

Ast. 378.4(46.12)ca

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA
DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS

Nueva Serie Volumen II Número 1



OVIEDO

1961

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA
DE LA

ASOCIACIÓN DE CIENTÍFICOS

1958

Depósito legal: 0. 45 — 1958

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

A) SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS

REACCIONES TOPOQUIMICAS

Aplicación a la identificación de algunos residuos insolubles

POR

S. ARRIBAS JIMENO Y A. ALLUÉ CHÉOUX

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

Kolschutter llamó reacciones topoquímicas (del griego *topos*=lugar), aquellas que se encuentran localizadas sobre una superficie. Han sido comentadas y estudiadas en muchos de sus aspectos por Feigl¹. Abarcan un campo muy amplio, y, en general, tienen lugar en toda reacción entre sólidos. Tienen un papel relevante en muchos procesos técnicos importantes, tales como la corrosión y pasividad de los metales, galvanización, flotación, activación de las tierras de blanqueo, mordientes para teñido de textiles, catálisis de sistemas heterogéneos, reacciones químicas de sólidos en procesos de síntesis, etc.: Dada su intervención en la formación de precipitados, tienen un particular interés las relaciones entre la genética de una sustancia y sus efectos topoquímicos, a menudo íntimamente relacionados, de donde

se infieren conclusiones importantes desde el punto de vista analítico, especialmente con relación a especificidad, selectividad y sensibilidad de procesos.

Así, en relación con la formación de precipitados a partir de una solución, es de sobra conocido el hecho de que la aparición de núcleos está frecuentemente influida por substratos sobre los que pueden depositarse dichos núcleos, de lo que es un ejemplo el hecho corriente de que soluciones sobresaturadas son precipitadas por partículas invisibles de polvo. Si un sólido indiferente se introduce en un líquido reaccionante sobresaturado, los núcleos de precipitado se originan más de prisa sobre este sólido. También las paredes de la vasija de reacción, esquinas, heterogeneidades, etc., pueden adquirir un gran significado con respecto a la formación de precipitados y a la velocidad de reacción por la retención permanente o transitoria de los productos de reacción. El papel que sirve de soporte de reacciones a la gota, frecuentemente ejerce una influencia en las especies formadas y en la reactividad de los precipitados, aunque no tomen parte directa en la reacción química.

Interesantes investigaciones respecto al quimismo de ciertas reacciones anómalas llegan a la conclusión de que dichas reacciones pueden explicarse teniendo en cuenta los procesos topoquímicos. Así, los componentes de productos coprecipitados se pueden comportar de manera muy diferente según sea la mezcla de que proceden; la concurrencia de una reacción de precipitación causa la precipitación de una segunda sustancia fácilmente soluble. Esta clase de reacción anómala llamada "precipitación inducida", puede explicarse por efectos topoquímicos.

Hay otra clase de reacciones topoquímicas por medio de las cuales, los precipitados se contaminan de la misma manera que ocurre en el caso de las precipitaciones inducidas. Ha sido demostrado² que si se agita sulfato de bario con solución diluida de perclorato de plomo, el plomo es retenido por el sólido a cambio del bario que pasa a la solución. Desde el punto de vista puramente formal, la reacción puede escribirse: $\text{BaSO}_4 + \text{Pb}^{2+} = \text{PbSO}_4 + \text{Ba}^{2+}$. Sin embargo, esa ecuación implicaría que el sulfato de plomo se produjese como precipitado y como tal cons-

tituyese una nueva fase. Ello no es posible porque el sulfato de plomo es más soluble que el sulfato de bario. La interacción puede ser interpretada como sigue: La reacción tiene lugar en la superficie del sulfato de bario sólido; los átomos de bario de la red cristalina son sustituidos por átomos de plomo, produciéndose, por así decirlo, un nuevo compuesto entre átomos de Pb y de Ba y el radical sulfato. La incorporación de átomos de Pb en el sulfato de bario está en concordancia con el hecho de que el sulfato de plomo y el sulfato de bario coprecipitados actúan solo en parte como si se tratara de una mezcla de esos sulfatos. Por ejemplo, la fácil solubilidad del sulfato de plomo en acetato amónico es fuertemente disminuída en los sulfatos coprecipitados. Este ejemplo indica claramente la influencia de la fase sólida en la formación de la reacción insólita o anómala.

En todas las etapas de la producción de un precipitado hay que considerar no solo la reactividad de las partículas, sino también la intercambiabilidad y reactividad de los iones o moléculas absorbidos con otras especies iónicas derivadas de cosolutos. Es necesario, además, tener presente cualquier sustancia absorbida por las partículas de un precipitado durante el proceso de crecimiento. Los fenómenos topoquímicos que conducen a la retención de cosolutos en los precipitados no pueden ser desatendidos en análisis cualitativo y cuantitativo porque pueden falsear los resultados.

Este mismo hecho puede, sin embargo, aprovecharse en algunas ocasiones, como por ejemplo cuando se trate de concentración de trazas³.

En relación con el mecanismo de estas reacciones topoquímicas, se consideran varios casos: mientras que algunas de ellas tienen lugar directamente en la superficie de un sólido, otras ocurren a través de sus porciones disueltas en la inmediata vecindad de la superficie y los productos resultantes se fijan luego sobre esa superficie. También puede señalarse que muchas absorciones son casos topoquímicos, en los cuales las moléculas de una sustancia, que es absorbida, forma complejos de adición con moléculas de la superficie de un sólido absorbente, o reacciona con él.

En algunas reacciones de sólidos con sólidos o con reactivos gaseosos o disueltos, la retención de los productos de reacción topoquímica en el sitio de producción es de importancia para la especificidad y sensibilidad del ensayo. Entre los primeros, puede citarse el ensayo de March para el arsénico, donde la variedad negra del arsénico depositada como espejo no es una forma particular del elemento determinada por el substrato. Como ejemplo de reacción entre sólido y gases o vapores, tenemos la separación de óxido estánnico por calentamiento con ioduro amónico: el ioduro de hidrógeno resultante de la descomposición térmica es mucho más activo en estado gaseoso que en solución^{4,5}. En estudios hechos sobre auto-oxidación del Mn (II) para la determinación del oxígeno contenido en el agua, Feigl llega a la conclusión de que una reacción directa del hidróxido sólido es más probable que un camino que suponga partículas disueltas y productos de disociación. Se apoya en que sales manganosas tales como el carbonato, más solubles en el agua que el hidróxido manganoso, no son auto-oxidables. Feigl considera este comportamiento como un ejemplo de reacción directa entre sólidos, sin intervención de porciones disueltas.

Reactivos sólidos, difícilmente solubles, son frecuentemente la base de ensayos excepcionalmente sensibles. Son ampliamente empleados, principalmente en la forma de papeles reactivos, en análisis a la gota. Feigl ha estudiado con detalle esta técnica⁶. Estas reacciones han sido incluidas entre las topoquímicas porque hay siempre la posibilidad de que las reacciones puedan comenzar justamente sobre la superficie del reactivo sólido. Que sea este el único camino o que la reacción proceda también a través de las partículas disueltas, es un hecho difícil de dilucidar. Es muy probable que la reacción, en tales casos, no tenga lugar a través de las porciones disueltas del sólido cambiado, sino directamente sobre su superficie bruta, con lo que la naturaleza estrictamente topoquímica quedaría bien manifiesta. Clarke y Hermance⁷ en un estudio muy importante para ensayos a la gota llegaron a la consecuencia de que si se emplean papeles impregnados con reactivos insolubles en agua, es posible aumentar la sensibilidad con relación al ensayo

hecho con reactivos solubles. La utilización de papeles reactivos por incorporación en el papel de filtro del reactivo, está con frecuencia estrechamente unida a la formación genética de sustancias y a la aparición de reacciones topoquímicas.

Efectos análogos a aquellos en que se emplea el papel de filtro impregnado en reactivos insolubles se han encontrado en el método de impresión introducido por Baumann⁸ y Heyn⁹ en metalografía. Feigl cita numerosos ejemplos de ensayos de impresión de superficies metálicas y minerales pulimentados y posibles ensayos a la gota sobre papeles reactivos. Las reacciones topoquímicas sobre estas superficies no están limitadas solamente a la detección de heterogeneidades por procedimientos de impresión y electrografía sino que se conocen también ejemplos en los que la superficie del metal compacto puede funcionar como reactivo y también como lugar de reacción. Un caso muy conocido es el de formación de Ag_2S negro o pardo por acción de una gota de sulfuro alcalino sobre plata. Un efecto topoquímico interesante sobre una superficie metálica es el ensayo del ácido selénioso por acción de una gota de solución acidificada de un seleniato alcalino sobre una hoja de cobre.

Ejemplos de reacciones que pueden ser utilizadas con fines analíticos y que ilustran la gran variedad en los mecanismos topoquímicos en las reacciones sobre superficies metálicas son, entre otros muchos: Ensayo del antimonio por acción de una gota de solución problema acidificada sobre una lámina de platino y adición posterior de una pizca de cinc. Ensayo del aluminio para sales de mercurio. Ensayo para azufre sulfuro o sulfuro de hidrógeno sobre mercurio metálico, lo que supone la formación topoquímica de un sulfuro de mercurio, reacción altamente sensible a causa de que el sulfuro de hidrógeno originalmente distribuido en un amplio volumen es retenido sobre la superficie de la gota de mercurio, y el producto de reacción, HgS , queda así fijado; en este ensayo, la gota de Hg actúa como colector de trazas. Ensayos por el método Pierson¹⁰, para detectar pequeñas cantidades de oro, platino, paladio, telurio, selenio y arsénico, empleando como reactivo cloruro mercurioso precipitado (calomelanos), utilizando láminas metálicas; de cobre

para Hg^{2+} , de aluminio para MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} y VO_3^- , de estaño para Sb^{3+} y Sb^{5+} .

Reacciones topoquímicas ocurren también cuando sustancias sólidas, tanto fragmentos como polvo, se ensayan con soluciones que tienen acciones específicas o selectivas, resultando productos de reacción coloreados característicamente. Este hecho se aplica profusamente en ensayos no destructivos de la muestra¹¹.

