dado lugar, sobre todo en las montañas valencianas, a fallas escalonadas hacia el Mediterráneo.

Son las Montañas Ibéricas, país eminentemente forestal, con grandes masas de pinares, que se explotan para obtener madera. El clima es muy crudo y extremo, y las corrientes fluviales, escasas, siempre van por el fondo de profundos valles denominados «Hoces», por lo cual, la agricultura es pobre en conjunto, aunque presenta en ciertas vallonadas cultivo de cereales, viñedos y olivares.

Es además, país eminentemente ganadero, predominando el ganado lanar trashumante, que al iniciarse la invernada marcha a las dehesas de Sierra Morena y Extremadura, regresando en mayo, después del esquila y del período de cría.

El *Borde frontal de Sierra Morena*, no es propiamente hablando, una cadena montañosa en el sentido estricto de la frase, sino más bien el escarpe frontal de la penillanura meridional del Macizo Hespérico sobre el Valle Bético.



**Figura 5**

Corte geológico esquemático de la falla del Guadalquivir entre Sierra Morena y el Valle Bético, a la altura de Córdoba.

1.—Cámbrico. 2.—Triásico. 3.—Mioceno. 4.—Rocas eruptivas.

A lo largo de este borde, no siempre se presenta la falla que está tan clara a la altura de la Sierra de Córdoba y en Despeñaperros, sino que en los dos extremos, existe un sencillo pliegue isoclinal con o sin rotura, aunque en general puede observarse el contacto brusco entre terrenos paleozoicos del lado de la meseta, y terciarios o mesozoicos del lado del valle del Guadalquivir (fig. 5).

En el extremo occidental, el escalón se produce en pleno terreno paleozoico, por encima de la línea de contacto con las formaciones terciarias, a lo largo de la Sierra de Aracena, marcándose en el cauce del río Guadiana, ya en Portugal, por la serie de rápidos que se producen entre Serpa y Mertola.

### III. LLANURAS EXTERNAS AL MACIZO HESPERICO

Durante toda la Era Mesozoica, el antiguo Macizo Hespérico formó una especie de península cuyo istmo correspondería a la región NW actual, existiendo dos brazos de mar, dependientes del profundo Tethis, que la rodeaban por el NE y por el S, siguiendo las depresiones Ibérica y Bética; el primero de marcado carácter epicontinental, y el segundo bastante profundo según atestiguan los sedimentos dejados en su fondo, partiendo de este último un golfo dirigido hacia el norte, que bañaba las actuales costas portuguesas.

Desde el primer paroxismo alpino, en la primera mitad del Terciario, por la emersión de las Serranías Béticas en su parte meridional, y el levantamiento del País Vasco, quedarían ya individualizadas las dos principales depresiones, del Ebro y del Guadalquivir, que desde entonces, y limitadas al N y al S respectivamente por los macizos Pirenaico y Bético, se han ido colmatando lentamente de sedimentos hasta su total emersión, quedando adosados al Bloque peninsular.

La *Depresión del Ebro*, tiene forma triangular, ancajada entre Los Pirineos y las Montañas Ibéricas, con el vértice dirigido hacia la

Altiplanicie del Duero a través del valle de la Bureba, y la base en la Cordillera Costero-Catalana.

Esta cuenca, ocupada en principio por un brazo de mar, quedó aislada con el levantamiento de la cordillera costero-Catalana acaecido en el Eoceno, y mediante una época de transición de amplias lagunas salobras durante el Oligoceno, en las que se formaron los depósitos salinos de Suria y Cardona, pasó a ser rellenada por depósitos continentales hasta el presente, simultáneamente con su lento hundimiento.

Consecuencia del principal levantamiento Pirenaico, es el depósito de enormes espesores de conglomerados del tipo de los de Montserrat, en los bordes de la cuenca, siendo estos materiales con otros detríticos más finos arenas y margas, mezclados con yesos, los que caracterizan litológicamente la depresión Bética.

Las llanuras del valle del Ebro son favorables para el cultivo, con tierras fértiles y de mucho fondo, pero el clima frío, la escasez de lluvias, y sobre todo, la falta de aguas potables en extensas comarcas (Monegros, Alcubierre, La Violada) lo dificultan bastante, estando actualmente en ejecución un vasto plan de obras hidráulicas que va transformando tales comarcas en zonas de regadío.

La *Plana Costera Valenciana*, se extiende desde el Delta del Ebro hasta el Cabo de San Antonio, en una profundidad de unos 20 kilómetros entre el mar y el borde de las Serranías Levantinas, formada por depósitos detríticos pliocenos y cuaternarios.

Esta estrecha faja, no es sino la parte emergida de una extensa llanura submarina que se extiende por todo el Golfo de Valencia hasta la línea Barcelona-Cabo de la Nao, con una anchura de 60 kilómetros, cuya profundidad media es tan solo de 80 m., produciéndose a continuación un fuerte declive sobre la Fosa Balear, que alcanza en seguida profundidades de 2.000 m.

Es zona de clima suave, y debido a la facilidad de riegos y a la fertilidad del suelo, es una de las de cultivo más intenso de la Península. Como detalle interesante de la parte sumergida, hay que



anotar la presencia de erupciones volcánicas con rocas basálticas análogas a las de los Campos de Calatrava, de las que son testigos las Islas Columbretes frente a Castellón de la Plana.

El Valle Bético, en forma de triángulo abierto al Atlántico por la base, y comprendido entre el borde frontal de Sierra Morena y el Macizo Bético, está relleno por depósitos terciarios, que a diferencia de los de la Depresión Ibérica, son de facies marina, pues en el transcurso del tiempo, nunca perdió la comunicación occidental con el mar libre.

Se originó esta depresión, como consecuencia de los movimientos de descompresión post-hercinianos al final del Paleozoico, que seccionaron transversalmente la vieja Cordillera Hespérica, dando lugar a dos bloques continentales desnivelados; la Meseta Hespérica y el Macizo Bético que permaneció sumergido en los mares mesozoicos.

Individualizado el Valle Bético desde que la orogenia alpina dió origen a la Cordillera Bética, ha sufrido en la segunda mitad del Terciario dos hundimientos y levantamientos sucesivos, en el Mioceno y en el Plioceno, cuyos mares han dejado en él sus respectivos sedimentos, llegando durante el primero, que fué el de mayor importancia, a comunicar con el Mediterráneo por una zona de islotes y bajos en la parte levantina.

Finalmente, se produjo una lenta emersión de este a oeste, que hizo retirarse al mar plioceno, surgiendo en su lugar el Guadalquivir, que hasta época histórica ha desembocado en el Atlántico mediante un amplio estuario, el «Lacus ligustinus» de los romanos, que llegaba hasta Sevilla, relleno recientemente con fangos y arenas.

Es característico del valle que nos ocupa, la disimetría manifiesta que presenta, con una inclinación general hacia el norte, razón por la cual el río Guadalquivir corre junto al escarpe de Sierra Morena, y en virtud de su poder erosivo, penetra en su borde en meandros encajados como el de Montoro.

Las favorables características litológicas; arcillas, margas, arenas

y limos, unidas a las inmejorables condiciones climáticas, con suaves temperaturas invernales, permiten una próspera agricultura, cultivándose con éxito toda suerte de plantas tropicales, que junto con los naranjos, olivos y viñedos son la característica de esta comarca ubérrima, de magníficas posibilidades agrícolas y ganaderas.

La *Llanura del Sado y del Tajo*, ocupa casi toda la Extremadura portuguesa, excepto la zona montañosa litoral que se extiende por encima del estuario del Tajo.

Corresponde a una cuenca de hundimiento durante el Terciario, con un sub-stratum mesozoico en la parte occidental y granítico-paleozoico en la oriental; zona que como el valle Bético se caracteriza por su inestabilidad, siendo origen de numerosos terremotos tristemente célebres.

La historia de esta región es muy similar a la del valle del Guadalquivir, aunque sólo sufrió una invasión marina, en el Mioceno, predominando en cambio los depósitos continentales más recientes.

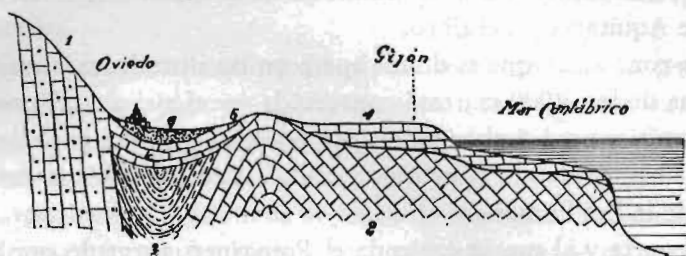
El clima es templado, y se cultivan principalmente los cereales, el olivo y el alcornoque, siendo además importante zona ganadera.

La *Zona Costero-Cantábrica*, se extiende en una estrecha faja a lo largo de todo el litoral, entre la costa y la cordillera Cantábrica, alcanzando su máximo desarrollo a la altura de Oviedo.

Se trata de una extensa penillanura que se continúa debajo del mar hasta unos 50 Km. de la costa en suave declive hacia el norte, la mayor parte de la cual, se hundió durante el Plioceno.

Geológicamente está formada, sobre el zócalo paleozoico, por materiales mesozoicos y terciarios casi horizontales la mayoría de las veces, predominando entre los últimos, los detríticos de fásice continental, depositados antes del hundimiento aludido (fig. 6).





**Figura 6**

Esquema de la constitución de la penillanura costero-cantábrica recubierta por sedimentos mesozoicos y terciarios.

1.—Silúrico. 2.—Caliza de montaña. 3.—Hullero. 4.—Triásico y Jurásico. 5.—Cretácico. 6.—Terciario continental.

El clima y la agricultura, son los mismos que caracterizan a toda la región cantábrica, y únicamente hemos de llamar la atención sobre la existencia de una población paleolítica relativamente densa, quizá de las más importantes de la Península, que nos ha dejado innumerables pruebas de su arte y de su industria en las cavernas que habitó en todo el litoral.

#### IV. MONTAÑAS PENINSULARES PERIFERICAS

Comprende zonas montañosas cuya incorporación a la Península Hispánica data de época reciente, como consecuencia del rellenado de las fosas que las separaban del núcleo peninsular.

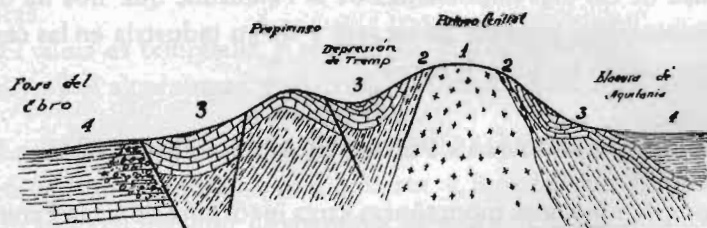
Se reconoce en ellas claramente un núcleo estrato-cristalino o paleozoico, recubierto por sedimentos mesozoicos, siendo la orogenia que en ellas predomina, la alpina, y como más recientes, en ellas se encuentran las cumbres más elevadas de la Península.

Los *Pirineos*, forman una alta y continua alineación desde el Mediterráneo hasta el Mar Cantábrico, a través del istmo por donde nuestra Península se une al continente europeo, con una longi-

tud de 440 Km. y una anchura media de 100 Km. entre las llanuras de Aquitania y del Ebro.

La zona axial, que es donde aparecen las altitudes máximas, por encima de los 3.000 m., está constituida en el eje por afloramientos graníticos, y a ambos lados, por terrenos paleozoicos y estratocristalinos, debiendo constituir ya una cadena montañosa desde el final de la Era Primaria.

Al norte y al sur, se extiende el Prepirineo, formado por terrenos mesozoicos y paleógenos distribuidos regularmente en bandas concéntricas por orden de antigüedad, distinguiéndose en la vertiente meridional, una depresión sinclinal rellena por depósitos terciarios (la cuenca de Termp), que separa dos zonas anticlinales formadas por materiales mesozoicos; las Sierras Interiores y las Exteriores, siendo además característico de toda esta parte del Pirineo, la serie de fallas y pliegues-fallas escalonadas sobre la Fosa del Ebro.



**Figura 7**

Esquema de la constitución del Pirineo.

1.—Granito. 2.—Paleozoico. 3.—Mesozoico. 4.—Terciario.

El enlace de esta Cordillera, con la Costero-Catalana, es más aparente que real, pues el eje de plegamiento alpino, sufre una fuerte inflexión al norte, empujado por el macizo Catalán-Balear, en vez de enlazarse con él, estando además ambas cadenas montañosas, separadas por la depresión del Ampurdán y Olot, rellena de sedimentos terciarios, atravesados por innumerables emisiones vol-

cánicas de basaltos, contemporáneas con las de los Campos de Calatrava.

Como pequeño residuo del glaciario cuaternario, persisten en la actualidad, algunos glaciares en los principales macizos montañosos; Maladeta, Tres Sorores, Viñemal y Balaitus, todos ellos de escaso desarrollo.

Lógicamente, predomina el clima de montaña con abundantes precipitaciones aun en verano, que mantienen verde el campo durante todo el año, siendo región forestal de abetos y hayas, y la zona desforestada, asiento de rebaños de ganado lanar trashumante, vacuno y caballar.

Las *Montañas Costero-Catalanas*, que se extienden paralelamente al litoral desde la Bahía de Rosas hasta el Delta del Ebro, es resto de un macizo independiente al Hespérico, casi todo hundido en la actualidad bajo el mar, que comprendería las islas de Menorca, Córcega y Cerdeña, habiendo llegado accidentalmente a formar parte de nuestra Península, gracias a su aproximación al antiguo macizo pirenaico durante el Paleógeno, acercamiento relacionado con el levantamiento de las Cadenas Pirenaicas.

Al igual que en Menorca, predominan en su constitución los materiales paleozoicos, en los que se distinguen las orogénias Caledónica y Herciniana, con una cobertera mesozoica que obedece a la orogenia alpina.

La *Cordillera Bética*, que constituye la zona montañosa de mayor extensión y de cumbres más elevadas de la Península, con picos que sobrepasan los 3.400 m., se extiende desde el Cabo de la Nao hasta el de Trafalgar, continuándose, según unos autores en las montañas del Rif, a través del estrecho de Gibraltar, y según otros, por los Algarbes.

Se señalan en ella, dos direcciones principales; una de este a oeste, que domina en las Montañas Penibéticas, donde están las principales altitudes, y otra de NE a SW, en las Serranías Sub-bé-

ticas, que envuelven a las anteriores por el norte y por el oeste, separadas ambas, por una depresión longitudinal ocupada por depósitos neógenos, que forman las vegas de Granada, Guadix, Baza y Huercal-Overa.

Es en esta compleja zona montañosa, donde los Geólogos de la Escuela Holandesa dirigida por el Profesor Brouwer han creído reconocer una cordillera alóctona al estilo de los Alpes, cuyas capas, arrastradas desde grandes distancias, (para algunos, más de 150 kilómetros), se han amontonado unas sobre otras en sucesivos mantos de corrimiento. Según esta concepción, los terrenos estratocristalinos que afloran en el eje de las Montañas Penibéticas, corresponderían a materiales triásicos metamorfozados por las presiones sufridas, y todo el conjunto de las Serranías Sub-béticas, habría sido volcado por encima de las anteriores, hasta llegar a la posición actual, superpuestas al Terciario de la Cuenca del Guadalquivir.

Sin embargo, un estudio detenido llevado a cabo por geólogos franceses y españoles, ha acumulado cierta cantidad de hechos, que en vez de confirmar tal hipótesis, hacen volver a la concepción autóctona de nuestros primeros geólogos que estudiaron este problema, opinión mantenida en la actualidad por la inmensa mayoría; Hernández-Pacheco, Gavala, etc., que descartan las teorías holandesas, lanzadas con notoria ligereza.