A veces, en las reacciones topoquímicas se forma una película protectora del producto de la reacción formada. Por ejemplo, en el reconocimiento de azufre o selenio disueltos en productos orgánicos en el siguiente ensayo¹²: Una gota de solución de uno de aquellos elementos en disulfuro de carbono o piridina, se pone sobre un papel reactivo de sulfuro de talio y una vez lograda la evaporación del solvente, el S o el Se se combinan inmediatamente con el sulfuro de talio del reactivo, finalmente dividido y forman un polisulfuro o selenio-sulfuro. Estos compuestos, en contraste con el sulfuro de talio son resistentes a los ácidos minerales y al peróxido de hidrógeno; en consecuencia si el papel de sulfuro de talio manchado se pone en ácido diluido o en agua oxigenada, el color desaparece y queda una mancha roja parduzca. La mancha es debida a una película de polisulfuro o seleniuro de talio que protege el sulfuro de talio.

En relación con la formación de esta capa protectora cabe preguntarse por qué una reacción no es detenida siempre que el producto insoluble de la reacción se deposita sobre la superficie de una sustancia química como resultado de un cambio también químico. Parece lógico que aún una ligera capa de un precipitado originado por reacción sobre un sólido pueda impedir la continuación de la reacción. Sin embargo, se conocen experiencias en que, tanto en el caso de los papeles de filtro impregnados con un reactivo insoluble, como cuando ocurren con muestras pulverizadas, por ejemplo, en ensayos topoquímicos en análisis a la gota, las reacciones topoquímicas dan lugar a productos coloreados insolubles, y si hay presente suficiente cantidad del reactivo se desarrollan al mismo tiempo, coloraciones intensas, o bien un color que es claro al comienzo y oscurece

ce muy rápidamente. La misma imagen de color con tendencia a oscurecer se encuentra en los procesos de pasivado, y esta observación puede ser tomada como evidencia de que una reacción de este tipo que ocurre en una superficie intermedia, puede continuar a pesar del desarrollo de una capa. Finalmente, se sabe que películas adherentes de un producto de reacción se forman en muchas reacciones de superficies, mientras que en otros casos, (frecuentemente independientes de las relaciones de concentración) los productos de reacción forman flóculos fuera de las superficies libres en las cuales se forman. Estas diferencias comprueban que la formación de sustancias en la superficie libre de un reactivo sólido no puede ser considerada solamente como la realización de cambios que pueden ser representados estequiométricamente. De hecho, ocurren reacciones parciales en extensiones diversas, y es su suma total, así como las propiedades físicas de los productos de reacción, lo que determina el rumbo y extensión de las reacciones topoquímicas.

Es muy probable que dos tipos de mecanismos bastante diferentes estén englobados en las reacciones topoquímicas de reactivos disolventes que se sitúan en la superficie de sólidos reactivos. El primero es la conocida reacción entre sustancias disueltas. Ocurre que las soluciones acuosas de reactivos, continuamente remueven porciones de la superficie libre de la fase sólida, y esas porciones disueltas se difunden entonces en el agua, y reaccionan entre sí para producir una fase insoluble. Pero el mecanismo por el cual el agua funciona como transportador de los dos reactivos difiere fundamentalmente de la posible reacción directa de las fases sólidas. Que ese último tipo de reacción es posible se ve indudablemente por el número considerable de casos conocidos en los cuales los sólidos reaccionan en ausencia de un disolvente y también por el pasivado de metales. Es obvio que en esta clase de procesos de pasivado pueden ocurrir reacciones topoquímicas en el caso de aquellas fases sólidas en las cuales hay solubilidad del sólido en el disolvente que contiene el reactivo. Un ejemplo es la tinción de ioduro cuproso o del tiocainato cuproso por soluciones alcohólicas de α - α dipiridilo u o-fenantrolina. La formación de tales compuestos de adi-

ción coloreados con bases dipirídicas ocurre rápidamente a pesar de la completa insolubilidad de los haluros cuprosos en alcohol. Un mecanismo análogo puede aplicarse a otras reacciones de tinción de compuestos insolubles y asimismo a la iniciación catalítica de reacciones de iodo azida en la superficie de sulfuros insolubles¹³.

Así pues, podemos resumir que *reacciones topoquímicas son las que ocurren cuando iones, átomos o moléculas superficiales del sólido reaccionan directamente*¹⁴. En este caso, podrían distinguirse las siguientes posibilidades: a) El producto de reacción inicialmente se convierte en solución y entonces precipita como fase separada en la proximidad inmediata de la superficie reaccionante. b) El producto de reacción no forma una fase separada pero permanece en la fase asociada del sólido; este es el caso de la absorción química. c) La reacción empieza en la superficie y avanza hacia el interior del sólido.

Aplicaciones analíticas de interés: Aparte de las citadas en el transcurso de esta exposición, se han descrito ensayos muy sugestivos en los que, mediante técnicas sencillas es posible efectuar reconocimientos difíciles, aprovechando el comportamiento topoquímico de reactivos sobre sólidos. Un ejemplo de los mismos son: Distinción entre láminas de paladio y platino, distinción entre magnesita y dolomita o braunerita; investigación del cal en magnesita; distinción entre calcita y aragonito; distinción entre yeso y anhidrita cuyas técnicas se exponen en el texto de Feigl citado¹⁵.

Más recientemente se han descrito nuevos ensayos topoquímicos o trabajos dedicados al estudio teórico de estas reacciones. Por ejemplo: M. B. Neiman y V. A. Shuskunov¹⁶ describen un nuevo tipo de reacciones topoquímicas; M. Kulberg¹⁷ se ocupa de reacciones topoquímicas de identificación por adsorción, de fluoruros de calcio, bario y estroncio; V. A. Shuskunov y J. N. Baryshnikov¹⁸ estudian la influencia de la luz en la velocidad de las reacciones topoquímicas; A. Kutzeilnig¹⁹, las reacciones topoquímicas en electrodepósitos; J. Bohm y W. Kleber²⁰ la topoquímica de corrosión de cristales sencillos de dolomita;

y W. Kleber²¹, la teoría de adsorción topoquímica de corrosión de cristales sencillos.

PARTE EXPERIMENTAL

Con objeto de ver la posibilidad de encontrar reacciones rápidas que por efecto topoquímico nos permitan la identificación de sólidos sin necesidad de disolverlos, hemos efectuado un conjunto de ensayos sobre productos insolubles o difícilmente solubles como Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 y SiO_2 , solos o en presencia de otros óxidos solubles, MgO y BeO , que puedan acompañarles. Nuestro objetivo es eliminar la laboriosa disgregación de aquellos productos muy insolubles, como el Al_2O_3 calcinado, o del ZrO_2 , y conseguir la identificación de los mismos mediante un simple ensayo de adición de un reactivo.

En principio hemos escogido como reactivos aquellos que pueden formar lacas coloreadas o productos de reacción coloreados con los respectivos hidróxidos o cationes.

Reactivos empleados: Alizarina (solución acuosa al 0,1 por 100); Alizarina S (solución acuosa al 0,1 por 100); Quinalizarina (solución alcohólica saturada); Amarillo de Titánico (solución al 0,1 por 100 en alcohol etílico); Acido cromotrópico (solución acuosa al 5 por 100); Acido fenilarsínico (solución al 1 por 100 en ácido acético de 50 por 100); Acido nitrofenilarsínico (solución al 1 por 100 en ácido acético de 50 por 100); Magnesón (solución al 0,1 por 100 en alcohol etílico de 50 por 100); α nitroso- β naftol (solución saturada en ácido acético de 50 por 100); p-dimetilamino-azo-fenilarsínico (solución al 2,5 por 100 en C1H 1ON).

Los ensayos se han realizado en tubo, placa y a la gota sobre soporte de papel de filtro, operando del mismo modo en los tres casos, y para un mismo reactivo, según se indica a continuación. Los resultados y colores logrados en los distintos soportes solo varían en el tono que aparece mucho más pronunciado y destacado en los ensayos a la gota sobre papel, por lo que los resultados expuestos a continuación se refieren a los obtenidos sobre papel de filtro.

Operaciones realizadas:

- Con alizarina } sustancia sólida + 1 gota del reactivo
 Con alizarinaS }
- Con quinalizarina: sustancia sólida + 1 gota de reactivo.
- Con amarillo de titanio: sustancia sólida + 1 gota de reactivo + 1 gota de NaOH 2N.
- Con ácido cromotrópico: sustancia sólida + 1 gota de SO_4H_2 2N + 1 gota de reactivo.
- Con ácido fenilarsínico: sustancia sólida + 1 gota de reactivo + 1 gota ClH 2N.
- Con ácido nitrofenilarsínico: sustancia sólida + 1 gota del reactivo + 1 gota de NaOH 2N.
- Con magnesón: sustancia sólida + 1 gota de NaOH 2N + 1 gota de reactivo.
- Con α nitroso— β naftol: sustancia sólida + 1 gota de reactivo + 1 gota de ClH 2N.
- Con p-dimethylamino-azofenilarsinico: sustancia sólida + 1 gota de reactivo.

Resultados obtenidos:

Sustancia ensayada	COLORACION OBTENIDA CON									
	Alizarina	Alizarina S	Quinalizarina	Amarillo de Titanio	Acido cromotrópico	Acido fenilarsinico	Acido nitrofenilarsinico	Magnesón	α nitroso β naftol	p - dimetil amino-azofenilarsinico
Al_2O_3	rojo ladrillo	rosado	púrpura	amarillo	siena tostada	blanco	amarillo limón	gris azulado	verde aceituna	rojo vivo
Zr O_2	violeta claro	blanco	lila grisáceo	blanco	rosa sucio	blanco	amarillo	pardo verdoso	pardo verdoso	rosa sucio
Ti O_2	blanco	blanco	blanco	amarillo claro	violeta claro	blanco	blanco	blanco	pardo	rosa sucio
Si O_2	ocre pardo	violeta	ocre	amarillo claro	sepia	blanco	amarillo claro	grisáceo	amarillo verdoso	rojo vivo
Be O	violeta grisáceo	violeta rosado	pardo rosado	rosa grisáceo	violeta	violeta	amarillo	parduzco	gris verdoso	granate
Mg O	lila claro	lila tuerte	rosado	amarillo claro	parduzco	blanco	amarillo	Azulado	sepia	amarillo

Conclusiones: El Al_2O_3 puede identificarse aún en presencia de todos los demás por el color rojo ladrillo que da con alizarina y por el color púrpura que toma con quinalizarina, así como por el verde aceituna con α -nitroso- β naftol.

El ZrO_2 se puede identificar con p-dimetilazo-fenilarsínico, con el que se obtiene un color rojo más negro que los obtenidos con los demás productos. Puede interferir el BeO que comunica color granate, pero mientras que este da coloración voileta rosado con alizarina S, el ZrO_2 da blanco, y por lo tanto aclara el tono de la laca.

BeO: Es el único que da laca coloreada con ácido fenilarsínico: color violado; todos los otros óxidos ensayados quedan blancos.

TiO₂: Se distingue mal entre todos los otros si se considera cada reactivo aisladamente, sin embargo, por comparación con los tonos obtenidos se llega a conocer su presencia.

SiO₂: perturba fuertemente en aquellas reacciones que dan lugar a la laca de colores claros. No se ha encontrado para él reactivo que permite identificarle.

MgO: Se identifica claramente, incluso junto a todos los demás por el color rosa que da con amarillo de titanio.

RESUME

Nous avons fait une étude théorique des réactions topochimiques, tout en indiquant ses applications plus intéressantes trouvées dans la bibliographie. Dans la partie pratique, nous avons fait une investigation sur l'action des diverses substances qui peuvent former des réactions colorées sur les oxides d'aluminium, de zirconium, de titanium, de silicium, de beryllium et de magnesium, dans l'intention de trouver des réactions d'identification rapides et simples sur des produits aussi difficiles à dissoudre ou à disgréguer, tout en étudiant les interférences possibles des réactifs essayés: Alizarine, Alizarine S, Acide nitrophényl-arsinique, Magnésion, α -nitreux β -naphthol et p-diméthylamino-azo-phénylarsinique.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. FEIGL.—*Chemistry of specificic, selective anda sensitive reactions*. Academic Press, N. Y. (1949).
- (2) I. M. KOLTHOFF AND E. B. SANDELL.—*J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2170 (1933); 59, 1543 (1937)
- (3) F. FEIGL.—Cita (1), Cap. V y X.
- (4) L. MOSER.—*Monatsh.* 53, 39 (1929).
- (5) E. R. CALEY AND M. G. BURFORD.—*Ind. Chem. Anal, Ed.* 8, 114 (1936).
- (6) F. FEIGL.—*Análisis cuantitativo mediante reacciones a la gota*. Aplicaciones Inorg. y Org. Traducción de R. Rincón Sánchez y S. Arribas Jimeno.
- (7) B. L. CLARHE AND H. W. HERMANCE.—*Ind. Eng. Chem. Anal, Ed.* 9, 292 (1937).
- (8) R. BAUMANN.—*Metallurgie.* 3, 416, (1906).
- (9) E. HEYN.—*Sthal u. Eeisen.* 26, 8 (1906).
- (10) G. G. PIERSÓN.—*Ind. Eng. Chem. Anal, Ed.* 6-437 (1934) 11, 86 (1939).
- (11) S. ARRIBAS JIMENO Y S. MARTINEZ MENÉNDEZ.—*Análisis de productos sin deterioro sensible de la muestra*. Revista de la Universidad de Oviedo, Facultad de Ciencias, Vol. 1, Pág. 41.
- (12) F. FEIGL Y N BRAILE.—*Chemist Analyst.* 33-28-1944.
- (13) F. RASCHIG. *Ber* 48-2088. 1915.
- (14) F. FEIGL, op. cit. (1), pág. 669.
- (15) F. FEIGL, cita (6), págs. 514 y sig.
- (16) M. B. NEIMAN AND V. A. SHUSKUNOV.—*Chem. Abs.* 2760,1951.
- (17) M. KULBERG.—*Chem. Ab.* 5568 h-i. 1951.
- (18) V. A. SHUSKUNOV AND J. N. BARYSHNIKOV.—*Chem. Ab.* 8658, 1954.
- (19) A. KUTZEIHNIG.—*Chem. Ab.* 2215f, 1955.
- (20) J. BOHM AND W. KLFBER.—*Chem. Ab.* 19.712, 1959.
- (21) W. KLFBER.—*Chem. Ab.* 16.833h, 1959.

Aplicación de la Teoría de velocidades absolutas de reacción a la deducción de algunas fórmulas físicas.

I - La ecuación de Dushman-Richardson

POR

L. GARZON RUIPEREZ

Laboratorio de Química-Física - Facultad de Ciencias, Oviedo

INTRODUCCION

La Teoría de velocidades absolutas de reacción desarrollada principalmente por Eyring constituye un ejemplo típico de aplicación de los métodos estadísticos al estudio de fenómenos físico-químicos. Establecida originariamente para calcular velocidades de reacciones químicas, su campo de acción ha ido extendiéndose progresivamente.

El postulado fundamental de la Teoría¹ establece que las sustancias reaccionantes están siempre en equilibrio con el llamado complejo activado, el cual se descompone a una definida velocidad. Estructuralmente el complejo activado (que en lo sucesivo representaremos abreviadamente mediante el anagrama

C. A.) es análogo a una molécula ordinaria, diferenciándose únicamente en que uno de sus modos de vibración está particularmente forzado. Es sabido que para una molécula no lineal de n átomos el número de grados de libertad de vibración es $3n-6$. * Para el C. A. existe un grado de vibración menos, y en consecuencia el número de éstos se reduce a $3n-7$.

La descomposición del C. A. tiene lugar según la dirección de la vibración forzada. Esta dirección particular se denomina coordenada de reacción.

Para que pueda formarse el C. A., las sustancias reaccionantes deben chocar y aportar en conjunto una energía suficiente. El nivel mínimo de energía (tomado con referencia al nivel más profundo) requerido para su formación es la energía de activación.

En términos abstractos se considera que la reacción tiene lugar cuando el C. A. atraviesa esa barrera de energía. La velocidad de reacción será proporcional a la frecuencia de cruce de la barrera y a la concentración del C. A. en el tope de la misma.

La Teoría supone que sobre el tope de la barrera se puede considerar una cierta longitud δ apoyada sobre la coordenada de reacción

El factor de frecuencia vendrá dado por el cociente entre la velocidad de cruce y δ . La velocidad se puede calcular a partir de la ley de distribución de Maxwell. Su valor es

$$\bar{v} = \left(\frac{K T}{2 \pi m^*} \right)^{1/2},$$

siendo K la constante de Boltzmann y m^* la masa del C. A.

* En efecto: los n átomos por separado poseen un número total de grados de libertad igual a $3n$ pues no tiene sentido físico considerar en ellos ni rotaciones ni vibraciones, únicamente traslaciones. Si admitimos un principio de conservación en el número de grados de libertad, podremos escribir: $3n = T + V + R$, y como para una molécula no lineal $T = 3$ y $R = 3$, resulta,

$$V = 3n - 6$$

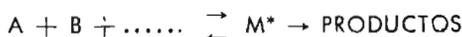
Por consiguiente el factor de frecuencia será

$$\left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

Si en el tope de la barrera la concentración de C. A. es C^* , la velocidad de reacción resulta igual a

$$C^* \left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

Para una reacción general de la forma



(M^* representa el C. A.) la velocidad de reacción es

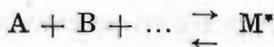
$$V = K C_A C_B$$

siendo K la velocidad específica de reacción y C_A y C_B el número de moléculas de las especies A y B existentes en la unidad de volumen.

Igualando las dos expresiones de la velocidad, resulta:

$$K = \frac{C^*}{C_A C_B} \left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (1)$$

El factor $\frac{C^*}{C_A C_B}$ representa la constante de equilibrio de la reacción



cuyo valor puede determinarse mediante las funciones de partición de las especies participantes. Representando por K^* el valor de dicha constante, se tiene:

$$K^* = \frac{C^*}{C_A C_B \dots} = \frac{F_1^*}{F_A F_B \dots} e^{-\frac{E_0}{KT}}$$

donde las "efes" representan las funciones de partición completas por unidad de volumen y E_0 es la diferencia de energía por molécula entre los niveles en el punto cero correspondientes al C. A. y a las sustancias reaccionantes respectivamente. Sustituyendo el valor de $\frac{C^*}{C_A C_B \dots}$ en (1), resulta la expresión:

$$K = \frac{F_i^*}{F_A F_B \dots} \left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{3/2} \frac{1}{\delta} e^{-\frac{E_0}{KT}} \quad (2)$$

Puesto que por definición la función de participación es de la forma

$$F = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{KT}}$$

si se admite que no existe interacción entre las diferentes clases de energía, se podrá escribir: $E_i = E_n + E_e + E_v + E_r + E_t$ donde los sucesivos términos del segundo miembro representan respectivamente las energías nuclear, electrónica, vibratoria, rotatoria y traslatoria; y por consiguiente, la función de participación completa será

$$F = f_n \cdot f_e \cdot f_v \cdot f_r \cdot f_t$$

Para átomos y moléculas monoatómicas las energías de rotación y de vibración son nulas por lo que las correspondientes funciones de participación se reducen a la unidad.

Como el C. A. se puede tratar como una molécula, su función de participación completa F_i^* incluirá todas las contribuciones que hemos considerado y además la contribución correspondiente a la traslación con un grado de libertad a lo largo de la coordenada de descomposición. Como es sabido, la función de partición de traslación para un grado de libertad es

$$f_t = \frac{(2\pi m KT)^{1/2}}{h} \cdot \delta$$

y por consiguiente la función de partición completa F_1^* se podrá escribir en la forma siguiente:

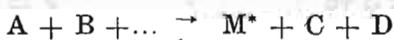
$$F_1^* = i^* f t = F^* \frac{(2 \pi m^* K T)^{3/2}}{h^3} \cdot \delta$$

Sustituyendo este valor en (2) se tiene finalmente:

$$K = \frac{K T}{h} \frac{F^*}{F_A F_B \dots} e^{-\frac{E_0}{K T}}$$

El factor $K T/h$ es una constante universal; tiene las dimensiones de una frecuencia y representa la frecuencia de cruce a través de la barrera de energía por el C. A. a una dada temperatura. A 300° K importa $6 \cdot 10^{12} \text{ seg}^{-1}$.