Siguiendo nuestra Escuela, las Montañas Penibéticas, están formadas en su zona axial, por materiales paleozoicos metamorfozados, análogos a los que forman el Macizo Hespérico, cuya cobertura mesozoica ha sido en parte desmantelada por la erosión, estando formada en las zonas en que aún persiste, por Trías de fácies de mares profundos (Trías alpino), más o menos metamorfozado según los casos, y depósitos jurásicos, cretácicos y eocenos. Adquieren asimismo gran desarrollo las rocas eruptivas, que se distribuyen en tres grupos: Eclogitas en Sierra Nevada, Peridotitas en la Serranía de Ronda y emisiones volcánicas del Campo de Cartagena y Cabo de Gata.

Por el contrario, en las Serranías Sub-béticas, faltan en absoluto los terrenos metamórficos y Paleozoicos, y las rocas eruptivas, estando formadas exclusivamente por depósitos mesozoicos y paleógenos, idénticos a los del resto de la Península, sobre los que descansan depósitos transgresivos del neogeno marino, presentándose el conjunto extraordinariamente plegado y dislocado, con fenómenos locales de corrimientos que producen contactos anormales y cabalgamientos, fenómenos todos ellos característicos de la tectónica alpina, que predomina en esta región.

Se señalan por otra parte, en el Sistema orográfico Penibético, diversos macizos montañosos separados por depresiones transversales, siendo los principales: 1. Sierras costeras de Cartagena. 2 Sierras de los Filabres y del Cabo de Gata. 3. Macizo de Sierra Nevada. 4. Serranías Malagueñas. 5. Serranía de Ronda, la mayoría de los cuales, posee un núcleo de materiales paleozoicos o eruptivos, y algo parecido ocurre con las Serranías Sub-béticas que comprendan las cuencas de los ríos Segura y Alto Guadalquivir con sus afluentes Guadiana Menor y Genil, los cuales limitan los correspondientes segmentos montañosos, peor individualizados de todas maneras, que en las Montañas Penibéticas.

La zona del Bajo Segura, es una de las comarcas sísmicas más importantes de la Península, siendo relativamente frecuentes los terremotos, algunos muy violentos y de efectos desastrosos.

En relación con los fenómenos orogénicos y de intenso diastrofismo de la región, abundan los criaderos metalíferos en las sierras comprendidas entre Cartagena y Almería, siendo muy importante su riqueza minera.

Consecuencia de la heterogeneidad que caracteriza a la Cordillera Bética, de sus diferentes altitudes y de la diversa constitución del suelo, es la gran variedad que presenta en climas, vegetación y cultivos.

En general, toda la parte oriental es de clima seco, casi africano, con escasas precipitaciones y pocos cursos de agua con régimen constante, predominando las ramblas y una vegetación este-

paria o desértica, en que el esparto es la principal riqueza, aunque en los sitios en que el agua está en cantidad suficiente, existen extensas y magníficas huertas.

La zona de alta montaña, correspondiente a Sierra Nevada, presenta vegetación de tipo alpino, y las vegas localizadas a poca distancia, son de las más fértiles de la Península, cultivándose gran número de plantas tropicales como la caña de azúcar, plátanos, chirimoyas, además de naranjos.

No es país intensamente ganadero, pero existe una raza especial de cabras célebre por su gran producción lechera.

La Serranía de Málaga, posee en cambio un clima extraordinariamente favorable a la agricultura, que se dificulta en parte por la fragosidad del terreno, y la Serranía de Ronda, caracterizada por la abundancia de precipitaciones acuosas, posee magníficos bosques de Pinsapos, los únicos de Europa, tan desarrollados en Marruecos.

Es finalmente la Provincia de Jaén, por sus condiciones especiales de climatología y composición del suelo, particularmente apta para el cultivo del olivo, que forma la principal riqueza del país, siendo el que más aceite produce de todo el mundo.

Las *Islas Baleares*, forman geográfica y geológicamente la prolongación oriental de la Cordillera Bética, marcándose claras diferencias entre Menorca por un lado y Mallorca e Ibiza por otro.

La primera forma, como ya indicamos con anterioridad, parte integrante del macizo paleozoico casi completamente hundido en el Mediterráneo al que también perteneció la Cordillera Costero-Catalana, siendo su constitución geológica muy semejante, y existiendo entre Menorca y el resto de la Baleares, una relación análoga a la que hay entre la Cordillera Costero-Catalana y los Pirineos.

En las islas de Mallorca e Ibiza, faltan en absoluto los terrenos paleozoicos, siendo su constitución análoga a la de las Serranías Subbéticas con las que poseen clarísimo enlace, presentando muy



marcados fenómenos de corrimiento e imbricación de pliegues, aunque con pequeños desplazamientos de 5 Km. a lo sumo.

Están dotadas las Islas Baleares de un clima benigno y pluviosidad abundante, existiendo pinares extensos y encinares, con una agricultura muy variada, y su ganadería, siempre supeditada a la Agricultura, está constituida por ganado vacuno, de cerda y lanar.

Las *Montañas Costero-Lusitanas*, forman la región más genuinamente portuguesa por su carácter atlántico, extendiéndose a lo largo de la Extramadura Lusitana con límites geográficos y geológicos perfectamente definidos.

Se producen aquí las mismas circunstancias que hemos tenido ocasión de observar en otras costas de la Península, pues el límite que en la actualidad tiene esta región es mucho más restringido que el que le corresponde, teniendo en cuenta la parte sumergida en el Atlántico, ya que a 10 km. al W. de la costa, se registran profundidades de 1.000 m., y a los 50 km. existe una verdadera fosa con profundidades de 4.000 m., siendo este al parecer el verdadero límite occidental del Macizo Hespérico.

En esta plataforma continental, se marcan claramente hasta la curva batimétrica de los 1.000 m. tres profundos valles en prolongación de los del Sado, Tajo y Zezere (que antiguamente desembocaba directamente al mar), marcándonos las características de la red fluvial neogena.

La constitución geológica, es relativamente sencilla, estando formada esta región a base de terrenos mesozoicos que se plegarían al final del Cretácico, con lo cual emergería toda esta región incluido el zócalo submarino aludido, y durante el paleógeno se producirían erupciones basálticas y de rocas ácidas que forman la Sierra de Cintra

Tuvo lugar a continuación una transgresión marina seguida de regresión durante el Mioceno, y se constituiría la red fluvial de que son restos los valles sumergidos, hundiéndose a continuación la mayor parte de la zona litoral, que quedaría así reducida a sus ac-

tuales límites. Finalmente tuvieron lugar ligeros movimientos de oscilación en la vertical, sin quedar el país completamente estabilizado, como lo indican la frecuencia y violencia de los terremotos acaecidos en fecha reciente.

Es región de clima benigno, incluso en verano, con lluvias distribuídas en todo el año, por lo que existe una vegetación espontánea muy variada, principalmente pinares y alcornoques, siendo también por lo mismo, región de intensos cultivos y uno de los territorios más poblados de Portugal.

El *Algarve*, constituye la zona más meridional de Portugal, limitado al N. por la llanura del Sado y confusamente por la penillanura del Alentexo.

Presenta dos alineaciones montañosas; la Sierra de Caldeirao al E. y la de Monchique al W., separadas por una depresión de NW. a SE.

La primera, paleozoica, formada por pizarras del Carbonífero inferior y medio, tiene diversas alineaciones, presentando una suave vertiente hacia el N. y otra más escarpada al Sur.

La segunda, menos extensa, pero de mayor altitud y la complicada constitución, está formada por terrenos carboníferos sobre los que descansan discordantes, restos de las transgresiones marinas mesozoicas y terciarias, análogamente a lo que ocurre en las montañas Costero-Lusitanas.

Esta Sierra está en definitiva formada por un gran mázico eruptivo formado de rocas especiales, Monchiquitas y Foyaitas, existiendo también diversas erupciones de edad posterior que dan lugar a cerros volcánicos, cuyas lavas son basaltos nefelinicos.

Dada la constitución geológica de esta región, en todo semejante a la Costero-Lusitana, con la que además está enlazada por los depósitos mesozoicos del cabo de Sines, y el carácter epicontinental de sus formaciones mesozoicas, faltando las de tipo batial no es probable que la alineación bética se continúe por los Algarves, como suponen algunos autores, sino más bien que mediante





## POTENCIOMETRIAS DEL MERCURIO EN SOLUCION ALCALINA CON SOLUCIONES DE ARSENICO Y ANTIMONIO TRIVALENTES

POR

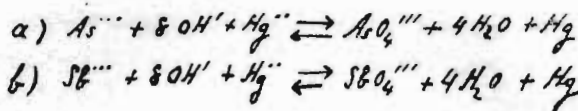
C. DEL FRESNO Y LUIS ALVAREZ PIQUERO (\*)

Hace tiempo que uno de nosotros (C. del Fresno) se viene ocupando, en unión de diferentes colaboradores, del estudio sistemático de métodos de valoración potenciométrica mediante reacciones de oxidación-reducción en soluciones fuertemente alcalinas (1) (2). En el último trabajo publicado (2) nos ocupábamos de la valoración potenciométrica del mercurio con sulfato de vanadilo, encontrando resultados satisfactorios. Como el mercurio divalente en solución al estado de ioduro doble alcalino (iodomercuriato) se comporta como un oxidante fuerte, se nos ocurrió utilizarle para la oxidación en soluciones fuertemente alcalinas de otras sustancias, y en la presente nota exponemos los resultados obtenidos con las soluciones alcalinas de arsenitos y antimonitos.

---

(\*) El presente trabajo constituye una parte de la Tesis Doctoral de Luis Alvarez Piquero «Nuevos Métodos de valoración potenciométricos del mercurio en solución alcalina».

Entre los iones  $As^{+++}$  y  $Sb^{+++}$  de una parte, y el  $Hg^{++}$  de otra, tienen lugar las reacciones:



obteniéndose un precipitado negro de mercurio metálico que aumenta a medida que la reacción avanza, produciéndose en el punto de equivalencia un gran salto de potencial que permite, según hemos visto, reconocer el final de la reacción, pudiendo basarse en ella nuevos métodos de determinación tanto del mercurio divalente como de los elementos As y Sb.

El método empleado en la medida de fuerzas electromotrices fué el de compensación, utilizándose para este fin un potenciómetro («Ionómetro») de la casa F. & M. Lautenschläger, de München (Alemania), que permitía la lectura directa en milivoltios de la fuerza electromotriz del elemento formado por el electrodo indicador (hilo de platino sumergido en una cápsula de porcelana conteniendo el líquido a valorar) y el electrodo de referencia (electrodo normal de calomelanos).

Se utiliza en las valoraciones una solución de  $Cl_2Hg$  decinormal aproximada, de la que se toman cantidades variadas de solución de  $IK$  al 40 %, precipitándose el  $I_2Hg$  rojo-escarlata que luego se redisuelve en exceso de reactivo precipitante. La solución clara obtenida se alcaliniza con solución de  $NaOH$  (al 25 % o al 50 % en peso) y diluye con agua hasta el grado deseado. Una vez preparada la solución de mercurio a valorar, se sumerge en la vasija que la contiene—la cual es generalmente una cápsula de porcelana—un alambre de platino. El electrodo así formado se enlaza mediante un sifón lleno de solución saturada de  $SO_4K_2$ , cuyos extremos van obturados por tapones de papel de filtro comprimido, con el electrodo de referencia, que es el normal de calomelanos,

Hg/Cl<sub>2</sub>Hg, ClK-n. Los resultados de las experiencias de valoración realizados se dan en unos casos, en forma de tablas para cada experiencia; otras veces se reúne en una sola tabla una serie completa de valoraciones, algunas de las cuales—además—se dan gráficamente en curvas, en las que en ordenadas figuran los potenciales contra el electrodo normal, y en abscisas los gastos de reactivo desde la bureta.

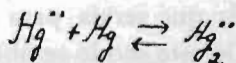
Como líquidos de valoración se utilizan soluciones de arsenito de sodio y de cloruro de antimonio; ésta última lleva ácido clorhídrico libre para darle estabilidad. La adición de cualquiera de estas soluciones a la alcalina de mercurio mencionada provoca, aún en frío, la formación de un precipitado negro de mercurio metálico.

Las soluciones de arsénico, antimonio y mercurio utilizadas se compararán entre sí por métodos de valoración independientes de los que se pretende establecer. La solución de cloruro de mercurio se valoró gravimétricamente, precipitando y pesando el Hg al estado de sulfuro de mercurio SHg, después de lavado y secado a 110°, otras veces se valoraba potenciométricamente (3) con ioduro potásico, empleando como electrodo indicador un electrodo de segunda especie de ioduro de plata. La solución de ioduro se relacionaba con una de permanganato y otra de tiosulfato, y ésta con otra solución de iodo, la que servía para valorar el arsenito y el cloruro de antimonio. De este modo se obtenía la relación entre la solución de cloruro de mercurio y la de arsenito, de una parte, y la de cloruro de mercurio y cloruro de antimonio, de otra. Para relacionar entre sí las soluciones de ioduro y permanganato potásico se valoraba el ioduro con permanganato en presencia (4) de tetracloruro de carbono (para sustraer el iodo a la acción del permanganato e impedir la oxidación de aquél a iodato). Como electrodo indicador se empleaba un alambre de platino.

## VALORACION CON ARSENITO DE SODIO

Como ya hemos dicho, las soluciones alcalinas de ioduro-mercúrico-potásico reaccionan con las de arsenito sódico, produciendo un precipitado negro grisáceo de mercurio metálico, tanto en frío como en caliente, y aún a alcalinidades bajas.

Nosotros intentamos primeramente añadir solución de cloruro de mercurio desde una bureta a cantidades conocidas de solución de arsenito sódico puestas en el vaso de valoración, en presencia de cantidades previstas de hidróxido sódico y de ioduro potásico, éste último para mantener disuelto el mercurio en los primeros momentos. Al añadir el cloruro mercúrico sobre esta solución se producía instantáneamente el precipitado negro de mercurio metálico, pero siguiendo potenciométricamente la reacción no se encontraba salto unas veces, y otras se hallaba en sitios que no correspondía, obteniendo resultados variables y no concordantes. La causa evidente de ello, es que, una vez oxidado a arseniato el arsenito en su totalidad, separándose a la vez mercurio metálico, éste reacciona con la sal mercúrica que se sigue añadiendo desde la bureta; formando la sal mercuriosa:



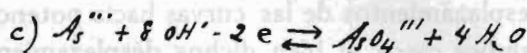
Operando al revés, es decir, añadiendo el arsenito desde la bureta sobre la solución mercúrica iodurada se obtiene, en el punto de equivalencia de la reacción (a) un gran salto de potencial, perfectamente definido, que indica el término de la misma.

Se efectuaron diversas series de experiencias, con el fin de determinar el influjo de los diferentes factores sobre la marcha de la reacción.

En la primera serie se estudió la influencia de la temperatura sobre los resultados de valoración. La tabla 1.<sup>a</sup> resume las condiciones de temperatura, composición de la solución a valorar, resulta-

dos obtenidos y observaciones de interés en relación con los mismos.

Luego estudiamos el influjo de la alcalinidad sobre el transcurso de las curvas de valoración, influjo que es de esperar sea muy marcado, ya que los potenciales antes del salto de potencial vienen determinados por el proceso potencial:



el que dá para el potencial el valor:

$$d) E = E_0 - \frac{0,00027}{2} \log \frac{[\text{As}^{+++}][\text{OH}]^8 f_{\text{As}^{+++}} f_{\text{OH}}}{[\text{AsO}_4^{---}] f_{\text{AsO}_4^{---}}}$$

Por la anterior expresión se deduce que, al aumentar la alcalinidad, el potencial debe desplazarse hacia valores más negativos.

En la tabla (2) se reproducen los resultados obtenidos en diferentes experiencias a distinta alcalinidad. Algunas de las mencionadas experiencias se reproducen con detalle en las tablas 3, 4 y 5 y gráficamente en la fig. 1.

Al variar, finalmente, las cantidades de sal mercúrica utilizada, los resultados cuantitativos siguen siendo satisfactorios, al menos dentro de los límites en que nosotros hemos operado. No creemos necesario detallar los resultados sobre el particular.