En algunos procesos la formación del C. A. va acompañada de la formación simultánea de otras moléculas o iones que no toman parte posteriormente en la reacción. Una reacción del tipo mencionado puede representarse de la manera siguiente:



Basándose en consideraciones análogas a las precedentes, la Teoría demuestra que el valor de la constante de velocidad viene dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{K T}{h} \frac{F^* \cdot K_C \cdot F_D}{F_A F_B \dots} e^{-\frac{E_0}{K T}} \quad (3)$$

Si bien, y como ya se ha indicado oportunamente, la Teoría se ha aplicado al estudio de diversos fenómenos físico-químicos tales como viscosidades, difusiones y procesos electroquímicos no hemos visto sin embargo en la bibliografía consultada al efecto, se haya aplicado aquélla a la deducción de la fórmula del efecto termoiónico, por cuya razón, y habida cuenta de la sencillez de su deducción, hemos creído oportuno publicar este trabajo.

LA FORMULA DE DUSHMANN-RICHARDSON

Aplicando la estadística clásica al fenómeno termoiónico se obtiene una expresión en desacuerdo con los resultados experimentales² siendo preciso, para obtener la expresión correcta, recurrir a la estadística de Fermi-Dirac. Los cálculos son bastantes complicados y es preciso hacer alguna aproximación^{3 4 5 6}.

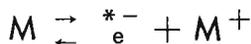
Nosotros hemos elaborado una deducción sencilla basada en la hipótesis, admitida hace tiempo, de la existencia de una doble capa eléctrica cuya hoja negativa está localizada en el espacio exterior en inmediato contacto con la superficie.

Consideremos un metal que a una cierta temperatura T emite electrones. Se trata de calcular la densidad J de la corriente originada cuando se ha alcanzado la llamada corriente de saturación. Sea S la superficie emisora útil y v la velocidad de escape de los electrones. La intensidad i de la corriente es:

$$i = S ve \quad \text{y} \quad J = ve$$

Los electrones proyectados hacia el espacio exterior proceden de la hoja negativa que se puede considerar como un conjunto de electrones adsorbidos sobre la superficie del metal emisor. Para alcanzar esa hoja negativa o capa adsorbida, un electrón necesita adsorber una cierta energía que le permita realizar el tránsito de electrón perteneciente a la comunidad "gas electrónico" a la de gas electrónico adsorbido o gas bidimensional. La destrucción de esa capa adsorbida, que posiblemente poseerá carácter local y momentáneo, determinará la velocidad de los electrones proyectados; luego parece plausible admitir que el gas electrónico bidimensional constituya el C. A.

Representando por M y M^+ los símbolos del metal y su ión respectivamente y el C. A. por $*e^-$, se podrá escribir:



Si las funciones de partición se calculan para superficie unidad y volumen unidad, se podrá aplicar la ecuación (3), resultando:

$$K = v = \frac{K\Gamma}{h} \frac{F_M + F_* e^{-\frac{W}{KT}}}{F_V}$$

w representada la energía de ionización del metal a 0°K, es decir la diferencia entre los niveles energéticos a 0°K correspondientes al C. A. y metal.

Como los electrones adsorbidos poseen dos grados de libertad, la función de partición por unidad de superficie es

$$F_{*a} = \frac{2 \pi m kT}{h^2}$$

Las funciones de partición para los iones y átomos son prácticamente idénticas pues no solo son prácticamente iguales sus masas, sino también sus energías.

Representando por P_A y $P_M +$ los pesos estadísticos de los átomos e iones respectivamente, teniendo en cuenta el factor dos del peso estadístico del electrón, y sustituyendo los valores de las efes en la expresión de la velocidad, resulta:

$$k = v = \frac{P_M + 4 \pi m k^2}{P_M h^2} \Gamma_* e^{-\frac{W}{KT}}$$

y por consiguiente:

$$J = \frac{P_M + 4 \pi m e k^2}{P_M h^2} \Gamma_* e^{-\frac{W}{KT}}$$

El cociente $\frac{P_M +}{P_M}$ es del orden de la unidad. Si hacemos $\frac{P_M +}{P_M} = 1$ se obtiene la fórmula de Dushman-Richardson.

Nótese que la fórmula deducida por nosotros es más flexible que la de Richardson, pues incluye un factor que si bien es del orden de la unidad para temperaturas normales, puede adquirir otros valores a temperaturas más elevadas, lo que podría explicar los diversos valores hallados experimentalmente para la llamada constante de emisión termoiónica.

AGRADECIMIENTO

Deseo hacer constar mi gratitud al Profesor don Julio Palacios por haberme animado a publicar el presente trabajo.

RESUME

La fórmula de Dushmann-Richardson a été déduite d'une manière très simple en nous rapportant sur l'existence de la double couche électrique que entoure la surface d'un metal incandescent, et en appliquant la théorie mentionnée au titre.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—GLASSTONE, LAIDLER AND EYRING.—*The Theory of Rate Processes*. Mc-Graw-Hill. Book Company, Inc. New York and London 1941.
- 2.—BORN.—*Atomic Physics*. Blacnie and Son Limited. London and Glasgow.
- 3.—JULIO PALACIOS.—*Electricidad y Magnetismo*. Espasa Calpe, Madrid 1959.
- 4.—R. DANDEL R. LEFEBVRE C. MOSER.—*Interscience Publishers*. Inc. New York, 1959.
- 5.—SEITZ.—*Modern Theory of Solids*. Mc. Graw-Hill. Book Company. Inc. New York, 1940.
- 6.—T. S. GRAY.—*Electrónica aplicada*. Editorial Reverte. Barcelona.

REACCIONES EN CLORURO DE ACETILO

POR

ALEJANDRO VITALLER ALBA *

La consideración de las reacciones inorgánicas de cloruro de acetilo¹ revela que, frente al gran número de reacciones con muy diversas funciones orgánicas, aquellas han sido muy poco estudiadas y los estudios realizados acusan una marcada falta de sistemática.

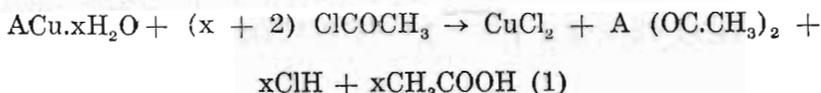
Solamente Semishin² y Watt y colaboradores³ se ocupan de la reactividad de sales inorgánicas hidratadas y llegan a conclusiones contrapuestas, pues, mientras Semishin resume sus resultados diciendo que "en los hidratos salinos estudiados, el agua entra en la reacción normal de cambio hidrolítico", los investigadores americanos, trabajando con acetatos metálicos hidratados, demuestran que el ataque del cloruro de acetilo lleva a la formación de cloruros metálicos anhidros; es decir, no solo

* El presente trabajo constituyó la Tesis Doctoral de A. Vitaller y fué realizado en el Lab. de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, con la dirección del Dr. Rafael Usón.

tiene lugar la eliminación del agua de hidratación, sino también la sustitución del anión acetato por el cloruro procedente del cloruro de acetilo.

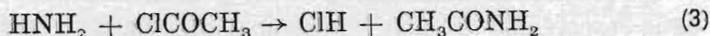
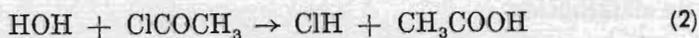
En el trabajo primerament citado¹, realizado en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, se demuestra, trabajando con sales hidratadas de Cu^{++} que esta sustitución del anion tiene lugar no solo en el caso de los acetatos sino también con otras sales, como el nitrato, sulfato, perclorato y (empleando $^*\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marcado con ^{36}Cl , radiactivo) aun en el caso del cloruro cuprico hidratado.

Con esto, las reacciones que tienen lugar, pueden escribirse, en general, del siguiente modo:

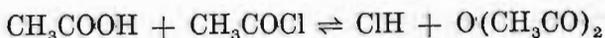


donde $\text{A} = \text{SO}_4^{=}, 2\text{Cl}^-, 2\text{NO}_3^-, 2\text{ClO}_4^-, 2\text{CH}_3\text{COO}^-$.

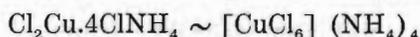
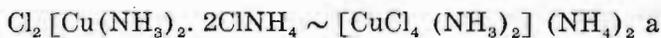
En el caso de las sales del cation $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, el amoníaco, mucho más fuertemente unido que el agua de cristalización de los hidratos, no reacciona con el cloruro de acetilo del modo como lo hace el agua.



sino que el ClH primeramente formado, con la molécula de agua de hidratación (por ej. de la sal $\text{Cl}_2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) o procedente del equilibrio



si se añade una mezcla de cloruro de acétilo y ácido acético, reacciona con las moléculas de amoníaco, formando cloruro amoníaco y dando lugar a sales, cuya composición varía de



Aparte el interés general de estas investigaciones, el estudio de los procesos que tiene lugar, permite hacer aportaciones a temas como: la reactividad de los hidratos salinos en función de su contenido en agua de hidratación, el mecanismo de las reacciones y el destino seguido por los aniones de las sales de partida, distinta forma de unión de los ligandos unidos al catión metálico en las sales de partida (diferencias entre hidratos y amoniacatos), importancia preparatoria de algunas de las reacciones estudiadas, etc. Por ello, durante más de dos años, nos hemos ocupado en investigaciones de este tipo que vamos a describir en lo que sigue.

El orden elegido para la exposición ha sido: discusión de los resultados obtenidos, algunas consideraciones teóricas que creemos de interés y finalmente, la descripción detallada de los ensayos realizados. Buscamos con ello que la discusión no quede interrumpida por la descripción de detalles experimentales que, de todos modos, pueden consultarse si se desea, pues en cada caso, se da la página donde figuran los detalles experimentales correspondientes.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

“REACCIONES DEL CLORURO DE ACETILO CON SALES HIDRATADAS DE LOS METALES ALCALINO-TERREOS”

Los elementos alcalinoterreos forman una serie cuyas propiedades varían del más ligero al más pesado, con bastante regularidad. La química de sus iones, es sin embargo, mucho más diversa, pues del pequeño Be^{++} al voluminoso Ba^{++} todas las pro-

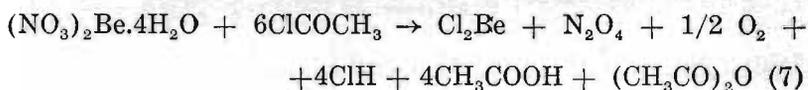
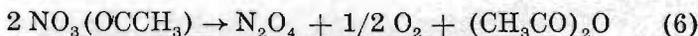
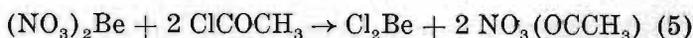
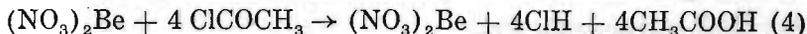
iedades que dependen del tamaño de los iones sufren variaciones considerables.

Esto hace en el caso del berilio, con alto campo electrostático, que sus compuestos sean marcadamente covalentes y el estudio de la serie ofrece la promesa de poder estudiar comportamientos diversos frente al reactivo elegido: el cloruro de acetilo.

a) **Experiencias cuantitativas con sales de berilio.**—Las sales utilizadas en nuestras experiencias fueron: “ $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{BeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ así como cloruro de berilio en disolución.

1) **La reacción del nitrato de berilio tetrahidratado y el cloruro de acetilo.**—La adición de cloruro de acetilo a nitrato de berilio tetrahidratado sólido, se traduce en un inmediato desprendimiento de óxidos de nitrógeno y en la formación de una masa blanca, viscosa, que termina por disolverse, dando una disolución clara.

Según lo determinado en el caso del nitrato de cobre¹, las reacciones que debieran esperarse son:



sin que el orden en que se escriben los procesos parciales presuponga un orden cronológico verdadero; además, el Cl_2Be puede coordinarse con el CH_3COOH producido según (4) para formar $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot x\text{CH}_3\text{COOH}$ soluble. Como se describe en la Expo. I el aislamiento de un sólido blanco por adición de sulfuro de carbono o éter a la disolución transparente obtenida y su análisis, llevan a resultados que no concuerdan con el esquema de

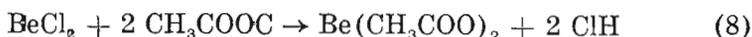
reacción esperado, y lo mismo sucede con los productos procedentes de las Exp. II, III, y IV. n efecto, frente a una relación molar Be:Cl = 1:2 que debería tener el producto sólido, de acuerdo con la ecuación (7) los análisis realizados conducen a los resultados que se recogen en la Tabla I; puede verse que el contenido en cloro de los productos analizados es variable y muy inferior que el correspondiente al Cl₂Be por lo que el curso de la reacción debe ser distinto al que habíamos presupuesto.

TABLA I

Exp.	% Cl	% Be	Relación molar Be : Cl
I	7,63	7,80	3,94 : 1,00
II	6,41	5,13	3,16 : 1,00
III	7,81	10,08	4,97 : 1,00
IV	3,66	8,13	8,75 : 1,00

A pesar de ser un sólido blanco, cristalino, bien definido observamos que su composición debe variar entre amplios límites, y nos inclinamos a creer que sea una mezcla de cloruro y acetato de berilio.

Parece ser pues, que la reacción no se detiene en la formación de BeCl₂, sino que por reacción con el ácido y anhídrido acéticos existentes en el medio, tiene lugar la formación acetato, como indica H. Ley⁴, según la ecuación



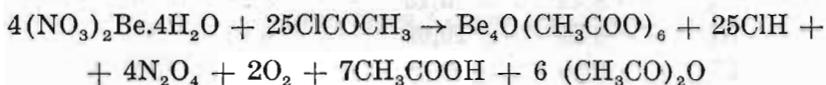
En tales condiciones, si nosotros añadimos S₂C, en el que no es soluble el Cl₂Be, precipitaba conjuntamente con el acetato y obteníamos las mezclas antes señaladas.

Planteamos la Exp. V con el siguiente objeto: supuesto que la acción primaria del ClCOCH₃ sobre el nitrato

de berilio tetrahidratado es la formación de cloruro de berilio anhidro, comprobar si en presencia de éter como disolvente donador, formaba un compuesto de adición del tipo $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot 2\text{A}^5$ ⁶⁾ suficientemente robusto para impedir la reacción (8) y en consecuencia la formación de acetato neutro o básico. El único efecto obtenido, aparentemente al menos, ha sido disminuir todavía más la proporción de cloro en el producto separado, pues la relación molar aumentó a 45,02 : 1,00 Be : Cl.

Efectivamente, parece ser que la acción de ácido o anhídrido carboxílicos en caliente, sobre cloruro de berilio anhidro conduce a la formación de los derivados básicos correspondientes ⁷ ⁸ que sometidos a ebullición a reflujo con cloruro de ácido, forman sales básicas mixtas ⁹ ¹⁰.

La mezcla de reacción que nosotros habíamos planteado, estaba pues en excelentes condiciones para la formación del acetato básico, con un proceso total que se puede representar:



transcurriendo por los procesos parciales de deshidratación de la sal y formación de BeCl_2 como postulamos en la ecuación (7), seguidos por la formación final de acetato básico.

Los resultados obtenidos concuerdan con la aparente anormalidad observada por Besson ¹¹ quien no logró preparar cloruro de berilio anhidro, calentando BeO con ClCOCH_3 en una amplia zona de temperaturas, aprovechando la utilidad del CH_3COCl como agente de cloración de los óxidos de los no metales y metales ¹² ¹³, fallando aparentemente en su intento debido a la descomposición del ClCOCH_3 en C, HCl y $\text{O}(\text{OCCH}_3)_2$, probablemente a través de la formación de acetato.

En las exp. VI, VII y VIII, se dan los datos analíticos de los sólidos obtenidos, después de las recristalizaciones en cloroformo, en el que el producto es muy soluble, que resumimos en la Tabla II.

El resultado, en discordancia con las reacciones que tienen lugar con el resto de la serie alcalinoterrea, no es sino una

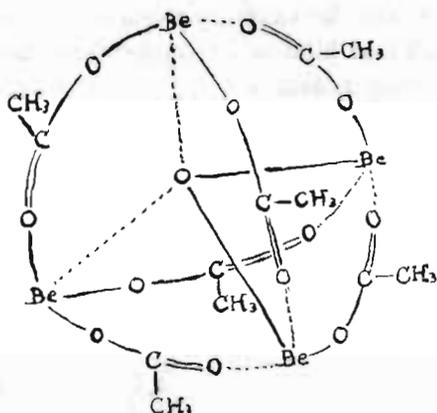
consecuencia del pequeño tamaño y doble carga del ion berilio que muestra por ello una fuerte tendencia a la formación de convalencias (saturación con cuatro), formando complejos anillos quelato por medio de oxígeno, numerosos y estables, casi exclusivos del berilio si bien se ha comprobado la existencia de un compuesto de cinc análogo.

TABLA II

Exp.	% C	% Hidrógeno	% Berilio
VI	35,1	4,4	8,73
VII	35,4	4,6	8,91
VIII	35,8	4,8	8,81
Media	35,4	4,6	8,82
Teoric.	35,5	4,5	8,88

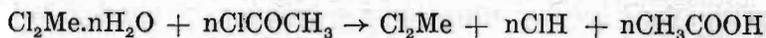
La estructura cristalina del compuesto ha sido examinada por Bragg y Astbury, y por Pauling y Sherman¹⁵. La molécula tiene simetría tetraédrica, el átomo central de oxígeno esta rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de berilio, y los seis grupos acetato, ligados simétricamente a las seis aristas de este tetraedro, lo que implica la formación del quelato de seis eslabones de la forma

con una estructura completa para la molécula



Los datos de la figura, están de acuerdo con Morgan y Astbury¹⁴ mientras que Pauling y Sherman, indican una estructura constituida por cuatro tetraedros BeO₄ con un oxígeno común para todos ellos, y los oxígenos restantes, dentro de los grupos acetato; en ambos casos, es idéntica estructura.

2) La reacción del cloruro de berilio hidratado, con cloruro de acétilo.—Era interesante comprobar si esta reacción transcurría con la formación de cloruro de berilio anhidro o solvatado, tal como ocurre con el resto de los metales de la familia, según la ecuación general.



o por el contrario la reacción no se detenía aquí, y el producto final era el complejo carboxílico "básico".

Según se detalla en la Exp. IX, la adición de ClCOCH₃ a una disolución acuosa de cloruro de berilio a temperatura ambiente se traduce en un burbujeo con desprendimiento de ClH y separación de un sólido blanco, probablemente el Cl₂Be·4H₂O que por posterior calentamiento se disuelve con

burbujeo. Ello nos induce a pensar, que el cloruro hidratado no reacciona en frío con el cloruro de ácido, lo que no tiene nada de extraño puesto que incluso el $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ retiene todavía suficientemente las moléculas de agua, para que sea precisa la acción del calor para romper dicha unión, como veremos más adelante.

En caliente pues, se produce la formación del cloruro de berilio anhidro, y de ahí, al igual que señalamos en la reacción con el nitrato hidratado, la formación del acetato complejo. En la Tabla III se dan los resultados analíticos de las experiencias IX y X así como los de las experiencias XI y XII en que partimos de cloruro de berilio cristalizado comparados con los teóricamente calculados para el acetato básico $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$.

A la visto de estos resultados y de los contenidos en la Tabla II, se puede deducir que, tanto a partir del $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como del $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es posible la cómoda preparación de $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. La reacción procede más rápida y completamente y con mejor rendimiento si se parte del nitrato.

TABLA III

Exp.	% Be	% C	% H
IX	8,82	34,1	4,5
X	8,87	35,3	5,3
XI	8,80	35,2	4,4
XII	8,81	35,4	4,8
Medio	8,83	35,0	4,7
Teor.	8,88	35,5	4,5

b) **Experiencias cuantitativas con sales de magnesio.**—
En el marco de nuestras investigaciones, sobre la reacción de sales inorgánicas hidratadas con cloruro de acetilo, el estudio del comportamiento de las sales de magnesio, ofrecía un interés especial, debido a las siguientes causas.