## VALORACIONES CON TRICLORURO DE ANTIMONIO

Análogos estudios efectuamos sobre la valoración del mercurio en solución alcalina iodurada con  $\text{Cl}_3\text{Sb}$ . Pueden hacerse casi las mismas consideraciones respecto al influjo de los distintos factores sobre los resultados de las valoraciones. La alcalinidad debe influir

de análoga manera que en el caso del arsénico, ya que el potencial viene dado por una expresión idéntica a la del caso ya estudiado:

$$e) \quad E = E_0 - \frac{0,0002T}{2} \log \frac{[Sb^{III}][OH]^\circ f_{Sb^{III}} f_{OH}^\circ}{[SbO_4^{IV}] f_{SbO_4^{IV}}}$$

Efectivamente: al aumentar la temperatura y la alcalinidad se observan desplazamientos de las curvas hacia potenciales más negativos en ambos casos, si bien dichos desplazamientos son más marcados en el caso de la alcalinidad. En la tabla 6 se resumen los resultados de una serie de experiencias, tres de las cuales se representan gráficamente en la fig. 2 y los resultados de las valoraciones en las tablas 7, 8 y 9.

Se hizo variar la cantidad de mercurio presente en la valoración viéndose que no ejercía influencia apreciable sobre los resultados de la misma.



Los resultados obtenidos en la valoración de las sales de mercurio en disoluciones alcalinas de  $[HgI_4]K_2$  son satisfactorios y permiten considerar este método entre los de posible empleo tanto para valorar el mercurio como los elementos As y Sb. Por las razones ya apuntadas deben verterse desde la bureta las soluciones de As o Sb sobre el mercurio contenido en el vaso de valoración, y no recíprocamente.



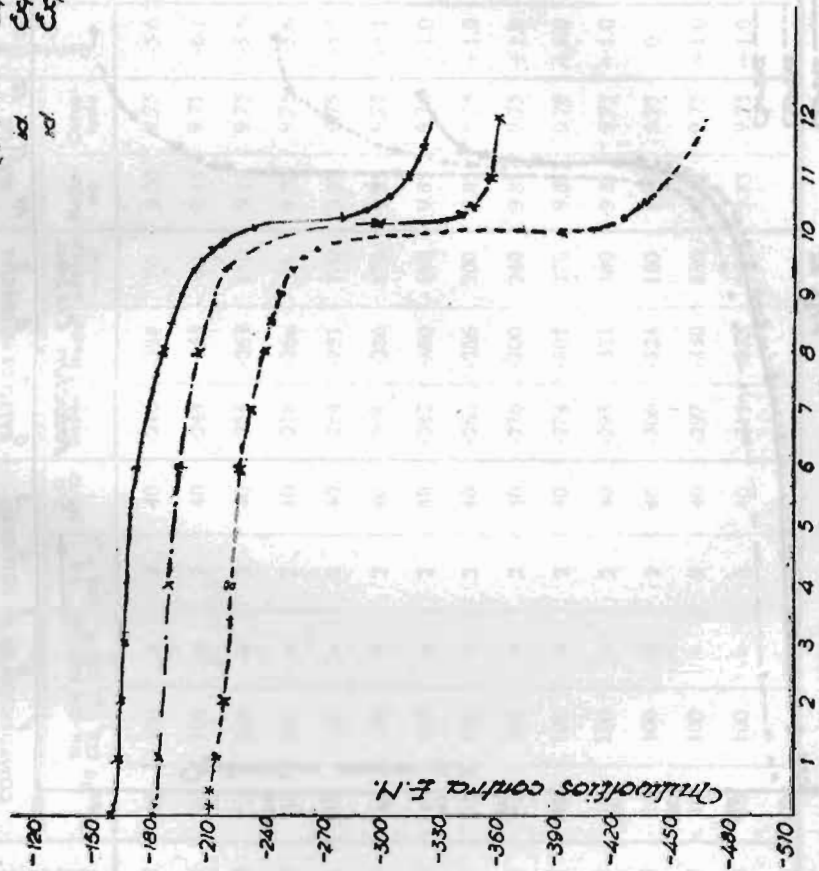
Laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias y Sección de Química Aplicada de Oviedo (Laboratorios de Metalurgia) del «Consejo Superior de Investigaciones Científicas».



- Fig. 1.-

Curva  
id  
id

Exp. n.º 18  
Exp. n.º 24  
Exp. n.º 32

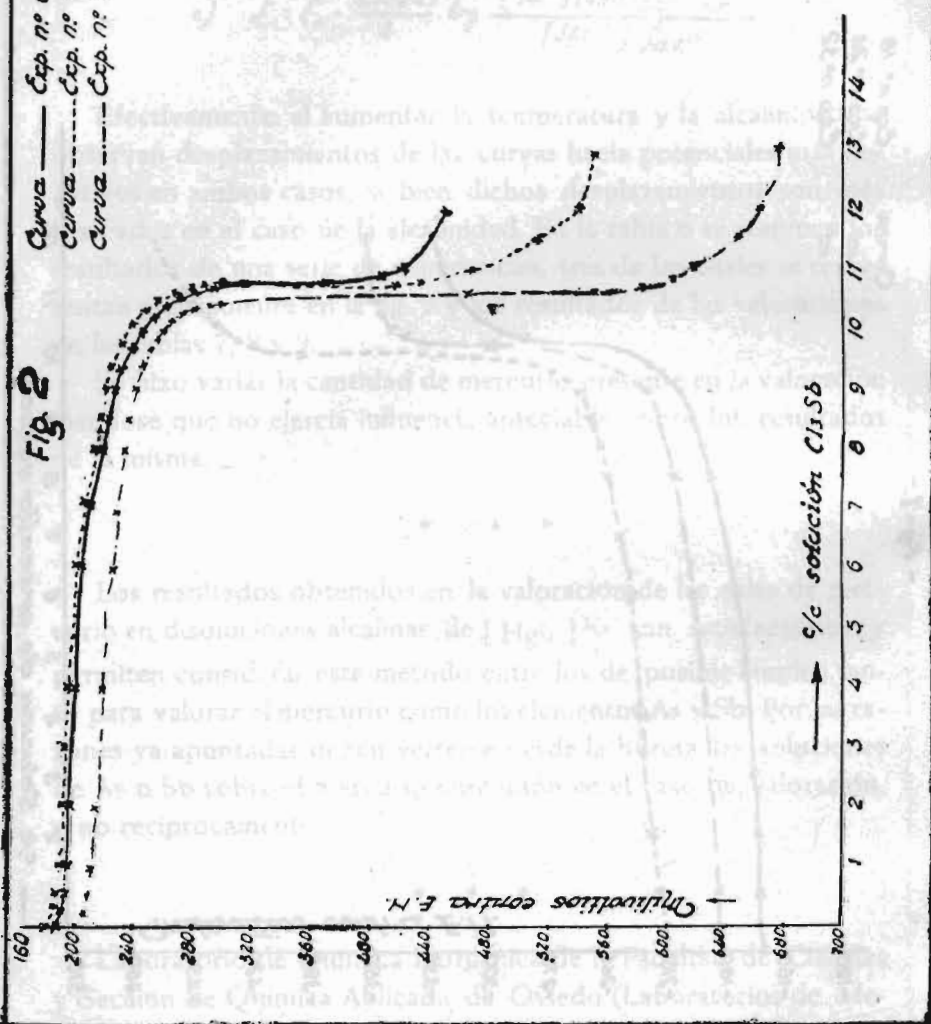




de análoga manera que en el caso de ... ya que el potencial viene dado por una expresión idéntica a la del caso ya estudiado.

Curva — Exp. n.º 67  
Curva - - - Exp. n.º 70  
Curva - - - Exp. n.º 73

Fig. 2



Exp. núm.	Temperatura	COMPOSICION DE LA SOLUCION					SALTO DE POTENCIAL			GASTOS		Desviación	OBSERVACIONES
		Cl <sub>2</sub> Hg	Na OH (25 °/o)	Na OH (50 °/o)	IK (40 °/o)	H <sub>2</sub> O	Desde	Hasta	Valor absoluto mv./cm <sup>2</sup>	Hallado	Calculado		
1	15	10	100	»	2	40	-210	-238	70	9.20	9.75	-5.6	<p>Precipitado que no coagula al principio y no aparece hasta añadir 4-5c/c</p> <p>Precipitado no coagula.</p> <p>Aparece a 3c/c</p> <p>Precipitado coagula bien. Con 1c/c enturbiamiento. Con 3 c/c precipitado</p> <p>Precipitado coagula bien. Al final la solución está transparente.</p>
2	15	10	100	»	2	40	-244	-253	90	9.15	9.75	-6.1	
3	25	10	100	»	2	40	-254	-269	150	9.25	9.75	-5.1	
4	25	10	100	»	2	40	-228	-266	95	9.20	9.75	-5.6	
5	35	10	100	»	2	40	-264	-281	170	9.25	9.75	-5.1	
6	35	10	100	»	2	40	269	-286	170	9.25	9.75	-5.1	
7	45	10	100	»	2	40	-282	-300	180	9.85	9.75	+1.0	
8	45	10	100	»	2	40	-266	-286	200	9.85	9.75	+1.0	
9	55	10	100	»	2	40	-276	-300	240	9.85	9.75	+1.0	
10	55	10	100	»	2	40	-274	-301	270	9.85	9.75	+1.0	
11	65	10	100	»	2	40	-293	-331	380	9.85	9.75	+1.0	
12	65	10	100	»	2	40	-306	-324	180	9.75	9.75	0	
13	75	10	100	»	2	40	-297	-330	330	9.85	9.75	+1.0	
14	73	10	100	»	2	40	-315	-335	200	9.85	9.75	+1.0	

Tabla n.º 1

Exp. núm.	Temper.	Cl <sub>2</sub> Hg	Na OH (25 % <sub>v/v</sub> )	Na OH (50 % <sub>v/v</sub> )	IK (40 % <sub>v/v</sub> )	H <sub>2</sub> O	Desde	Hasta	Valor absolut. mvl cm <sup>3</sup>	Halla-do	Calcula-do	Desvia-ción %
15	65°	20	20	»	4	120	-254	-277	230	10.25	10.35	-0.96
16	65°	20	20	»	4	120	-260	-294	340	10.25	10.35	-0.96
17	65°	20	40	»	4	100	-256	-291	360	10.25	10.35	-0.96
18	65°	20	40	»	4	100	-246	-276	300	10.25	10.35	-0.96
19	65°	20	60	»	4	80	-252	-282	360	10.3	10.35	-0.48
20	65°	20	60	»	4	80	-241	-275	340	10.2	10.35	-1.44
21	65°	20	80	»	4	60	-248	-285	370	10.25	10.35	-0.96
22	65°	20	80	»	4	60	-267	-300	330	10.35	10.35	0
23	65°	20	100	»	4	40	-274	-321	470	10.25	10.35	-0.96
24	65°	20	100	»	4	40	-281	-338	540	10.25	10.35	-0.96
25	65°	20	120	»	6	20	-293	-333	400	10.35	10.35	0
26	65°	20	120	»	6	20	-295	-361	660	10.25	10.35	-0.96
27	65°	20	140	»	6	»	-297	-353	560	10.0	10.15	-1.47
28	65°	20	140	»	6	»	-283	-341	580	10.05	10.15	-0.98
29	65°	20	»	80	8	60	-297	-391	940	10.05	10.15	-0.98
30	65°	20	»	80	8	60	-293	-370	770	10.0	10.15	-1.47
31	65°	20	»	90	8	50	-292	-373	810	9.95	10.15	-1.96
32	65°	20	»	90	8	50	-295	-392	970	10.0	10.15	-1.47
33	65°	20	»	100	8	40	-809	-404	950	9.85	10.15	-2.94
34	65°	20	»	100	8	40	-841	-435	940	9.85	10.15	-2.94

(Líquido transparente al final.)

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

id.

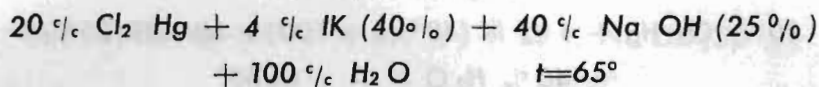
id.

id.

id.

id.

### Exp. núm. 18



Valoración con arsenito sódico

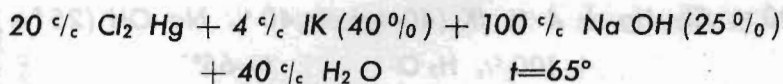
a o/o arsenito	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a c/c arsenito	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0	156		9.4	198	
0.2	157		9.6	202	20
0.5	157		9.75	207	25
1	157		9.95	215	40
2	160	3	10.1	229	70
3	162	2	10.2	246	170
4	164	2	10.3	276	300
6	170	3	10.4	289	130
7	176	6	10.6	301	60
8	183	7	11	312	27
8.5	187	8	11.5	318	12
9	192	10	12	322	8
9.4	198	15			

Hallado: 10.25 % ; puesto: 10.35 % ; desviac. —0.96 %

Tabla n.º 3



Exp. núm. 24



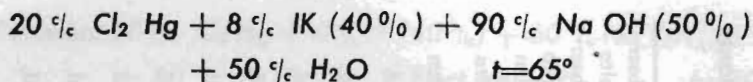
Valoración con arsenito sódico

a c/c	b m. v E. N	$\Delta b$ $\Delta a$
0.....	178	
0.2.....	179	
1.....	180	
4.....	185	.....1.7
6.....	191	.....3
8.....	201	.....5
6.....	209	.....8
9.4.....	215	.....15
9.8.....	229	.....35
10.....	246	.....85
10.1.....	264	.....180
10.2.....	294	.....300
10.3.....	338	.....440
10.5.....	343	.....50
11.....	353	.....20
12.....	356	.....3

Hallado: 10.25; puesto: 10.35 % ; Desviación: -0.96 %

Tabla n.º 4

Exp. núm. 32



Valoración con arsenito sódico.

a	b	$\Delta b$
c. c	m. v	$\Delta a$
arsenito	E. N	
0.....	192	
0.2.....	208	
0.5.....	208	
1.....	211	.....6
2.....	214	.....3
4.....	218	.....2
5.....	222	.....2
7.....	228	.....6
8.0.....	235	.....7
8.5.....	239	.....8
9.....	244	.....10
9.4.....	250	.....15
9.6.....	256	.....30
9.8.....	264	.....40
9.85.....	273	.....90
9.95.....	295	.....220
10.05.....	392	.....970
10.15.....	408	.....160
10.3.....	422	.....93
10.6.....	433	.....37
11.....	447	.....35
12.....	465	.....18

Hallado: 10.0 % ; puesto 10.15 % ; Desviación: -1.47 %

Tabla n.º 5



Exp. núm.	Temperatura	COMPOSICION DE LA SOLUCION						SALTO DE POTENCIA			GASTO		Desviación %	OBSERVACIONES
		Cl <sub>2</sub>	Hg	Na	OH	Na	OH	Desde	Hasta	Valor absolut. m. v/cc	Hallado	Calculado		
				(25 % <sub>10</sub> )	(50 % <sub>10</sub> )	(40 % <sub>10</sub> )	H <sub>2</sub> O							
63	70°	20	20	»	»	4	120	(?)	(?)	(?)	10.6	(?)	{ No se obser- va el salto	
64	70°	20	20	»	»	4	120	(?)	(?)	(?)	10.6	(?)	{ No se obser- va al salto	
65	70°	20	40	»	»	4	100	-300	-366	660	10.85	+2.3	No va bien	
66	70°	20	40	»	»	4	100	-320	-338	180	11.05	+4.2	No va bien	
67	70°	20	60	»	»	4	70	-310	-370	600	10.75	+1.4	Marcha bien	
68	70°	20	60	»	»	4	80	-341	-418	770	10.75	+1.4	id. id.	
69	70°	20	80	»	»	4	60	-309	-409	1000	10.65	+0.47	id. id.	
70	70°	20	80	»	»	4	60	-315	-420	1050	10.70	+0.94	id. id.	
71	70°	20	100	»	»	4	40	-313	-444	1310	10.55	-0.47	id. id.	
72	70°	20	100	»	»	4	40	-281	-389	1080	10.55	-0.47	id. id.	
73	70°	20	120	»	»	4	20	-297	-468	1710	10.50	-0.94	id. id.	
74	70°	20	120	»	»	4	20	-384	-486	1020	10.55	-0.47	id. id.	
75	70°	20	140	»	»	4	»	-301	-454	1530	10.45	-1.4	id. id.	
76	70°	20	140	»	»	4	»	-308	-470	1620	10.55	-0.47	id. id.	