1.^a El pequeño radio iónico del Mg^{++} y su doble carga hace que este catión posea un elevado campo electrostático, que aunque mucho menor que el del Be^{++} , es mayor que el del resto de la serie, según se aprecia en los valores siguientes, Goldschmidt¹⁶

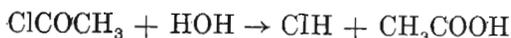
Be^{++}	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	Ra^{++}
17	3,3	1,8	1,2	1,0	0,87

Por ello, es precisamente al pasar del berilio al magnesio, cuando debe esperarse un cambio mayor en una determinada propiedad, cuya variación será ya mucho más gradual a lo largo de la serie.

2.^a La acción del calor sobre el Cl_2 [$Mg(OH_2)_6$] no conduce al cloruro anhidro, sino que, a través del desprendimiento de ClH , se forman sales básicas, de modo que la preparación de Cl_2Mg anhidro, exige operar calentando en corriente de ClH gaseoso, para desplazar hacia la izquierda el equilibrio de hidrólisis.

Debido a los dos argumentos anteriores, era interesante determinar si la reacción de sales de magnesio con cloruro de acetilo tendría lugar con igual facilidad que en las sales de cobre estudiadas por E. González¹. Las sales investigadas han sido: cloruro, nitrato, acetato y sulfato hidratados y sulfatado anhidro.

3) **Experiencias con cloruro de magnesio exahidratado.**
—Cuando se dejan reaccionar cloruro de magnesio exahidratado y cloruro de acetilo, fuera del contacto de la humedad atmosférica y en frío, (Ensayo 3) tiene lugar un desprendimiento de burbujas gaseosas que procede lentamente y debe atribuirse a la reacción



El ClH , es poco soluble en el medio de reacción y se desprende en forma gaseosa conforme se va produciendo.

La reacción puede acelerarse por calentamiento a reflujo del cloruro de acetilo. En estas condiciones, se llega a la disolución del sólido y se obtiene una disolución un poco opalina a través de distintos estadios.

Si la disolución obtenida del modo descrito se deja enfriar, al cabo de un tiempo variable, según las condiciones del ensayo, se separa un sólido cristalino, cuyo análisis revela que se trata de un cloruro de magnesio con ácido acético de cristalización.

% Cl	% Mg	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente			
21,26	7,55	72,45	Mg _{1,00}	Cl _{1,95}	3,92	CH ₃ COOH

Según lo dicho, el ataque del cloruro de acetilo al cloruro de magnesio hidratado, puede interpretarse sobre la base de dos procesos; a/ hidrólisis del cloruro de acetilo por las moléculas de agua de cristalización; b/ solvatación y disolución del cloruro de magnesio anhidro resultante del proceso anterior, que a su vez, puede tener lugar de dos formas distintas: Disolución del Cl₂Mg en cloruro de acetilo seguida de solvatación con el CH₃COOH formado en la hidrólisis, o solvatación del Cl₂Mg sólido, seguida de disolución.

Para distinguir entre estas dos últimas posibilidades, se preparó Cl₂Mg anhidro, por deshidratación de MgCl₂.6H₂O en corriente de ClH, y una muestra, se trató con cloruro de acetilo, calentando a reflujo durante varias horas. No hubo disolución apreciable; por el contrario, si se añade a una muestra de cloruro de magnesio anhidro, cloruro de acetilo que lleva una pequeña cantidad de ácido acético glacial o de anhídrido acético, ya en frío, el cloruro de magnesio anhidro, se disuelve con bastante rapidez, obteniendo una disolución transparente o un poco opalina.

Ello apoya la idea de que el mecanismo de la reacción que consideramos, procede de tal modo, que del cloruro de magnesio hidratado, se forma primeramente cloruro de magnesio anhidro, que se solvata con ácido acético, en forma de

$\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot x\text{CH}_3\text{COOH}$ y pasa a la disolución. De esta, cristaliza como $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ compuesto que hemos podido aislar estableciendo su existencia. Este compuesto tiene a temperatura ambiente una presión de vapor de ácido acético suficiente, para que durante su manipulación se note el olor característico del ácido. Si los cristales de $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ se calientan con exclusión de la humedad en un aparato adecuado, (Exp. XXXIII) se puede destilar un líquido cuyo punto de ebullición coincide con el del ácido acético. En el recipiente que contiene la muestra, queda un sólido que es cloruro de magnesio anhidro, con una cantidad variable de ácido acético según las condiciones de la operación y temperatura final de calentamiento.

4) Experiencia con sulfato de magnesio eptahidratado.

—El comportamiento de esta sal difiere del observado en las otras sales de magnesio y del de otros sulfatos que han sido investigados hasta ahora. ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ y CuSO_4)¹.

Si se hace actuar cloruro de acetilo sobre sulfato de magnesio eptahidratado finamente pulverizado, en frío y con exclusión de humedad atmosférica, no parece tener lugar reacción alguna durante los treinta primeros minutos. A la temperatura de ebullición del ClCOCH_3 , o ligeramente por debajo de ella, se produce un desprendimiento de burbujas, (Exp. XIV, XV y XVI) gaseosas, a la par que el sólido cambia de aspecto y se transforma en una masa viscosa, que después de según los análisis realizados que se resumen en la Tabla IV resulta ser sulfato de magnesio con ácido acético, (Ensayo IV)

TABLA IV

Exp.	% Mg	% SO_4	% CH_3COOH	Probable fórmula del produc.
XIV	13,02	50,23	31,86	$\text{Mg}_{1,701}\text{SO}_4 \cdot 0,98 \text{CH}_3\text{COOH}$
XV	12,22	45,32	38,34	$\text{Mg}_{1,706}\text{SO}_4 \cdot 1,30 \text{CH}_3\text{COOH}$
XVI	10,60	42,23	45,84	$\text{Mg}_{1,702}\text{SO}_4 \cdot 1,75 \text{CH}_3\text{COOH}$
XVII	12,60	49,78	29,40	$\text{Mg}_{1,700}\text{SO}_4 \cdot 0,94 \text{CH}_3\text{COOH}$

Por lo tanto, la reacción del sulfato de magnesio eptahidratado con cloruro de acetilo, conduce solamente a la deshidratación de la sal de partida, pero sin que tenga lugar el desplazamiento del anion y sustitución por cloro, con formación final del cloruro de magnesio como veremos sucede, en el caso del nitrato y acetato.

Por otra parte, la reacción de cloruro de acetilo con los sulfatos de cobre o de cobalto que ha sido estudiada cuantitativamente en nuestro laboratorio, lleva a la formación de los cloruros correspondientes. La consideración de la influencia de los factores estructurales, tampoco aporta ninguna solución satisfactoria a la cuestión, puesto que sulfatos isomorfos, concretamente, el sulfato ferroso eptahidratado, con radio iónico e hidratación semejantes a las del Mg^{++} , presenta una sustitución completa. (Ensayo 5).

El comportamiento del sulfato de magnesio anhidro, también difiere del observado en el SO_4Cu anhidro y está de acuerdo con los resultados obtenidos con el eptahidrato. Si se hace actuar cloruro de acetilo a ebullición sobre $MgSO_4$, por espacio de varias horas, el sólido obtenido, filtrado con exclusión de la humedad y lavado con éter anhidro, no revela que haya tenido lugar la sustitución del $SO_4=$ por Cl^- , ni siquiera en pequeño grado, (Exp. XVIII).

La molécula de ácido acético de cristalización que lleva el producto obtenido en el ataque del eptahidrato es curiosa. Experiencias realizadas calentando sulfato de magnesio anhidro con cloruro de acetilo, en presencia de ácido acético glacial, (Exp. XIX), confirman que existe una tendencia por parte del $MgSO_4$ a tomar acético, si bien en las condiciones de trabajo, es pequeña la cantidad de ácido acético tomada.

5) La reacción entre nitrato de magnesio exahidratado y cloruro de acetilo.—Cuando se hace actuar cloruro de acetilo sobre nitrato de magnesio cristalizado, con exclusión de la humedad y en frío, el líquido se colorea inmediatamente de rojo y se produce un burbujeo, al principio lento y progresivamente más rápido, hasta llegar a ser muy vivo. Se observa un

desprendimiento de vapores rojos y finalmente se produce la completa disolución del sólido, quedando un líquido rojo. En las condiciones en que hemos trabajado, el tiempo de reacción es de unos quince min. Durante el proceso se eliminan parte de los vapores rojos, arrastrados por la corriente de ClH gas procedente de la hidrólisis del ClCOCH_3 ; el resto, queda disuelto, puede eliminarse por calentamiento a reflujo de la disolución resultante de la reacción, quedando finalmente un líquido transparente de color amarillo, claro, que no desaparece ni se atenúa aunque el calentamiento a reflujo se prolongue por espacio de varias horas. La investigación de nitratos u óxidos de nitrógeno en este líquido da resultado negativo.

Si la disolución así obtenida se somete a destilación para eliminar el disolvente y aislar el soluto, el líquido va tomando una tonalidad más oscura, quedando finalmente un sólido de color negruzco, lo mismo si se calienta a presión ordinaria y hasta una temperatura final de 125°C , (Exp. XX), que si se calienta por debajo de 100°C y a presión reducida de 100 mm. Hg (Exp. XXI), o sea opera sin pasar de 75°C y sin llegar a la eliminación total de líquido. En este último caso, se obtiene un líquido oscuro, que al dejar enfriar a la temperatura ambiente, solidifica para dar una masa de color amarillo (Experiencia XXII).

Si las disoluciones amarillas y transparentes obtenidas en el tratamiento del nitrato de magnesio hidratado, con cloruro de acetilo, en lugar de someterlas a destilación, se dejan estar a la temperatura ambiente y con exclusión de la humedad atmosférica, al cabo de un tiempo variable, (que en ocasiones puede ser de hasta dos días) tiene lugar una cristalización espontánea, separándose de la disolución cristales incoloros; si la cristalización se retarda, es conveniente concentrar un poco la disolución por evaporación lenta a presión reducida.

Los cristales obtenidos, son siempre incoloros y transparentes y la relación molar Cl:Mg , es invariablemente de 2:1; su contenido de ácido acético de cristalización, varía de una preparación a otra y en concordancia con ésto, el punto de fusión de las diferentes muestras obtenidas, varía también en el in-

tervalo de 70-80°C. La tabla V recoge los resultados de los análisis de distintos preparados.

Las experiencias XXXIV-XXIX se refieren a la misma preparación, es decir, son resultados de análisis de diversas muestras de la misma preparación que fueron tomadas sucesivamente en el transcurso de varios días. La cantidad original de cristales, se mantuvo guardada en un frasco de pasadas, cerrado y mantenido en un desecador.

La reacción de nitratos con cloruro de acetilo^{17 18}, da lugar a la producción de anhídrido acético con buen rendimiento según el esquema:

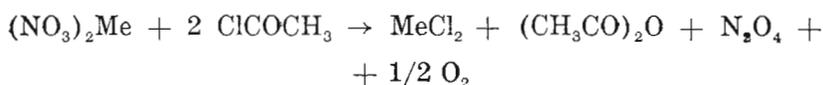


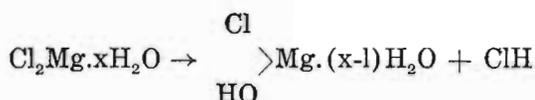
TABLA V

Exp.	% OI	% Mg	Resultados de acidimetría en AcOH		Fórmula probable del sólido
XXIII	14,19	4,91	93,80	79,73	$\text{Mg}_{1,00}\text{Cl}_{2,00} \cdot 4(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{H}$
XXIV	15,34	5,42	75,72	64,36	
XXV	—	—	76,28	64,83	
XXVI	—	—	74,64	63,44	$\text{Mg}_{1,00}\text{Cl}_{1,95} \cdot 5,63\text{CH}_3\text{COOH}$
XXVII	—	—	74,27	63,13	
XXVIII	—	—	74,23	63,09	
XXIX	20,78	7,09	67,07	56,17	$\text{Mg}_{1,00}\text{Cl}_{2,00} \cdot 3,83\text{CH}_3\text{COOH}$
XXX	16,24	5,79	78,25	66,51	$\text{Mg}_{1,00}\text{Cl}_{2,00} \cdot 5,68\text{CH}_3\text{COOH}$

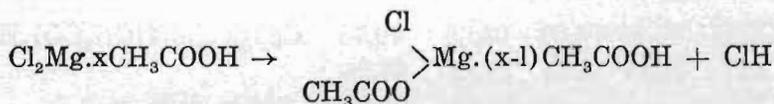
De otra parte, la hidrólisis del cloruro de acetilo por las moléculas de agua de cristalización del nitrato de magnesio cristalizado, formará ácido acético. Por ello, como compuestos dobles formadores de complejos, debemos contar con la presencia en la disolución de ácido y anhídrido acético. El método de análisis empleado: disolución de una muestra pesada de los

cristales, adición de exceso de álcali y valoración del exceso, o valoración directa de la acidez, no permite distinguir si los cristales están solvatados con anhídrido, con ácido o con ambos, con lo que las fórmulas de la Tabla V se dan como representativas sobre la base de los índices de coordinación 4 y 6 como más probables* pero sin querer negar la posibilidad de que en un compuesto dado haya participación de ambos donores: ácido y anhídrido acéticos.

A la luz de estos resultados, podemos interpretar los de las experiencias XX, XXI y XXII admitiendo que, de igual modo que sucede en el berilio y con los hidratos de cloruro de magnesio, en los que por calentamiento, se forman productos de hidrólisis, según:



y que el calentamiento en corriente de ClH gas, provoca el desplazamiento del equilibrio anterior de derecha a izquierda, tiene lugar una reacción de solvolisis del mismo tipo



en la que en mayor o menor grado se elimina el ClH por calentamiento originando sucesivos productos de descomposición; incluso los resultados analíticos de la Exp. XXII, coinciden bastante bien con una fórmula bruta $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 4(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$.

Que esta reacción tiene lugar, parece apoyado por el hecho de que una disminución de presión, la favorece, (Exp. XXI y XXII) por desplazamiento del equilibrio de izquierda a derecha.

6) La reacción entre acetato de magnesio tetrahidratado y cloruro de acetilo.—Al hacer actuar cloruro de acetilo sobre

* Véase p. ej. la obra de N. V. Sidgwick "Los elementos químicos y sus compuestos" Tomo I, pág. 233, Editorial Aguilar, Madrid, 1954.

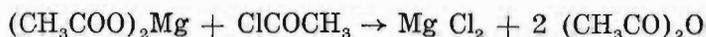
acetato de magnesio tetrahidratado, en frío y con exclusión de la humedad atmosférica, tiene lugar un lento desprendimiento de burbujas gaseosas. Si se calienta a ebullición, el ataque progresa hasta la completa disolución del sólido, formándose una disolución transparente e incolora. Si la disolución así obtenida, se enfría a temperatura ambiente y se deja estar, se separan cristales transparentes, cuyos análisis dieron los resultados que se recogen en la Tabla VI (Ensayo VIII).

TABLA VI

Exp.	% Cl	% Mg	% CH ₃ COOH	Probable fórmula del producto
XXXI	20,85	7,19	66,95	Mg _{1,00} Cl _{1,99} ·3,78CH ₃ COOH
XXXII	—	5,78	80,96	Mg _{1,00} Cl _{2,00} ·5,75CH ₃ COOH

Como puede verse en la Tabla VI, se pone nuevamente de manifiesto, la tendencia a formar solvatos con cuatro y seis moléculas de CH₃COOH; por lo que los números 4 y 6 no se alcanzan exactamente en las condiciones que hemos trabajado; (temperatura ambiente, filtración a la trompa y escurrido de los cristales en corriente de aire seco).

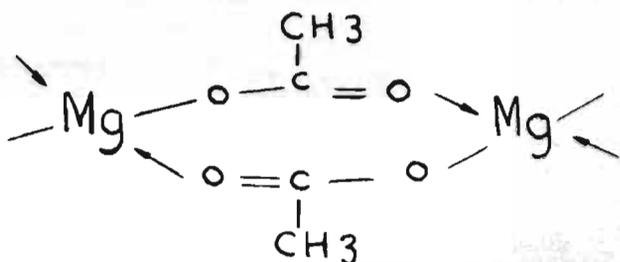
La lenta reacción del acetato magnésico en frío y la necesidad de calentar para acelerar la reacción y lograr la total disolución del sólido, es sorprendente si se tiene en cuenta, que la reacción que debe de tener lugar, además de la hidrólisis del cloruro de acetilo con las moléculas de agua de cristalización, es la formación de anhídrido acético según el proceso:



de acuerdo con lo postulado por Watt³ y colaboradores.

Sin embargo, existen claros indicios de que el acetato de magnesio, tanto en estado sólido, como en disolución acuosa concentrada, se halla polimerizado. Así Rivett^{19 20}, ha demostrado,

que la solución acuosa 5,4 molar de acetato magnésico, tiene una viscosidad enorme, 155 veces mayor que la del agua. La conductividad de las disoluciones acuosas, presenta un máximo para una disolución 1 N. Este comportamiento y el observado por nosotros, puede explicarse por la formación de autocomplejos, o admitiendo una polimerización, a través de la formación de cadenas de anillos quelatos del tipo



La ruptura de estos puentes requiere una energía de activación que hace preciso operar en caliente.

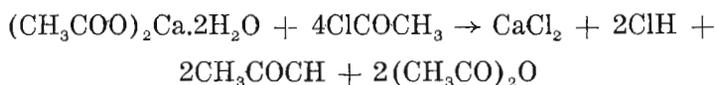
c) **Experiencias cuantitativas con sales de calcio.**

7) **La reacción del acetato de calcio odihidratado y el cloruro de acetilo.**—Según los resultados experimentales a que hemos llegado y que se recogen en la Tabla VII, parece posible concluir que la

TABLA VII

Exp.	% Cl	% Ca	% CH ₃ COOH	Fórmula correspondiente
XXXV	30,39	17,02	53,31	Cl _{2,02} Ca _{1,00} ·2,09CH ₃ COOH
XXXVI	33,90	18,85	41,34	Cl _{2,03} Ca _{1,00} 1,47CH ₃ COOH
XXXVII	34,83	20,04	43,43	Cl _{1,96} Ca _{1,00} 1,45CH ₃ COOH
XXXVIII	34,04	19,78	45,46	Cl _{1,95} Ca _{1,00} 1,54CH ₃ COOH
XXXIX	36,51	21,06	40,77	Cl _{1,96} Ca _{1,00} 1,29CH ₃ COOH
XL	33,63	19,35	39,88	Cl _{1,97} Ca _{1,00} 1,38CH ₃ COOH

reacción entre el acetato de calcio dihidratado y el cloruro de acetilo, transcurre según el esquema



de acuerdo con el proceso general que Watt y colaboradores³ postulaban para ciertos acetatos metálicos.

Igualmente se confirma la tendencia del Ca^{++} a admitir por coordinación, moléculas orgánicas oxigenadas²¹.

Es posible señalar también, a la vista de los resultados obtenidos, que el índice de coordinación para el compuesto de calcio, obtenido en estas condiciones, es de dos, ya que si bien el número máximo de moléculas de ácido acético disponibles, es de dos, para entrar como ligando, existe la posibilidad de que el acetato de acetilo (anhídrido acético) formado en la reacción de sustitución del anion, entrase también como ligando hasta completar el número de cuatro, como sucede en el caso del magnesio.

Está claro, pues, que el número 2, si no se rebasa no es por defecto de donores sino, según nuestras ideas, por impedimento entérico.

La formación del solvato es relativamente lenta y así, el sólido obtenido en la experiencia XXXV con un tiempo de reacción de 75 minutos, corresponde a la fórmula promedio de $\text{Cl}_{2.02}\text{Ca}_{1.00}\cdot 2.09\text{CH}_3\text{COOH}$, mientras que el sólido de la Exp. XXXIX obtenido tras un tiempo de reacción de solo 45 minutos, corresponde a la fórmula $\text{Cl}_{1.96}\text{Ca}_{1.00}\cdot 1.29\text{CH}_3\text{COOH}$ y valores semejantes presentan los demás preparados, obtenidos en condiciones comparables.