Tabla n.º 6

Exp. núm. 67

Solución: 20 %  $\text{Cl}_2 \text{Hg}$  + 4 %  $\text{IK}$  (40%) + 60 %  $\text{Na OH}$  (25%)  
 + 80 %  $\text{H}_2 \text{O}$       Elect. cal.—Pt       $t=70^\circ$

Valoración: con  $\text{Cl}_8\text{Sb}$

a c/c $\text{Cl}_8\text{Sb}$	b m. v E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a c/c $\text{Cl}_8\text{Sb}$	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0	188		9.7	241	
0.2	193	.25	9.9	244	15
0.5	194	3	10.05	248	20
1	197	6	10.2	254	30
2	198	1	10.3	257	30
4	202	2	10.4	262	50
6	208	3	10.5	268	60
7	214	6	10.55	281	130
8	221	7	10.65	296	150
8.5	225	8	10.70	310	140
9	230	10	10.80	370	600
9.35	233	7	10.9	406	360
9.5	237	20	11	425	190
9.7	241	20	12	456	31

Hallado: 10.75; Puesto: 10.6; Desviación: + 1.4 %

### Exp. núm. 70

Solución: 20 %  $\text{Cl}_2 \text{Hg}$  + 4 %  $\text{IK}$  (40%) + 80 %  $\text{Na OH}$  (25%)  
 + 60 %  $\text{H}_2 \text{O}$       Elec. cal.—Pt       $t=70^\circ$

Valoración: con  $\text{Cl}_8\text{Sb}$

a c/c $\text{Cl}_8\text{Sb}$	b m. v E. N	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a c/c $\text{Cl}_8\text{Sb}$	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0	184		9.7	231	
0.2	188	20	9.9	235	20
0.5	190	7	10.05	239	20
1	191	2	10.2	244	25
2	193	2	10.3	248	40
3	196	3	10.4	254	60
4	198	2	10.5	262	80
6	206	4	10.55	274	120
7	210	4	10.65	315	410
8	216	6	10.75	420	1050
8.5	219	6	10.80	436	160
9	223	8	11.0	470	170
9.4	227	10	11.5	518	96
9.55	229	10	12.0	546	56
9.7	231	10	13	558	12

**Hallado: 10.7; Puesto: 10.6; Desviación: +0.94 %**

### Exp. núm. 73

Solución: 20 %  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  + 6 %  $\text{IK}$  (40%) + 120 %  $\text{Na OH}$  (25%)  
 + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$                       Elect. cal.—Pt                       $t=65^\circ$

Valoración: con  $\text{Cl}_3\text{Sb}$

a c/c $\text{Cl}_3\text{Sb}$	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a c/c $\text{Cl}_3\text{Sb}$	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0.....	192		9.1..	252	
0.2.....	204	.....60	9.85.....	256	.....20
0.5.....	207	.....10	10.0.....	260	.....20
1.....	209	.....4	10.2.....	267	.....35
2.....	213	.....4	10.3.....	273	.....60
4.....	217	.....2	10.35.....	281	.....80
6.....	225	.....4	10.45.....	297	.....160
7.....	228	.....3	10.55.....	468	.....1710
8.....	234	.....6	10.60.....	555	.....870
8.5.....	238	.....8	10.7.....	587	.....320
9.....	242	.....8	10.8.....	603	.....160
9.35.....	246	.....10	11.0.....	620	.....85
9.5.....	249	.....15	11.5.....	650	.....60
9.7.....	252	.....15	12.....	668	.....36
			13.....	680	.....12

Hallado: 10.5 % ; Puesto: 10.6 % ; Desviación:—0.94 %

## BIBLIOGRAFIA

- (1) C. del Fresno y L. Valdés, *Z. anorg. Chem.* 183, 251, 258 (1929); *Anal. Soc. Españ. Fis. Quim.* 27, 368, 595, (1929).—C. del Fresno y E. Mairlot, *Z. anorg. Chem.* 212, 331; (1933), 214, 73, (1933), *Anal. Soc. Españ. Fis. Quim.* 30, 254, (1932); 31, 122, 531, (1933); 32, 280, (1934); *Rev. Acad. Cienc. Madrid*, 30, 315, (1933).
- (2) C. del Fresno y E. de Lafuente, *Gazz. Chim. Ital.* 68, 619, (1938).
- (3) W. Hiltner. *Z. Anal. Chim.* 98, 39, (1933).
- (4) F. L. Hahn y G. Weiler, *Z. Anal. Chim.* 69, 417, (1926).

## NUEVOS METODOS DE TRABAJO EN QUIMICA ORGANICA

Lecciones del Curso explicado en la Universidad de Oviedo en el  
Quinto Curso de Verano. — Año 1944

POR

MANUEL LORA TAMAYO

Catedrático de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid  
Secretario del Instituto «Alonso Barba» del Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas

*Conviene a la naturaleza de estos cursos extraordinarios, si han de resultar eficaces, dedicar atención preferente a temas que puedan constituir ampliación de los que en un curso ordinario no pueden estudiarse con mayor detenimiento, porque escapan a la normal sistemática docente o la dificultan.*

*Con este criterio dictamos las lecciones presentes, que hemos de dedicar a «Nuevos métodos de trabajo en Química Orgánica». Tema genérico de interés actual, ha ocupado diversos artículos de «Angewandte Chemie» y «Die Chemie» de estos años últimos, que hemos estudiado en nuestros Coloquios de la Sección de Química Orgánica del Instituto «Alonso Barba», y seguimos ahora aquí en estas lecciones, refiriéndonos más especialmente a aquellos de los que tenemos alguna experiencia propia.*

*Han de ser objeto de nuestra atención los métodos de «Oxido-reducción*



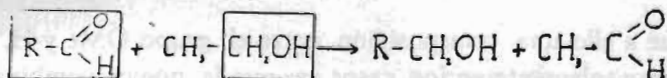
Meerwein-Pondorff» y «Oxidación de Criegge con acetato de plomo» y los de «Deshidrogenación aromatizante», especialmente importantes en la caracterización de estructuras policíclicas.

Inicialmente tratados en sus publicaciones originales, extendidas después en una variada casuística de aplicación, que ha permitido más tarde estudios completos y sistemáticos, han de ser abordados por nosotros, primeramente en sus fundamentos y después en las variedades de aplicación más destacadas que ofrecen, para que puedan ser considerados como instrumentos de trabajo útiles y eficaces.

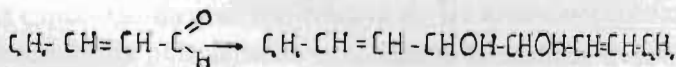
## I

## OXIDO-REDUCCIONES POR SISTEMAS OXO-OXI

Desde Titschenko (1906) era conocido el intercambio entre combinaciones oxo y oxi. Así lo puso de manifiesto el curso anormal observado en la generalización de la reacción de Claisen, entre benzaldehido y alcoholatos alcalinos, empleando el etilato de aluminio en un exceso de alcohol. Hubo abundante desprendimiento de acetaldehido, transcurriendo la reacción según un cambio de este tipo:



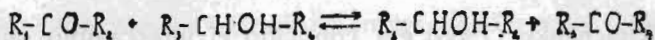
Con fines preparativos, hace ya uso de esta reacción Verley, (Bull. 37, 537, 1925) en la reducción del aldehido cinámico a alcohol, dificultada con los reductores usuales por la presencia del doble enlace y aún con el empleo de los más suaves por la producción de glicol:



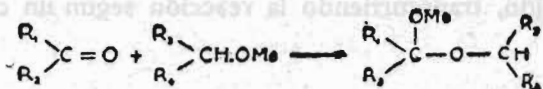
Se consigue, en cambio, el alcohol cinámico con la utilización de etilato en un exceso de alcohol.

El propio Verley generaliza el proceso a la reducción de otra cetona, (Bull. 37, 871, 1925), entre ellas, la metil-nonil-cetona, empleando el isopropilato de aluminio en su alcohol correspondiente y consiguiendo con el isopropilato sódico una superior velocidad de reacción.

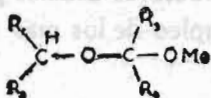
Meerwein y Schmidt (An. 444, 221, 1925), de una parte, y Oppenauer, (R. trav, Chim, P. Bas. 56, 137, 1937), de otra, sistematizan los resultados experimentales conseguidos, definiendo así un nuevo procedimiento para la transformación mutua de oxo y oxi-combinaciones, fundado en esta reacción general entre un compuesto carbonílico y uno alcohólico:



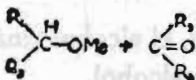
Verley (Bull 41, 788, 1927) explicó el proceso con intervención del alcoholato metálico por la formación previa de una combinación por adición:



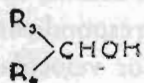
Sigue a ello una transposición entre el grupo OMe y H, que tiene lugar solamente en los casos en que la nueva combinación resulta, por sus agrupamientos, equivalente a la primera, (Aldehído-alcohol primario o cetona-alcohol secundario; pero no aldehído-alcohol secundario o cetona-alcohol primario):



y este nuevo semiacetal metálico, se disocia:



con lo que el alcoholato que resulta, en fuerte exceso del alcohol inicial cambia su metal con éste, reproduciendo el alcoholato primitivo y continuando la transformación:





La distinta facilidad de transposición entre los grupos OMe y H, dependiente del carácter de los radicales, condiciona la mayor o menor facilidad de transformación de la oxocombinación primitiva.

El conocimiento actual de los sistemas de óxido-reducción permite considerar los pares de sustancias aldehído-alcohol primario y cetona-alcohol secundario, que juegan en estos procesos, como sistemas redox de diferente potencial y diferente velocidad de reacción del mismo tipo que los sistemas quinona-hidroquinona y tiol-disulfuro, siendo así los alcoholatos metálicos catalizadores del sistema oxo-oxi, para aquellos casos en que la velocidad de reacción entre ambos sistemas es pequeña o nula. Así la transformación (1) depende del potencial redox de los dos pares:



La reversibilidad del proceso explica que pueda servir indistintamente para oxidaciones o reducciones, empleando exceso del compuesto oxo o del oxi y eliminando por destilación uno de los productos formados para favorecer el desplazamiento más conveniente del equilibrio.

La capacidad de reacción relativa de las distintas cetonas ha sido determinada polarográficamente por Cox y Adkins (Am. Soc. 60, 1151, 1938; 61, 3364, 1939): los potenciales de despolarización que se obtienen son inversos a los potenciales redox. Establecen así una serie que empieza en la ciclohexanona (0,19) y termina en la diisopropilcetona (1); de aquí, el empleo de aquélla fundamentalmente en las reacciones de oxidación, y del alcohol isopropílico en los procesos de reducción. También en las primeras la acetona y en las segundas el alcohol butílico terciario. Como catalizadores,

ordinariamente el isopropilato de aluminio, y, en ocasiones, el etilato y butilato terciario.

En general, los alcoholes secundarios son más adecuados para la reducción de cetonas, porque los potenciales de los sistemas cetona-alcohol secundario son del mismo orden de magnitud y, por ello, las concentraciones en equilibrio no varían mucho de la relación 1: 1.

## PARTE EXPERIMENTAL

Tres cuestiones deben quedar detalladas: (a). Preparación del alcoholato; (b). Técnica de una reducción; (c). Técnica de una oxidación.

(a).—*Preparación del alcoholato de aluminio.*—Lo concretamos en el caso del isopropilato de aluminio, de más extenso uso:

Se calientan en baño de vapor 100 g. de aluminio con 1.200 c. c. de isopropanol anhidro y 5 g. de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  en una matraz de 2 l, con buen refrigerante de reflujo; a los 10-20 minutos, se forma un precipitado gris en una reacción enérgica, que exige enfriamiento del matraz. Se hierve, por último, 6 a 7 horas, hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno; se separa por destilación el exceso de isopropanol y el alcoholato se destila al vacío.

En muchos casos no precisa la destilación del alcoholato, empleándolo ya en disolución.

El alcohol ha de ser rigurosamente anhidro. Gillespie y Macbeth conservan el isopropanol del comercio sobre OCa y cuando ha de usarse, se calientan 2 l, con 5 a 10 gramos de calcio durante dos horas, en aparato de reflujo con cierre de cloruro cálcico, del que se pasa después a un matraz con algo de isopropilato y se destila finalmente en aparato rigurosamente seco.

(b).—*Técnica de una reducción.*—Supongamos que se trata de una cetona.

En un matraz de fondo redondo, provisto de un refrigerante Allihn, cuyas bolas se llenan con anillos Raschig, se coloca la solu-

ción de la cetona (O, 1 mol.) con 600 c. c. de solución molar de isopropilato de aluminio en alcohol isopropílico. La camisa del refrigerante se llena en sus dos terceras partes con metanol. Por el tubo lateral inferior, se adapta un pequeño capilar mediante un record de goma, y por él se pasa una lenta corriente de aire, con el fin de regularizar la ebullición del metanol. La tubuladura lateral superior se une a un refrigerante ordinario. Al extremo abierto del refrigerante, se adapta un termómetro y otro refrigerante para destilación.

El dispositivo adoptado permite condensar la mayor parte de los vapores de alcohol, mientras se separa por destilación una mezcla de acetona y alcohol isopropílico. Conduciendo adecuadamente la destilación, se va eliminando la acetona continuamente sin arrastrar grandes cantidades de alcohol. El curso de la reacción y el final se comprueban con ayuda de una disolución de 1 g. de 2, 4-dinitrofenilhidrazina en 1 l. de CIH 2N. Cuando 5 c. c. de esta disolución no dan precipitado con una gota del destilado, se puede dar la reacción por terminada. Aún se puede, para mayor seguridad, calentar 5 a 10 minutos a ebullición suave y repetir la prueba. Finalmente, se elimina, por destilación al vacío, el exceso de alcohol isopropílico, y se descompone la combinación aluminica con ácido sulfúrico diluído o lejía de sosa. El tratamiento posterior depende ya de las propiedades del alcohol formado.

La duración de la reacción es muy diferente para las distintas combinaciones carbonílicas. Hay casos, los menos frecuentes, (ej. furfurool), en los que la reducción puede efectuarse en frío.

(c).—*Técnica de una oxidación.*—Supóngase el caso de oxidar un alcohol secundario a cetona; p. e. paso de colessterina a colesteno-na. Se utiliza aquí como oxidante la acetona.

Se mezcla una solución de 10 g. de colessterina en 120 g. de acetona caliente con una solución de 12 g. de butilato de aluminio terciario en 300 c. c. de benzol y se hierve 10 horas a reflujo. Se agita la solución varias veces con ácido sulfúrico diluído para la



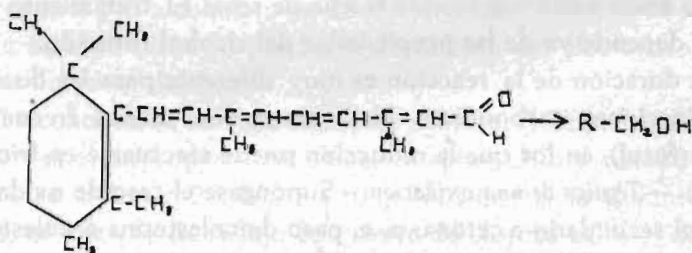
eliminación del aluminio. La capa bencénica se lava seca y destila.  
R. 8, 9 g. de p. f. 79°-80°

### DOMINIO DE EMPLEO DEL METODO

La utilización de estos sistemas redox oxo-oxi como método preparativo en Química Orgánica encuentra su más útil y específica aplicación en la transformación con buen rendimiento de aldehidos o cetonas no saturados o halogenados en los alcoholes correspondientes, así como en la oxidación de alcoholes superiores de elevado costo de la serie de las esterinas en las cetonas correspondientes.

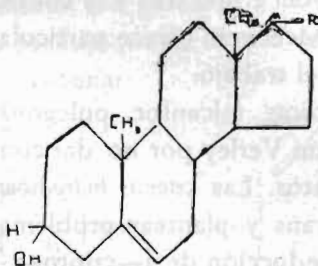
Son numerosos los casos preparativos satisfactoriamente resueltos por este orden de método: reducción de aldehido cinámico a alcohol, de benzaldehido a alcohol bencílico, obtención de androstendiol, xanthidrol, zeaxantina, etc. El valor del método se aprecia bien en casos como el de la vitamina A<sub>2</sub>.

En la síntesis de la vitamina A<sub>2</sub>, en efecto, debida a Kuhn y Morris (Ber. 70, 853, 1937) se parte del β-ionilidenetilester que, transformado en aldehido, da, por condensación con el aldehido metilcrotónico, la oxocombinación poliénica que, por reducción, ha de dar la vitamina A<sub>2</sub>:



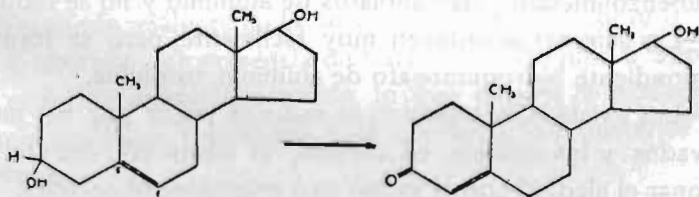
La reducción de este aldehido por los métodos usuales no es fácil de realizar sin que sean afectados los enlaces etilénicos. En cambio, se consigue con buen rendimiento utilizando isopropanol y como catalizador el isopropilato de aluminio.

La oxidación de Oppenauer se ha aplicado, sobre todo, a la transformación en cetonas de compuestos de fórmula general:



en los que la presencia de dobles uniones etilénicas y el costo del material de partida exigen métodos de oxidación selectiva. Así, el resto R puede llevar un grupo éster, o acetal, o halógeno, o doble o triple enlace.

Se ha utilizado extensamente en el campo de las hormonas sexuales. En casos, p. e., como paso del androstendiol 3-17 a la testosterona, en los que interesa una oxidación parcial, (de un solo OH), se ha empleado la acetona y como catalizador el fenato de aluminio:



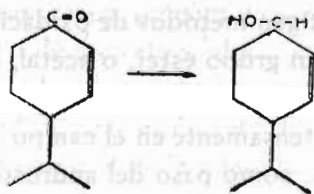
Es muy interesante que en todos los casos, *emigra el doble enlace etilénico de la posición 5-6 a una situación conjugada con el nuevo grupo C = O*. Este cambio de lugar ha determinado como regla general la que establece que «en la deshidrogenación de alcoholes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\beta$ ,  $\gamma$  no saturados por el método de Oppenauer se forman siempre cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$  no saturadas». (Windaus y Roosen-Runge. Hopp. Sey. Z. physiol. Ch.-260, 181, 1939).



## LIMITACIONES Y PARTICULARIDADES DEL METODO

Según el carácter del grupo oxo y la coexistencia de otras funciones, la reducción Meerwein ofrece particularidades que conviene tener presente en el trabajo:

1.—Las *cetonas cíclicas*, (alcanfor, pulegona, etc.), se reducen muy lentamente, según Verley por no dar combinaciones moleculares con los alcoholatos. Las *cetonas hidroaromáticas*, al reducirse, dan alcoholes cis y trans y plantean problemas estéricos y de separación. Así en la reducción de 1—criptona se obtiene trans—1—criptol:



de la estrona, mezcla de  $\alpha$ -y  $\beta$ -estradiol.

2.—Las *cetonas con fuerte tendencia a la enolización* (éster acetilacético, dibenzoilmetano), dan enolatos de aluminio y no se reducen.

3.—Las *quinonas* se reducen muy fácilmente, pero se forma el correspondiente hidroquinonato de aluminio, insoluble.

4.—Los *oxialdehídos aromáticos* se reducen mejor que sus metoderivados y los *alifáticos*, en cambio, lo hacen difícilmente, por reaccionar el alcohol con el grupo oxo originándose acetales.

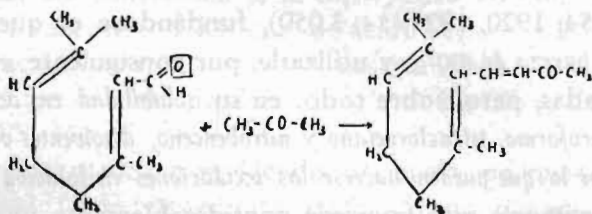
5.—Las *cetonas-fenoles* y los *ácidos cetónicos* dan sales de aluminio, insolubles en el alcohol y no son adecuadas para la reducción.

6.—El grupo *nitro* no se afecta en la reducción, pero sí el grupo *nitroso*.

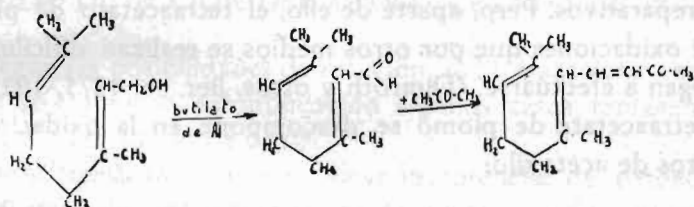
7.—Existen casos especiales de reducción de grupos oxo y oxo a-CH<sub>2</sub>-. Así, p. e. la benzofenona, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> pasa sucesivamente a C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHOH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, con etilato de aluminio, separándose, en vez de acetaldehído, ácido acético.

En las reacciones de oxidación en exceso de acetona, hay que

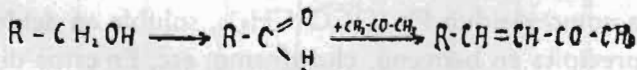
prevenirse de la fácil condensación de estos cuerpos y aun en ocasiones de la condensación entre el cuerpo resultante de la oxidación y el oxidante mismo. Del geraniol, con acetona y butilato de aluminio, se obtuvo pseudoionona, lo que conociendo la condensación del citral y la acetona:



indica que tuvo lugar el paso del alcohol al aldehido, pero que fué seguido de la condensación con la acetona:



De modo análogo, en la acción de la acetona sobre la vitamina A<sub>1</sub> (axeroftol), en presencia de butilato de aluminio o isopropilato, se forma axeroftiliden-acetona, lo que supone la oxidación del grupo alcohólico a aldehido y la condensación posterior con la acetona:



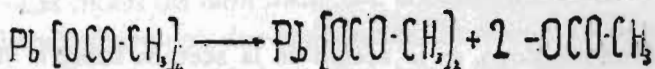
representando R lo mismo que en (2).

## II

## OXIDACIONES CON TETRAACETATO DE PLOMO

Por primera vez ha sido utilizado en Química Orgánica el tetraacetato de plomo, en sustitución del bióxido, por Dimroth, (Ber. 53, 454; 1920, 1921; 54, 3.050), fundándose en que *se le puede obtener con pureza de 100%*, y utilizarle, por consiguiente, en cantidades calculadas; pero, sobre todo, en su *solubilidad en ácido acético, benceno, cloroformo, tetracloroetano y nitrobenzeno, disolventes orgánicos todos ellos, por lo que pueden hacerse las oxidaciones en solución homogénea*. Esta circunstancia que favorece considerablemente una reacción, no se da en los oxidantes ordinariamente empleados y hace destacar el valor de estas oxidaciones entre los nuevos métodos orgánicos preparativos. Pero, aparte de ello, el tetraacetato de plomo permite oxidaciones que por otros medios se realizan difícilmente o no llegan a efectuarse. (Dimroth y otros. Ber. 56, 1375, 1923).

El tetraacetato de plomo se descompone en la oxidación en dos restos de acetoxilo:



que pueden adicionarse a  $\text{C} = \text{C}$ , o sustituir átomos de H o separar dos átomos de H formándose ácido acético, y, en este caso, manteniéndose el esqueleto carbonado o rompiéndose una unión  $\text{C} = \text{C}$ .

Queda como residuo  $\text{Pb} (\text{OCO}\cdot\text{CH}_3)_2$ , soluble en ácido acético, pero precipita en benceno, cloroformo, etc. En estos disolventes es especialmente sencilla la separación de los productos de reacción. La solución acética se vierte en agua, con lo que se separan los productos de reacción insoluble; de los solubles se elimina el plomo por los métodos usuales. El exceso de tetraacetato de plomo puede destruirse con ácido oxálico o con glicol.

*Preparación del tetraacetato de plomo.*—Según Dimroth y Schweizer

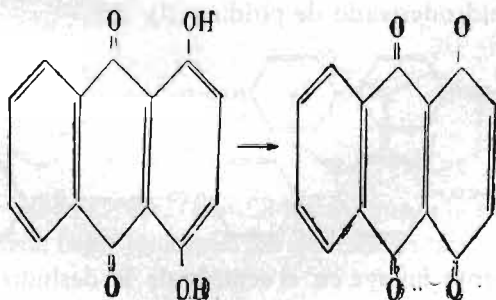
(Ber. 56, 1375, 1923) se prepara disponiendo en un matraz Erlenmeyer con dispositivo de agitación 1, 5 kgs. de ácido acético y agregando por pequeñas porciones, de 5-10 g., hasta 600-650 g. de minio, manteniendo la temperatura entre 55°-65° y no añadiendo nueva cantidad hasta que la anterior se transformó y quedó incolora. Después de enfriamiento, se filtra y lava con algo de ácido acético y se calienta con 200 c. c. de ácido acético a 50°. Los restos de minio aún no transformados, pasan en solución y, al enfriar, cristaliza el tetraacetato de plomo incoloro. De 600 g. de minio, se obtienen 300-350 g.

Del líquido madre, conteniendo biacetato, se puede obtener notable cantidad de tetraacetato, según Colson, por una corriente de cloro. El producto se recristaliza en ácido acético.

### MODO DE ACCION DEL TETRAACETATO DE PLOMO

Según las posibilidades de reacción, del tetraacetato expuestas antes, se enumeran a continuación algunos casos representativos de su distinto modo de obrar.

*Deshidrogenaciones.*—Por su elevado potencial de oxidación, el tetraacetato de plomo transforma totalmente los sistemas redox orgánicos en sus formas oxidadas: así, todas las hidroquinonas pasan a quinonas, permitiendo la obtención de di y triquinonas:

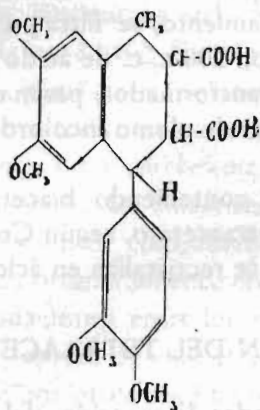


También las leucobases pasan a los colorantes respectivos.

Los sistemas hidroaromáticos se deshidrogenan menos brillantemente. La  $\Delta^2$ -dihidronaftalina da 70 % de naftalina, pero no así el



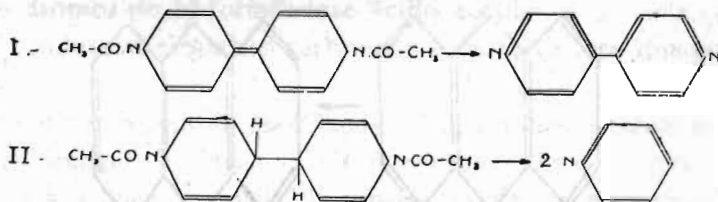
isomero  $\Delta^1$ , de forma que tetralina, cicloexeno y cicloexadieno dan solamente trazas de naftalina o benceno, respectivamente. En cambio, derivados metoxilados o carboxilicos de tetralina se deshidrogenan bien a los correspondientes de naftalina; así es el caso del



[Erdmann.-Ann. 513, 229, (1934)]

Esta fácil deshidrogenación en cuerpos de este tipo ha de ser de interés en la caracterización de aductos de metoxipropenilbenceno y anhídrido maleico.

Transcurren bien las deshidrogenaciones en la serie heterocíclica, pero suelen ir acompañadas de descomposiciones. Así, el diacetil-dihidro- $\gamma,\gamma$ -dipiridilo se desacetila y pasa a  $\gamma,\gamma$ -dipiridilo (I), mientras el tetrahydroderivado de piridina (II):

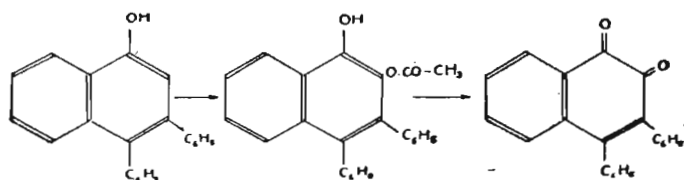


El disolvente influye en el sentido de la deshidrogenación: no es indiferente proceder en solución acética o bencénica. La deshidrogenación de alcoholes a aldehidos o cetonas no transcurre en ácido acético, sino solamente en solución bencénica. Así ha obtenido Criegee, entre otros, benzaldehido, aldehido cinámico, citral y fluorenona de los alcoholes correspondientes.

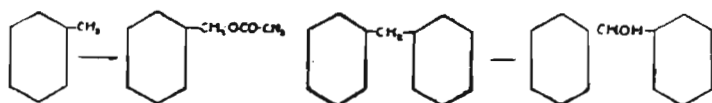
*Sustitución de H por OCO-CH<sub>3</sub>.*—Puede tener lugar en el núcleo, pero más fácilmente en la cadena lateral.

El benceno mismo es bastante estable; la naftalina se ataca, aunque lentamente; pero el antraceno se transforma fácilmente en antranolacetato y oxantrona-acetato.

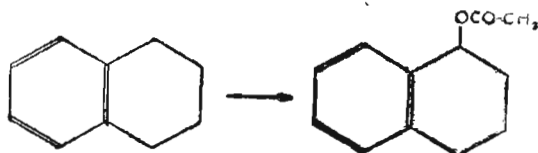
La presencia de sustituyentes en el núcleo facilita la sustitución de H. Falta una investigación sistemática, que sería de gran interés; pero hay casos muy demostrativos. El 3, 4-difenil-*x*-naftol dá el 2-acetoxiderivado correspondiente (1). Aun puede originarse por oxidación continuada del producto desacetilado, la 1, 2-naftoquinona:



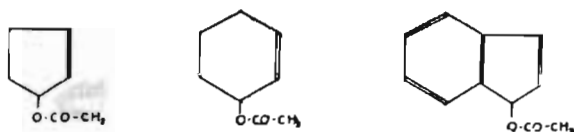
La sustitución en la cadena lateral saturada tiene lugar siempre en posición *x*:



y como caso particular, la sustitución en la tetralina:

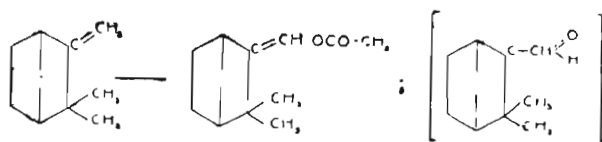


En combinaciones olefínicas con-CH<sub>2</sub>-contiguo a la doble unión, la sustitución tiene lugar en aquél. Así del ciclopenteno, ciclohexeno e indeno:



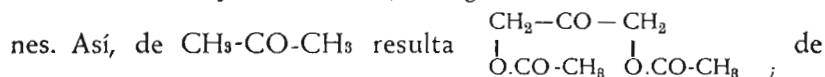
Como veremos más adelante, la doble unión, por otra parte, adiciona grupos acetoxilo; de modo que en la mayor parte de estos casos tienen lugar a la vez sustitución y adición.

Las investigaciones para introducir OH en térpenos no han sido satisfactorias. Hückel ha conseguido la sustitución de un H en carbono etilénico, obteniendo el acetato de la forma enólica del aldehído canfénico a partir del cánfeno:

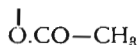


forma aldehídica

En las cetonas,  $\alpha$ -cetoácidos y ésteres de ácidos  $\alpha$ -dicarbónicos, donde los átomos de H del grupo-CH<sub>2</sub>-contiguo a los grupos acidificantes, alcanzan una mayor movilidad, se logran con facilidad sustituciones. Así, de CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub> resulta

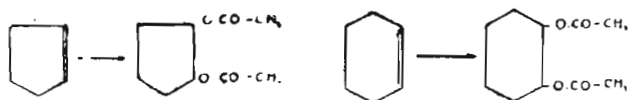


C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH<sub>2</sub>O.CO-CH<sub>3</sub>. En la serie de las hormonas sexuales, Erhard, de un lado, (Ber. 72, 2035, 1939), y Reichstein (Helv. Chim. A. 22, 1212, 1939), de otro, pasan de CO-CH<sub>2</sub> a CO-CHOH por este método; y a 30°, el ester acetilacético da con 40% de rendimiento, el  $\alpha$ -acetoxietilester acético: CH<sub>3</sub>-CO-CH-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



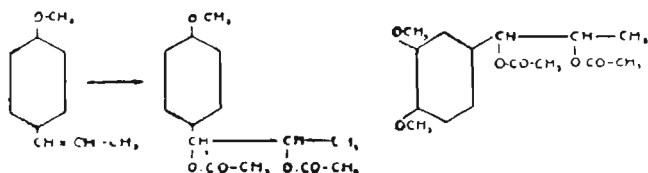
Adición al doble enlace de dos grupos-OCO-CH<sub>3</sub>.—Existe escaso material de investigación acerca de las olefinas sencillas.

En las cicloolefinas, además de la sustitución en  $\alpha$ , ya mencionada, ocurre adición en el doble enlace, obteniéndose, en general, mezclas de ésteres de dioles estereoisómeros:



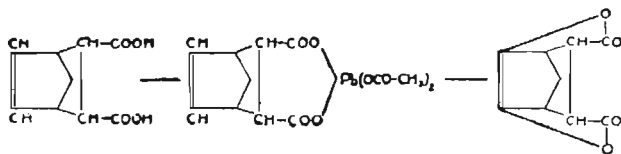
La oxidación tiene lugar a unos 50°, con rendimientos variables de 20 a 40%

La presencia de *sustituyentes positivos*, sobre todo,  $\text{OCH}_3$ , facilita la adición: el anetol y el isoeugenol-metileter, a la temperatura ordinaria en solución acética, dan con un buen rendimiento, mezclas de acetoxi derivados estereoisomeros (Dimroth. loc. cit.—Criegee. Ann. 481, 263, 1930).



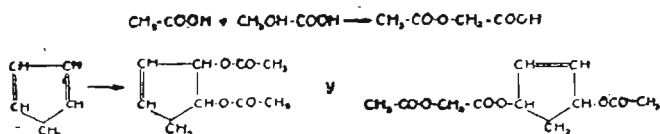
Los *sustituyentes negativos*, por el contrario, dificultan el ataque. El aldehído crotonico  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$  reacciona a  $80^\circ$  y da mezcla de productos varios.

Es muy interesante, desde el punto de vista de los aductos de Diels, el caso del aducto de ciclopentadieno y anhídrido maleico (Alder. Ann. 524, 189, 1936), (I), el que pasando por la sal de plomo intermedia (II), origina una dilactona (III) en un proceso de adición intramolecular:

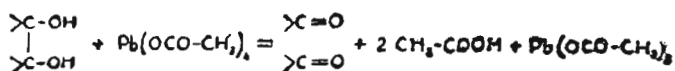


Los compuestos con *dobles uniones conjugadas* reaccionan más fácilmente que las olefinas sencillas. Se obtienen, en general, diacetoxi-derivados 1, 2 y 1,4 y también de formas cis y trans.

En ocasiones, el disolvente mismo se afecta por la oxidación e influye en el curso de ella. Así se explica que el ciclopentadieno en solución acética dé esteres acetilglícólico, porque el ácido acético se oxida a glícólico y entre sí reaccionan ambos:



*Descomposición oxidante glicólica.*—Entre las aplicaciones más valiosas del tetraacetato de plomo, figura ésta que tiene por fundamento la ecuación



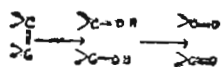
por la que una molécula con dos grupos OH en carbonos contiguos se escinde en dos combinaciones carbonílicas, (Criegee. Ber. 64, 260, 1931). La velocidad de transformación en disolventes indiferentes es mucho mayor que en ácido acético; se eleva también mucho por metanol y agua.

Algunos ejemplos muestran el valor preparativo del método en la obtención de combinaciones carbonílicas:

1.º A partir del ester etílico del ácido tartárico, se obtiene el ester glioxílico.



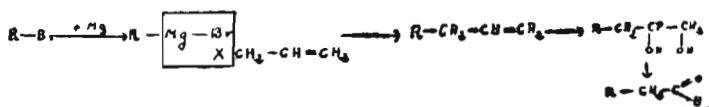
2.º Partiendo de olefinas, por oxidación permangánica, puede crearse la función glicol y la nueva combinación se desdobla después por tetraacetato de plomo en dos compuestos carbonílicos:



Se logra así una descomposición de la molécula olefínica del mismo tipo que la lograda con los ozónidos, pero con superior rendimiento.

3.º Este orden de descomposición ha permitido a Hershberg (Helv. Chim. A. 17, 351, 1934), establecer un *método general de síntesis de aldehidos*. En efecto, la reacción de un magnesiano con halogenuros de alilo crea en la molécula la porción olefínica, que, se-

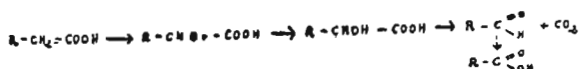
gún el caso anterior, ha de dar, por descomposición, el compuesto carbonílico:



4.º No se limita su acción a  $\alpha$ -glicoles, sino también a  $\alpha$ -oxi-ácidos, que se descomponen según la reacción general:

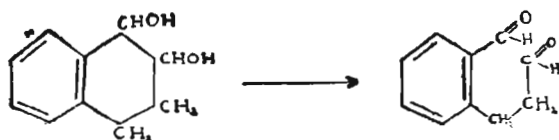
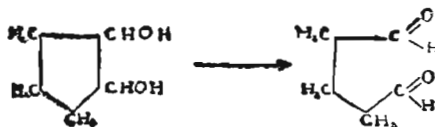


lo que permite la degradación de ácidos a aldehidos o ácidos de menor número de átomos de carbono:



Las  $\alpha$ -oxicetonas y los  $\alpha$ -oxialdehidos se descomponen también, aunque menos brillantemente. Reichstein (Rec. Trav. P. Bas. 58, 1133, 1939), lo aplica a la degradación de derivados de esterinas de fórmula  $R-CO-CHOH-CH_2OH$  ó  $R-CHOH-CO-CH_2OH$ , que pasan respectivamente a  $R-COOH$  y  $R-\overset{O}{\parallel}C-H$

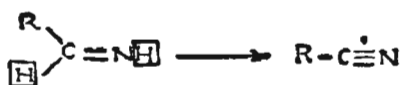
6.º Los glicoles cíclicos, en vez de descomponerse, se transforman por apertura del ciclo en dialdehidos o dicetonas o cetoaldehidos.



*Descomposición de substancias nitrogenadas.*—La equivalencia entre un grupo  $\text{NH}_2$  o  $\text{NH}$  y un  $\text{OH}$  permite aplicar esta descomposición oxidante a  $\alpha$ -diaminas,  $\alpha$ -aminoalcoholes y  $\alpha$ -aminoácidos:



Pero aquí la imina formada es la mayoría de las veces deshidrogenada a nitrilo:



La protección del grupo  $\text{NH}$  por radicales ácidos puede estabilizar la fase de imina.

### III

#### DESHIDROGENACIONES AROMATIZANTES

A diferencia de los métodos estudiados en la lección anterior que en su mayor campo de aplicación, conducían a oxidaciones propiamente dichas o transformaciones con ellas relacionadas, aquí han de ser considerados métodos que realizan fundamentalmente *deshidrogenaciones con transformación de combinaciones alicíclicas en aromáticas*.

Se estudiarán tres tipos de métodos, según el deshidrogenante:

- I. Empleo de S, Se y Pt.
- II. Empleo de Cloranil.
- III. Empleo de nitrobenzeno.

#### DESHIDROGENACIÓN POR S, Se Y Pt.

Son ya del dominio de los Tratados generales de métodos orgánicos; pero las modalidades que ofrecen, según el carácter de los



sustituyentes, aconsejan que los consideremos aquí, con el fin de puntualizar observaciones experimentales útiles para la interpretación de sus resultados.

Este orden de deshidrogenación constituye un procedimiento de aromatización de combinaciones alicíclicas, aplicable, sobre todo, a las de magnitud molecular crecida. Deducir en éstas la constitución por métodos de descomposición es tarea difícil y larga; en cambio transformarlas en cuerpos aromáticos, cuya estructura fundamental puede comprobarse, unas veces por espectros de absorción, y otras, por métodos químicos, así como fijar en ellos la posición de los sustituyentes, ofrece en gran número de casos indudables ventajas.

Este tipo de transformación pudo ser ejecutado inicialmente con níquel como catalizador, (Sabatier y Senderens, 1914), y con platino o paladio (Zelinsky, 1911); pero su amplitud de aplicación se desarrolla desde 1921 con Ruzicka en el estudio de politerpenos, (Hel. Chim. Acta. 4, 505, 1921), empleando azufre, y después con Diels, sustituyendo éste por selenio, (Ber. 60, 2.323, 1926 y Ber. 70 (A) 195, 1936), con la ventaja de evitar la obtención de tiocombinaciones, por la fácil interposición de S. El uso del platino sólo o sobre carbón activo, (Bahr, 1931.—Asahnia y Nakanishi, 1928) se ha extendido también; y, más recientemente, en vez de azufre, Ritter y Sharpe han empleado dialcohidisulfuros, (Am. Soc. 59, 2.351, 1937). De todos modos el selenio («seleniodeshidrogenación de Diels») y el platino son los utilizados en mayor grado de generalización, especialmente el primero.

## PARTE EXPERIMENTAL

Nos referimos a la técnica de una deshidrogenación con selenio.

El material a deshidrogenar se dispone con la cantidad calculada de selenio amorfo o cristalizado, pero finamente pulverizado, (Ber. 60, 2.323, 1937) en un matraz Erlenmeyer que se calienta en

un baño salino, p. e. de nitrato potásico-nitrato sódico fundido. El desprendimiento de  $\text{SeH}_2$  empieza entre  $250^\circ$ - $280^\circ$ . La temperatura puede elevarse hasta  $350^\circ$  y aun más, y, según la substancia a deshidrogenar, se mantiene de 20 a 100 horas.

Si se trata de productos que a estas temperaturas puedan ser volátiles, se practica la calefacción en tubo cerrado.

Terminado el proceso, se extrae con éter o benceno, y los líquidos extractivos, destilado el disolvente, dejan un residuo, en el que se procede a caracterizar los productos de la deshidrogenación.

Esta caracterización ofrece dificultades, porque ordinariamente se obtiene una mezcla de distintos productos de deshidrogenación, que deben someterse en primer término a destilación fraccionada, si ello es posible. Las distintas fracciones pueden en principio purificarse por cristalización del picrato o trinitrobenzolato. Estos ofrecen la ventaja de ser más estables y permiten en ocasiones una separación cromatográfica a través de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para orientarse en el grado de condensación del sistema cíclico es de singular valor el estudio del espectro de absorción de las fracciones puras.

Circunstancialmente, sobre todo con fines preparativos, se realiza la seleniodeshidrogenación en presencia de disolventes, como naftalina, quinoleina (Am. Soc. 55, 4.977, 1933) y acetanilida (Ann. 527, 279, 1937). En todo caso, hay que tener muy en cuenta la posible influencia del disolvente en la deshidrogenación.

## EFFECTOS DE LA DESHIDROGENACIÓN

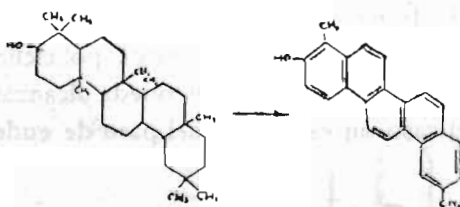
La deshidrogenación solamente en un número limitado de casos transcurre en aromatización neta. Los hidrocarburos se deshidrogenan fácil y sencillamente; pero la presencia de sustituyentes ofrece una casuística variada, a la que vamos a referirnos en las funciones más frecuentes, para formar criterio sobre la interpretación de un resultado.

*Presencia de OH alcohólico.*

1.º Si se trata de OH *terciario*, se elimina fácilmente, resultando la deshidrogenación como si procediera de un hidrocarburo. Ej. del eudesmol del aceite de eucalipto, se obtiene la eudalina, (1, metil-7, isopropil-naftalina):



2.º Los OH *primarios* y *secundarios*, en general, se eliminan como H<sub>2</sub>O, antes de la deshidrogenación propiamente dicha. En la deshidrogenación del ácido cólico, aconseja Rizicka, para evitar espuma, la eliminación previa de esta agua. Así, pues, en general, se producen *casi exclusivamente hidrocarburos*, aunque, en ocasiones, la deshidratación no ocurre, y se comprueba la *producción de fenoles*. Ocurre esto, p. e. en los triterpenos y es ejemplo de ello la deshidrogenación de la amirina, que conduce al 1, 8-dimetil-2, oxipiceno:

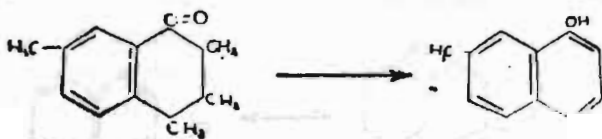


#### *Presencia de OH fenólico libre o metilado.*

En general permanecen, sobre todo cuando se opera con S. Operando con Se, junto a casos de mantenimiento, (Ber. 66, 1933, 601,; J. Chem. Soc. 319, 1936), se citan otros de eliminación, (Ber. 69, 1380, 1936; Ind. Chem. Soc. 13, 659, 1936). Por encima de 300°, la eliminación de OH fenólicos es fuerte, y, en general, es tanto más fácil, cuanto más elevada es la temperatura.

### Grupos cetónicos.

Las cetonas cíclicas dan con facilidad fenoles. Así la 7-metil-1-tetralona conduce al 1-oxi-7-metilnaftalina:



Si el grupo CO es *extracíclico*, se conserva como tal. La acetiltetralina da la metilnaftilcetona:

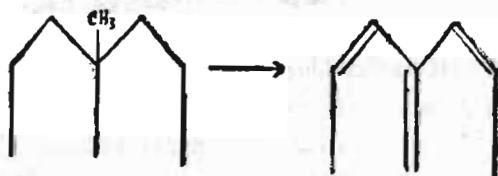


### Cadenas laterales.

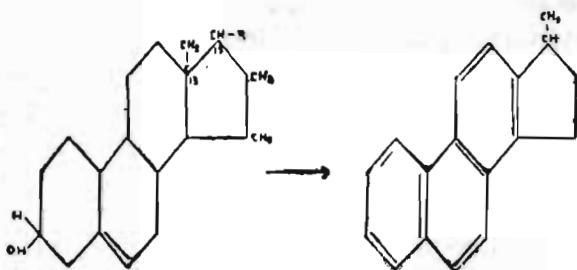
Sufren eliminaciones o emigraciones, según los casos siguientes:

1.º Los grupos cuaternarios son eliminados totalmente y solo en casos determinados emigran a un C próximo.

Se han estudiado mucho los grupos  $\text{CH}_3$  cuaternarios que se presentan en gran número de compuestos policíclicos naturales. Su eliminación es necesaria para que pueda alcanzarse el estado aromático. Ej; el caso antes citado del paso de eudesmol a eudalina:

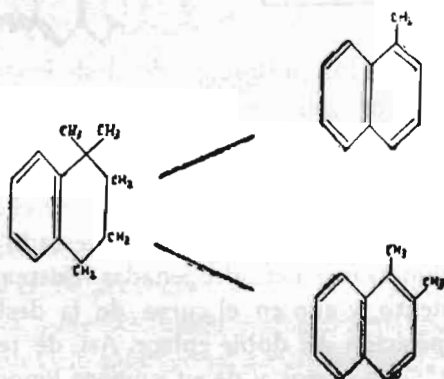


2.º En moléculas de estructura compleja, ocurre simultáneamente la eliminación de una cadena lateral larga y el cambio de  $\text{CH}_3$  a un C próximo. Este es el caso interesante y conocido de las esterinas, que conduce al  $\gamma$ -metilciclopetenofenantreno:

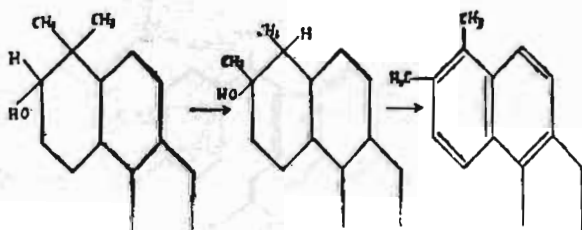


Desaparece toda la cadena lateral R. y el  $\text{CH}_3$  del C (13) pasa al C (17). Por lo demás, ocurre también la deshidratación que afecta al grupo OH secundario, como ya se ha citado.

3.º La eliminación se acompaña otras veces de transposición con desproporción: 1, 1-dimetiltetralina da 1-metilnaftalina y 1, 2-dimetilnaftalina:

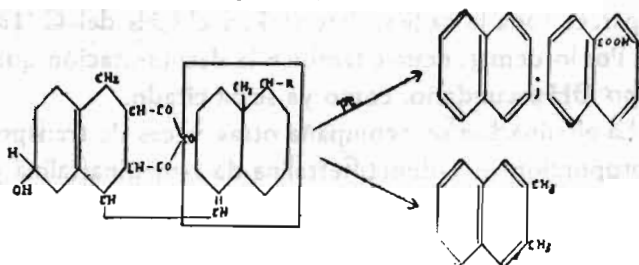


4.º Con frecuencia ocurre una transposición retro-pinacolínica. Así en compuestos del tipo:



*Carboxilo libre o esterificado* — Como regla general, se separa fácilmente cuando está en un C cuaternario.

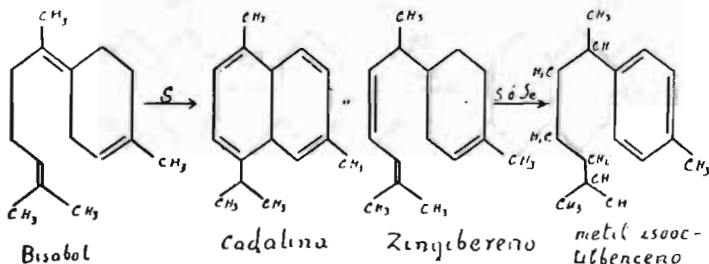
El curso normal en una deshidrogenación por Se determina, o desaparición total o formación de anhídrido o reducción a  $\text{CH}_3$ . Un interesante ejemplo ofrece la deshidrogenación del aducto vitamina D<sub>2</sub>-anhídrido maleico, utilizada por Windaus en la caracterización de aquélla: Se elimina toda la parte encuadrada, como «cadena lateral», y el resto se aromatiza, dando, si se emplea Pt, naftalina y ácido 2, naftoico y si Se, 2, 3-dimetilnaftalina:



Es decir, que entre los productos de deshidrogenación, se caracterizan todos los que pueden producirse como consecuencia de existir en el aducto dos grupos carboxilo.

*Dobles enlaces.* — La deshidrogenación transcurre tanto mejor cuanto mayor número de enlaces etilénicos tiene el compuesto alicíclico, es decir, cuanto más próximo está al estado aromático. En cambio, las combinaciones perhidrogenadas resisten hasta  $350^\circ$ .

En el rendimiento, y aun en el curso de la deshidrogenación, puede influir la posición del doble enlace. Así, de terpineno y con S, se obtiene 50 % de cineol, y de su isómero limoneno, 15 %. El bisabol y el zingibereno, que difieren en la posición del doble enlace se conducen de manera distinta, según su diferente tendencia a la ciclación:

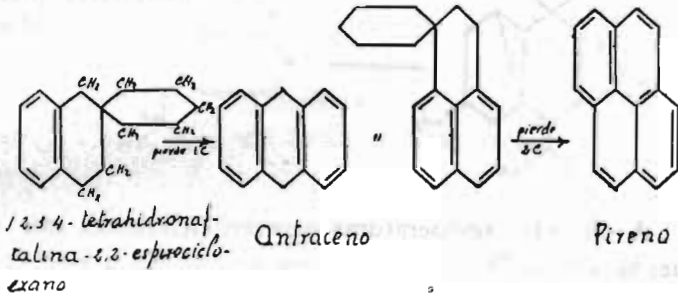


A menudo ocurren secundariamente hidrogenaciones en las cadenas laterales o en anillos de cinco o seis átomos. Así, de naftilciclohexeno se obtiene naftilciclohexano; de indeno, indano; de co-lesterileno, colestano, etc.

*Alteraciones en el sistema cíclico.*

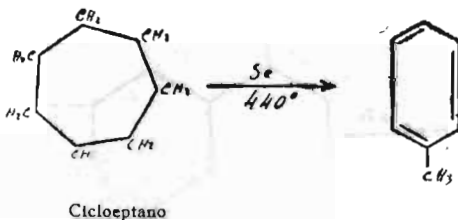
Son de diversos tipos y a ellos nos referimos en algunos ejemplos:

1.º De igual forma que ocurren emigraciones y eliminaciones de alcoholos, tienen lugar transposiciones con alteración del grado de condensación: Así pasa en las espirocombinaciones:

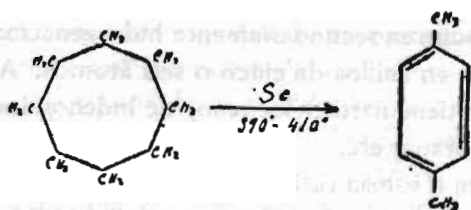


Durante mucho tiempo se consideró como sistema cíclico de las esterinas, el correspondiente a la agrupación del criseno, porque la colesteroína deshidrogenada por Pd-C y el ácido cólico por Se conducían a él. Se procedía a más de 400° y en tales condiciones, sin duda, el  $\gamma$ -metilciclopentenofenantreno pasa a aquél con exaltación de un ciclo pentagonal a exagonal.

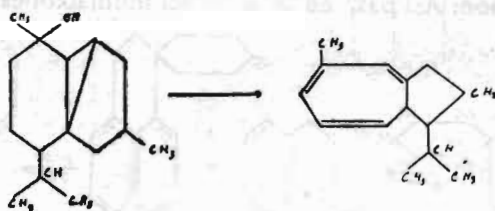
2.º Degradación de anillo, con tendencia a la formación de exaciclos más estables:



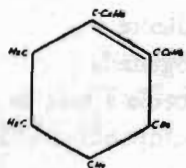




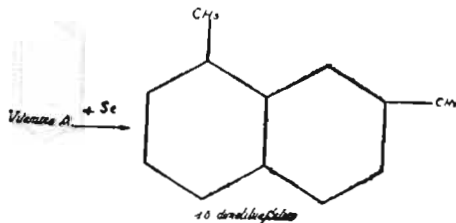
3.º Desdoblamiento de anillos. Ofrece interés a este respecto el paso de sexquiterpenos tricíclicos a azulenos: p. e. el ledeno, pasando por cadalina, a azuleno (Komppa y Nyman):



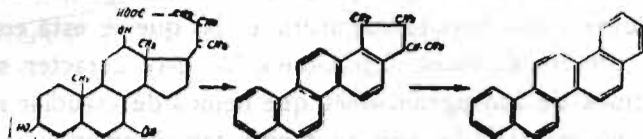
4.º A elevadas temperaturas ocurren ciclaciones, que originan nuevos anillos. El 1, 2-dietilcicloexeno con Se a 410º da naftalina:



La vitamina A por Se, se cicla a derivados de naftalina, con eliminación de la cadena lateral, (Heilbrom, Morton. Biochem. J. 26, 1494, 1932).

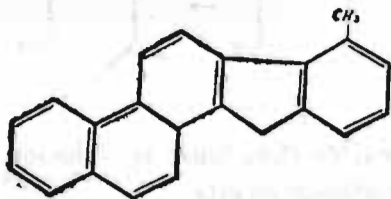


Entre los productos de deshidrogenación del ácido cólico con Se a  $360^{\circ}$ , ha caracterizado Ruzicka el piceno:

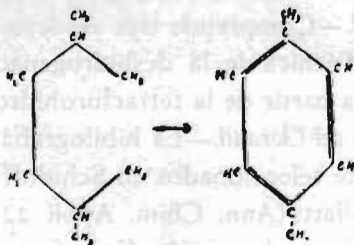


Ocurre sucesivamente una exaltación del ciclo pentagonal, ciclación posterior de la cadena lateral y exaltación final del ciclo formado.

Todavía en el ácido cólico, como en las diferentes esterinas, se produce un tipo de deshidrogenación con aparición de un nuevo anillo. Del ácido cólico, se ha caracterizado por Bachman, Cook y otros (J. Chem. Soc, 54: 1936), el 5-metil-2', 1',-nafto-1, 2-fluoreno:



Incluso a partir de combinaciones alifáticas, se logran, a veces, ciclaciones. Así, de diisobutilo, se obtiene p-xilol:

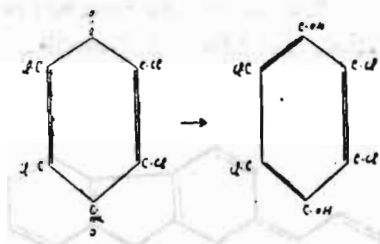


Las deshidrogenaciones por S. Se o Pt transcurren siempre a elevada temperatura, muy rara vez por debajo de  $300^{\circ}$ . En estas condiciones, ya hemos visto que ocurren frecuentemente transfor-

maciones en la molécula y en muchos casos formaciones de nuevos anillos que pueden conducir a erróneas interpretaciones de estructura. Interesa, por ello, disponer de métodos que realicen aromatizaciones a más baja temperatura, en las que se está en lo posible, a cubierto de estas alteraciones. De este carácter son los nuevos tipos de hidrogenaciones que hemos de estudiar a continuación, no investigadas aún en forma tan sistemática como las anteriores.

### DESHIDROGENACIÓN POR CLORANIL

El Cloranil, tetracloroquinona, actúa como deshidrogenante pasando a tetraclorohidroquinona:



La deshidrogenación tiene lugar en solución de xileno y a la temperatura de ebullición de éste.

Clar y John (Ber. 63, 2.975, 1930) iniciaron el empleo de Cloranil con este fin; pero un estudio completo de aplicación se debe a Arnold y Collins, (Am. Soc. 61, 1407, 1939; 62, 983, 1940).

*Parte experimental.*—Comprende tres aspectos: (a).—Preparación del Cloranil; (b).—Técnica de la deshidrogenación; (c).—Regeneración del Cloranil a partir de la tetraclorohidroquinona.

(a).—*Preparación del Cloranil.*—La bibliografía cita diversos métodos. Especialmente seleccionados en Schuloff y Pollak (Ch. Ztg. 56, 569, 1932) y Gallatti (Ann. Chim. Appli 22, 602, 1932). Nosotros lo hemos preparado, según Kempf y Mcehrke (Ber. 47, 2.621, 1914).

Se disuelven 10 g. de fenol en 225 c. c. de ácido clorhídrico

concentrado (d.=1, 18) y por la solución contenida en un matraz de fondo redondo, provisto de refrigerante de reflujo, se hace pasar una corriente de cloro a saturación, primero enfriando con agua, después calentando sobre el baño-maría. Se añaden gota a gota 75 c. c. de ácido nítrico concentrado, (d.=1, 38) y se calienta 20 horas más sobre baño-maría. El cloranil formado, que se deposita en el fondo del matraz por enfriamiento, como escamas de color rojo anaranjado, se separa por filtración, lavándose primero con agua y después con alcohol hasta que éste sale incoloro. Se obtienen así laminillas amarillas, que se secan en la estufa.—Con ácido clorhídrico fumante el rendimiento es de 33 %.

(b).—*Técnica de la deshidrogenación.*—Se emplea para 1 mol. de producto, 2 mol. de cloranil y algo más del doble de su peso total de xilol. Se mantiene un reflujo suave por tiempo variable, según la naturaleza del producto, (4 a 40 horas). Una vez frío, se separa por filtración la tetraclorohidroquinona formada, se diluye el filtrado con un volumen igual de éter, se lava con lejía de potasa al 4 %, se seca y se fracciona.

(c).—*Regeneración del cloranil.*—La tetraclorohidroquinona se calienta al baño-maría con ácido nítrico fumante durante una hora o más, si precisara. El producto de la reacción se diluye con agua y se separa por filtración el cloranil formado, que se lava primero con agua hasta reacción neutra y después con alcohol, para arrastrar la tetraclorohidroquinona que pudiera quedar. Se seca en estufa. Se recupera hasta 80 %.

*Resultados experimentales.*—Arnold y Collins enumeran deshidrogenaciones en los casos siguientes:

1-p-bifenilcicloexeno.....	Terpenilo
1-p-bifenil-2-metilcicloexeno....	2-metilterpenilo
1- $\alpha$ -naftilcicloexeno.....	$\alpha$ -fenilnaftaleno
1- $\beta$ -naftilcicloexeno....	$\beta$ -fenilnaftaleno
1-o-tolilcicloexeno.....	2-metilbifenilo



y Schirm («Die Chemie». 56, 151, 1943) fija tiempos de calefacción y rendimientos en los casos siguientes:

		Horas	%
1, 2, 3, 4 Tetrahidronaftalina.....	Naftalina	14	¿
Id. tetrahidrofenantreno.....	Fenantreno	22	56
9, 10-dihidroantraceno.....	Antraceno	33	63
Fenilcicloexeno.....	Bifenilo	4	52
6-metoxi-flavanona.....	6-metoxiflavona.	15	60-70

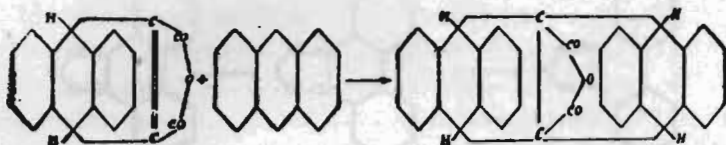
Nosotros hemos ensayado, por nuestra parte, tetralina, tetrahidrofenantreno, dihidroantraceno y cicloexeno. Sin duda una buena parte de la naftalina se pierde por sublimación y los rendimientos son imprecisos y aún dudosos, pero la deshidrogenación ocurre, porque la tetraclorohidroquinona se forma abundante en el caso de la tetralina. Los hidro-fenantreno y-antraceno dan fácilmente fenantreno y antraceno. El cicloexeno, prácticamente, no se deshidrogena. Se le recupera inalterado y también la tetracloroquinona. Pequeñas porciones de tetraclorohidroquinona que se comprueban, debe atribuirse a una oxidación del disolvente durante la calefacción prolongada, que ya habían observado Arnold y Collins.

## DESHIDROGENACIONES POR NITROBENCENO

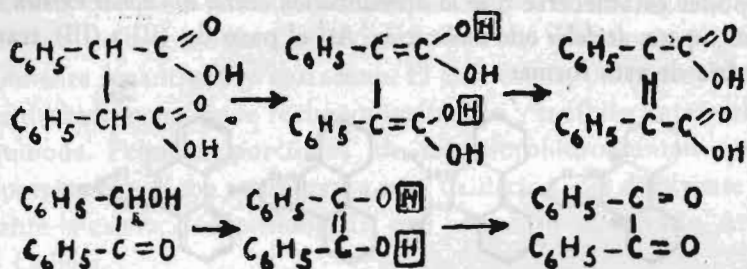
Bergmann (Am. Soc. 64, 176, 1942) ha iniciado el estudio experimental de las aromatizaciones con nitrobenzono, disolviendo en él la substancia y manteniendo a ebullición tiempos variables según la índole del producto. Lo ha aplicado fundamentalmente a las condensaciones de Diels Alder con dienos, procediendo; (a), sobre el producto tetrahidrogenado, obtenido en los disolventes usuales; (b), practicando la condensación en nitrobenzono. En ambos casos, ocurre la aromatización. Ningún otro nitrocompuesto, p. e., p-cloro, p-bromo, m-dinitrobenzono, cuando se adiciona a la solución en xileno de los dos componentes, influyen los resultados.



No basta la doble enolización. En la condensación atraceno-anhídrido maleico, que conduce al aducto antraceno-endosuccínico, la forma  $II_2$ , inestable reacciona con un nuevo mol de antraceno:



La deshidrogenación de la forma enólica, que supone el paso de  $II_1$ , a  $II_2$ , se comprueba bien en ejemplos como el paso del ácido difenilmesosuccínico a difenilmaleico y de bezoina a dibencilo:



Nosotros hemos ensayado la acción deshidrogenante del nitrobenzono en 1, 2, 3, 4,-tetrahidronaftalina, dihidroantraceno, tetrahidrofenantreno y cicloexeno. Los resultados fueron del mismo orden que con el cloranil. En el caso del cicloexeno, se percibe olor a ácido valeriánico, sin duda por rotura y oxidación del cicloexeno por su doble enlace.

Se ha ensayado la condensación del anetol con anhídrido maleico en nitrobenzono, obteniéndose, junto a heteropolímeros, el metanetol, de p, f, 131°-132°, circunstancia que ofrece interés en favor de su supuesta estructura de hidrindeno, (A. D'Ocon. Anal, 40, 709, 1944).





# CRONICA UNIVERSITARIA

## ACTOS Y FESTIVIDADES ACADEMICAS

### LOS PATRONOS DE LAS FACULTADES DE DERECHO Y FILOSOFIA Y LETRAS

Han sido celebradas con la mayor solemnidad las festividades de San Raimundo de Peñafort y San Isidoro de Sevilla, Patronos, respectivamente, de las Facultades de Derecho y Filosofía y Letras.

La primera de dichas fiestas se conmemoró con una misa en la Capilla Universitaria, seguida de una conferencia por el profesor de la Facultad D. Nemesio Martínez Antuña que versó sobre el tema «Un gran teólogo y jurista español del siglo XIII: San Raimundo de Peñafort.»

Por su parte los alumnos de Filosofía y Letras celebraron en el día de su Patrono una excursión a León, en cuya ciudad fueron visitados los más importantes monumentos artísticos.

### DIA DEL ESTUDIANTE CAIDO

El 9 de febrero se conmemoró el recuerdo de los Estudiantes Caídos, por cu-

yo descanso se celebró una misa de requiem en la Capilla Universitaria con asistencia del Claustro. A continuación se trasladó éste al Monumento del jardín de Isabel II ante el cual se colocaron varias coronas.

Seguidamente se celebró un acto en el Paraninfo en que tras la intervención del Delegado del S. E. U. en la Facultad de Derecho, pronunció un discurso el Magnífico y Excmo. Sr. Rector en el que puso de manifiesto las razones para mantener una esperanza constante en los destinos de España.

### FIESTA DE SANTO TOMAS

La solemnidad del Angel de las Escuelas fué conmemorada con gran magnificencia en el presente curso. En la mañana el Excmo. y Rvdmo. Sr. Obispo de la Diócesis celebró una misa en la Capilla Universitaria, al terminar la cual pronunció una plática en la que expuso el ejemplo del Santo.

Durante el día se celebraron diversas competiciones deportivas en los campos del Colegio Mayor y en la noche tuvo lugar una veñada literaria en la que intervinieron el alumno D. Luis Riera Posada en representación del S. E. U., el profesor y Secretario general D. Guillermo Estrada, que pronunció una conferencia sobre el tema «Santo Tomás y el siglo XIII» y el Rector, Dr. Alvarez Gendín, quien cerró el acto con unas palabras en las que analizó los conceptos de Derecho y Justicia.

Durante este acto efectuó su primera actuación el Coro Mixto Universitario que dirige el Padre Apodaca, interpretando varias canciones litúrgicas.

En el magnífico escenario del Claustro de la Universidad, el Teatro Español Universitario, representó el entremés de Cervantes «La guarda cuidadosa».

### FIESTA DEL LIBRO

El 23 de abril, con motivo de la Fiesta del Libro Español, se celebró en la Capilla una misa rezada en sufragio de los escritores fallecidos, a la que asistieron con el Claustro las autoridades provinciales y los colegiales de San Gregorio, ataviados con sus becas y manteos.

A continuación los asistentes se dirigieron a visitar las instalaciones de la Biblioteca Universitaria y seguidamente, bajo la presidencia del Ilmo. Sr. Decano de la Facultad de Derecho, como Rector interino, se celebró un acto académico en el que tomaron parte, en representación del S. E. U. el alumno de la Facultad de Filosofía y Letras D. José María Martínez Cachero y el Ilmo. Sr. Vice-Decano de la misma Facultad D. Cristino Antonio Floriano Cumbreño, quien desarrolló el tema «Historia del Libro».

## ACTIVIDADES DOCENTES

### CONFERENCIAS DEL CURSO DE INVIERNO

Continuando la trayectoria señalada en años anteriores ha organizado la Universidad su Curso de Invierno para completar por medio de lecciones y cursillos monográficos la labor de Cátedra. En tal misión han cooperado junto a los Catedráticos y Profesores de nuestro Centro, importantes figuras de las Ciencias y las Letras españolas y prestigiosos Maestros de otras Universidades que han venido a mostrar a la nuestra sus últimos estudios.

### EXAMENES DE ESTADO Y DE ALUMNOS LIBRES

En número notablemente creciente en relación con las pasadas convocatorias han acudido a la Universidad los alumnos que en ella habían de revalidar sus estudios de bachillerato y los libres de las tres Facultades. Toda esta concurrencia en aumento muestra, singularmente, la progresiva pujanza de nuestro Centro en su misión educadora.

### PROMESA DE LOS NUEVOS LICENCIADOS

Con las tradicionales solemnidades se ha celebrado el acto de investidura de los nuevos Licenciados, dispuesto por la Ley de Ordenación Universitaria y que ya antes de ella se había iniciado en nuestra Universidad.

En la Capilla Universitaria y, con asistencia del Claustro y ante el Capellán de la misma, los nuevos graduados de las tres Facultades prestaron el juramento de defensa y permanencia en los ideales católicos en que fueron educados, siéndoles impuestas por las autoridades académicas las mucetas que representan su recién obtenida dignidad cultural.

### EL VI CURSO DE VERANO

Han comenzado las tareas preparatorias de un nuevo Curso de Verano, con el decidido espíritu de mejorar los éxitos alcanzados por los anteriores. A tal fin ha celebrado una reunión la Asociación de Antiguos Alumnos y Amigos de la Universidad, encargada, como siempre, de establecer las bases de estas actividades estivales habiéndose ya trazado las líneas generales oportunas.

## OBRAS UNIVERSITARIAS

Continúan desarrollándose al ritmo proyectado las obras del Colegio Mayor Femenino de Santa Catalina que en breve, pues, se encontrará con plena capacidad para completar la formación de las estudiantes ovetenses. Al propio tiempo, y sin disminuir aquél, se han iniciado las de ampliación del Colegio Mayor de San Gregorio, incapaz ya de desarrollar su misión cerca de la totalidad de los universitarios.

Cedido por el Ministerio del Ejército al de Educación el edificio del antiguo convento de Santa Clara, han sido encargados los arquitectos señores Bustelo y Casariego de redactar el oportuno proyecto para la adaptación del mismo a albergue de la Facultad de Filosofía y Letras, entre otros Establecimientos docentes.

## OTRAS ACTIVIDADES

Fiel a su misión maternal la Universidad da cabida en sí a las actividades de cuantas Entidades se dirijan, más o menos directamente, a la formación humana en cualquiera de sus múltiples aspectos. Prueba de ello son las siguientes notas:

## EL INSTITUTO DE CULTURA RELIGIOSA SUPERIOR

Han sido inauguradas dentro de nuestras Aulas, las tareas del Instituto de Cultura Religiosa Superior, encaminado a lograr un progreso en la instrucción religiosa de la Diócesis. El acto inaugural se celebró en el Paraninfo con asistencia de las autoridades provinciales y locales y en ella pronunciaron discursos el Muy I. Sr. D. Eduardo Grossi, Catedrático de Religión de la Universidad, el Profesor de la misma y Director del nuevo Instituto M. I. Sr. D. Benjamín Ortíz Román y el Excmo. y Magnífico Sr. Rector.

## ASAMBLEA DIOCESANA DE ACCION CATOLICA

También ha servido la Universidad de escenario de esta Asamblea cuya clausura adquirió gran solemnidad, celebrándose una misa en la Capilla Universitaria en la que pronunció una plática sobre la figura de San Juan el Excmo. y Reverendísimo Sr. Obispo de la Diócesis.

Por la tarde en el Paraninfo tuvo lugar la sesión de clausura en la que hicieron uso de la palabra D. Luis Riera, por la Junta Diocesana de Acción Católica; el Secretario general de la misma, D. Alberto Bonet y el Sr. Obispo Dr. D. Benjamín de Arriba Castro.

## SEMANA DE ACCION CATOLICA OBRERA

Con gran concurrencia e interés se desarrollaron los trabajos de esta Asamblea, celebrada, igualmente, dentro de nuestro Centro. La importancia de las ponencias estudiadas quedó subrayada en el acto de clausura en el que intervinieron con D. Angel Herrera, el Secretario general de Acción Católica, D. Alberto Bonet y el Excmo. y Rvdmo. Sr. Obispo de la Diócesis, que cerró las actuaciones con una exposición de la aplicación práctica de lo estudiado.

## CURSO DEL FRENTE DE JUVENTUDES PARA MAESTROS

Con asistencia de las autoridades provinciales y bajo la presidencia del Excentísimo y Magnífico Sr. Rector tuvo lugar el día 1 de febrero la clausura de este Curso, en cuyo acto pronunciaron lecciones el Sr. Director de la Escuela Normal, el Inspector Nacional del Frente de Juventudes Sr. del Real, el Excmo. y Reverendísimo Sr. Obispo de la Diócesis y el Sr. Rector, Dr. Alvarez Gendín quien exhortó a los asistentes a la Unidad para el triunfo de la civilización cristiana y española de Occidente.

## CONCIERTO DE LA ORQUESTA PROVINCIAL DE CAMARA

Patrocinado por la Facultad de Derecho tuvo lugar en el Paraninfo de la Universidad un concierto de la Orquesta provincial de Cámara de la Obra Sindical «Educación y Descanso», bajo la dirección del profesor de Música de la Universidad D. Angel Muñiz Toca y con la colaboración del insigne maestro Iniesta, pudiendo calificarse de extraordinaria la concurrencia de público.

## EXPOSICIONES MANZANARES Y BOGGIO

Bajo el patrocinio de la Universidad, que les prestó cobijo, han sido abiertas las Exposiciones de retratos, originales de los alumnos de la misma señores Boggio y Manzanares, los cuales han obtenido un gran éxito de público y crítica.

## NOMBRAMIENTOS Y DISTINCIONES

Ha sido nombrado Vice-Decano de la Facultad de Ciencias el Ilmo. Sr. D. Antonio Espurz Sánchez, Catedrático de la misma.

Durante este semestre han ingresado en el Claustro ovetense, los Doctores

D. Ignacio de la Concha y D. Salvador Lizarrague, que dirigirán las tareas de las Cátedras de Historia y Filosofía del Derecho, respectivamente.



En un íntimo acto universitario ha sido impuesta por el Magnífico y Excelentísimo Sr. Rector al Oficial Mayor D. Bernardino Maside Berros la Cruz de Alfonso X el Sabio que le fué concedida por el Ministro de Educación Nacional como reconocimiento a la constante labor que viene desarrollando.



SOCIEDAD METALURGICA  
"DURO-FELGUERA"

==== (COMPANIA ANONIMA) ====

CAPITAL SOCIAL: 125.000.000 DE PESETAS

CARBONES gruesos y menudos de todas clases y especiales para gas de alumbrado --: COK metalúrgico y para usos domésticos --: Subproductos de la destilación de carbones: ALQUITRAN DESHIDRATADO, BENZOLES, SULFATO AMONICO, BREA, CREOSOTA y ACEITES pesadas LINGOTE al cok --: HIERROS Y ACEROS laminados --: ACERO moldeado --: VIGUERIA, CHAPAS Y PLANOS ANCHOS --: CHAPAS especiales para calderas --: CARRILES para minas y ferrocarriles de vía ancha y estrecha TUBERIA fundida verticalmente para conducciones de agua gas y electricidad, desde 40 hasta 1.250 mm. de diámetro y para todas las presiones --: CHAPAS PERFORADAS VIGAS ARMADAS --: ARMADURAS METALICAS DIQUE SECO para la reparación de buques y gradas para la construcción, en Gijón.

**Domicilio Social: MADRID --: Barquillo. 1 --: Apartado 529**  
**Oficinas Centrales: LA FELGUERA (Asturias) " 1**



LIBRERIA

"CIPRIANO MARTINEZ"

(Sucesora: Enedina F. Ojanguren)

Plaza de Riego, 1

OVIEDO



# Sociedad Anónima Fábrica de Mieres

Domicilio social: ABLAÑA (Asturias)

**Oficina Central: OVIEDO—Calle Argüelles, número 39**

**Correspondencia: OVIEDO—Apartado 134**

**Dirección telegráfica: FABRIMIERES (Oviedo)**

LINGOTE de afino y de moldería.—Hierros laminados.  
—CONSTRUCCIONES METALICAS: Puentes, calderas, vigas armadas, tinglados, mercados, vagones de hierro para minas y otros.

CARBONES propios para cok, gas y vapor.—COK superior para cubilotes y usos metalúrgicos y domésticos.

SUBPRODUCTOS DERIVADOS DE LA HULLA:

Sulfato de amoníaco, benzoles de diversos tipos, quitamanchas, solvent, etc., alquitrán deshidratado para carreteras, brea, naftalina.

**AGENCIA EN GIJON: Calle de Felipe Menéndez, núm. 6**



## ACADEMIA ALLER

**MOREDA (Asturias)**

PREPARACION. TECNICOS INDUSTRIALES, BACHILLER,  
COMERCIO, TAQUIGRAFIA, CAPATACES Y VIGILANTES  
DE MINAS, ETC.

*Toda la correspondencia relacionada con donativos,  
anuncios, suscripciones, etc., debe ser diri-  
gida al Secretariado de Publica-  
ciones de la Universidad  
de Oviedo*

Suscripción anual ordinaria, en España. . . . 15,00 pesetas  
Id. Id. extraordinaria. . . . . 50,00 pesetas  
Número suelto . . . . . 10,00 pesetas

*Fué impresa esta Revista en los  
Talleres de la Imprenta «La Cruz»,  
sita en la calle de San Vicente, de  
la Ciudad de Oviedo, en el mes  
de junio de 1945.*