8) La reacción entre el cloruro de calcio exahidratado y el cloruro de acetilo.—Esta reacción transcurre fundamentalmente de modo que el agua de cristalización se elimina por reacción con el cloruro de acetilo del modo usual. Sin embargo, dada la capacidad del ion calcio para formar complejos oxigenados con moléculas orgánicas que contengan en su seno tal elemento,

no se produce únicamente la formación de cloruro de calcio anhidro, sino que satura su tendencia a la coordinación, con dos moléculas de ácido acético.

La formación de tal compuesto a partir del cloruro de calcio exahidratado, confirma nuestra suposición anterior (página 27), en la que indicábamos, que probablemente por impedimento estérico, no se lograba la saturación del índice de coordinación seis.

Pues bien, en la reacción con el cloruro exahidratado, se producen por hidrólisis del cloruro de acetilo, seis moléculas de ácido acético, por cada átomo de calcio, pudiendo por tanto, tomar seis moléculas, al igual que hacia el magnesio; sin embargo, los resultados que se recogen en la Tabla VIII ponen claramente de manifiesto, que el solvato más estable al menos en estado sólido, es el $\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Como la Tabla VIII muestra, al haber en este caso una relación molar $\text{Ca}^{++} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 6$, se obtiene siempre el solvato con dos moléculas de acético, mientras que en el caso de partir de acetato de calcio esto sólo se conseguía con un tiempo de reacción más largo. Sólo cuando se opera en caliente el solvato disocia una de las moléculas de CH_3COOH (Exp. XXXXI).

TABLA VIII

Exp.	% Cl	% Ca	% CH_3COOH	Fórmula promedio correspondiente
XLI	38,40	22,47	35,58	$\text{Cl}_{1,93}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,06\text{CH}_3\text{COOH}$
XLII	30,74	17,74	50,55	$\text{Cl}_{1,98}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,91\text{CH}_3\text{COOH}$
XLIII	31,50	18,25	50,66	$\text{Cl}_{1,98}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,86\text{CH}_3\text{COOH}$
XLIV	31,51	17,65	50,11	$\text{Cl}_{1,99}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,87\text{CH}_3\text{COOH}$
XLV	31,64	17,64	50,55	$\text{Cl}_{2,02}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,91\text{CH}_3\text{COOH}$
XLVI	31,66	17,40	51,50	$\text{Cl}_{2,05}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,98\text{CH}_3\text{COOH}$

La Exp. XLVI se realizó con intención de comprobar la existencia de algún solvato superior, ya que se había observado a lo largo de los dos ensayos anteriores (9 y 10), la existencia del ion Ca^{++} en los filtrados de los productos de reacción; por calentamiento y adición de ácido acético glacial, se logró la disolución total del sólido que a lo largo de las experiencias anteriores se obtiene; la disolución así obtenida, no separa fase sólida espontáneamente y por adición de éter anhidro, elimina un sólido al que corresponde la fórmula promedio $\text{Cl}_{2,04}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,98\text{CH}_3\text{COOH}$ análogo a los aislados en las restantes experiencias, lo cual parece confirmar que la existencia de solvatos superiores solo es posible en solución.

9) **La reacción del nitrato de calcio tetrahidratado y el cloruro de acetilo.**—Esta reacción transcurre con sustitución del anion de la sal por cloro, y deshidratación, cambiando las moléculas de agua por otras de ácido acético. De las observaciones realizadas en el Ensayo 11, parece deducirse que, mientras el ataque al anion es inmediato, manifestándose en la coloración amarilla que suministra al líquido de reacción los óxidos de nitrógeno originados en la reacción del NO_3OCCH_3 primeramente formado, la acción deshidratante tarda en tener lugar un período de tiempo aproximadamente de cinco minutos, sin poder precisarse, si cuando comienza el segundo efecto, ha terminado de realizarse el primero, o si durante cierto tiempo, tienen lugar simultáneamente.

Las reacciones del nitrato de calcio y cloruro de acetilo, transcurren con disolución total, frente a la disolución parcial que se observa en el caso de las otras sales investigadas, separando por adición de éter anhidro, un sólido de composición variable en cuanto al número de moléculas de ácido acético de solvatación se refiere, pero en el que la relación molar $\text{Cl} : \text{Ca}$ alcanza sensiblemente el valor de $2 : 1$, según puede comprobarse en la Tabla IX.

TABLA IX

Exp.	% Ca	% Cl	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
XLVII	17,71	30,26	49,32	Cl _{1,94} Ca _{1,00} ·1,87CH ₃ COOH
XLVIII	22,62	38,86	35,82	Cl _{1,94} Ca _{1,00} ·1,06CH ₃ COOH
XLIX	22,69	38,86	36,11	Cl _{1,94} Ca _{1,00} ·1,06CH ₃ COOH

coincidiendo el menor contenido en ácido acético con un retardo en la aparición de cristales, ello parece indicar como hemos apuntado anteriormente, que el proceso de solvatación es lento confirmando esta suposición el hecho de que mientras en la Experiencia XLVII el líquido de reacción se mantenía en reposo durante un período de tiempo de doce horas antes de añadir el éter, en las Exp. XLVIII y XLIX la adición del agente precipitante se verificaba en el momento de terminar la reacción y en consecuencia el tiempo disponible para verificar la solvatación es menor.

Como en el caso del magnesio, el cloruro de calcio anhidro, es insoluble en cloruro de acetilo y solo se disuelve, previa solvatación, después de añadir ácido acético.

d) **Experiencias cuantitativas con sales de estroncio.**

10) **La reacción del cloruro de acetilo y acetato de estroncio hemihidratado.**—La reacción entre ambas especies químicas, transcurre con formación de cloruro de estroncio anhidro, de acuerdo con el comportamiento general de la serie alcalinoterrea, en que la tendencia a formar compuestos de coordinación, disminuye claramente del calcio al bario, como se demuestra por el grado de hidratación de las sales²².

Los resultados de las experiencias efectuadas en el Ens. 12, se recogen en la Tabla X.

TABLA X

Exp.	% Cl	% Sr.	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
L	40,43	51,40	2,74	Cl _{1,96} Sr _{1,00} ·0,07CH ₃ COOH
LI	40,74	51,39	4,09	Cl _{1,97} Sr _{1,00} ·0,12CH ₃ COOH

De ello se deduce, que la relación molar Cl : Sr es sensible mente la correspondiente a la formación de cloruro de estroncio el contenido en ácido acético de los sólidos aislados, puede ser debido, a que la tendencia que presenta el estroncio, a combinarse con ácidos carboxílicos para formar compuestos de coordinación todavía se manifiesta, si bien en las condiciones de la reacción no es suficiente para llegar a un compuesto definido, que únicamente alcanzan pocas moléculas y como consecuencia, se logran las fórmulas promedio expresadas en la Tabla X. Sin embargo, nos inclinamos a creer, que no se trata de una unión netamente química y que por el contrario, se encuentra retenido por adsorción, ya que el producto aislado es un polvo blanco, muy fino, que presenta una gran superficie.

11) **La reacción entre el cloruro de estroncio exahidratado y cloruro de acético.**—Como se deduce de las experiencias LII y LIII no se aprecia diferencia notable entre los productos de la reacción llevada a cabo en frío o en caliente. En ambos casos se trata de cloruro de estroncio anhidro, que retiene una pequeña proporción de ácido acético, al igual que sucede en los ensayos realizados con acetato de estroncio.

Los resultados de las experiencias cuantitativas llevadas a cabo con cloruro de estroncio exahidratado, se recogen en la Tabla XI.

Es de destacar en este caso, que no se muestre aumentada la proporción de ácido acético ligada al cloruro de estroncio, ya que el contenido final en el líquido de reacción es tres veces mayor y por lo tanto la tendencia a la formación de complejos oxigenados ha de ser mayor que en el caso del acetato; sin em-

bargo, la cantidad encontrada es la misma, si no algo menor, y ello nos confirma más en la suposición de que el ácido acético está adsorbido en la superficie o entrappedo en los cristales.

TABLA XI

Exp.	% Cl	% Sr	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
LII	41,70	51,22	1,61	Cl _{2,700} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH
LIII	41,76	51,33	1,62	Cl _{2,701} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH
LIV	41,62	51,52	1,41	Cl _{2,700} Sr _{1,700} ·0,04CH ₃ COOH

12) La reacción del bromuro de estroncio exahidratado y el cloruro de acetilo.—La reacción, en este caso, transcurre desde el momento inicial con burbujeo intenso y el sólido primitivamente apelmazado se convierte en un polvo blanco, muy fino, cuyos resultados analíticos se recogen en la Tabla XII.

La conversión es prácticamente total, puesto que la identificación de bromuro en el sólido, si bien daba resultados positivos, eran tan débiles, que se debía operar para la investigación cualitativa, con una cantidad de producto del orden del gramo, para poder identificar el Br₂ liberado. Por el contrario en el líquido filtrado, se encuentra el bromo al estado de bromuro de acetilo (Exp. LVIII).

TABLA XII

Exp.	% Cl	% Sr	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
LV	44,00	53,86	1,20	Cl _{2,702} Sr _{1,700} ·0,03CH ₃ COOH
LVI	43,95	53,82	1,90	Cl _{2,702} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH
LVII	45,05	55,06	1,90	Cl _{2,702} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH

e) Experiencias cuantitativas con sales de bario.

13) La reacción de acetato de bario monohidratado y el cloruro de acetilo.—La reacción entre ambas especies químicas, tanto si se verifica a temperatura ambiente, como si se lleva a cabo a la abullición del cloruro de acetilo, se manifiesta externamente en un desprendimiento de burbujas gaseosas y según los resultados analíticos, recogidos en la Tabla XIII, en la transformación de la sal en cloruro de bario anhidro.

Al igual que en la reacción con sales de estroncio, la formación de complejos de coordinación con moléculas orgánicas oxigenadas, muy escasas en las sales de bario, con las condiciones de reacción que se mantienen aquí, es nula o muy escasa.

Si se aumenta el número de lavados con éter anhidro (Exp. LXII), la pequeña cantidad de CH_3COOH que retiene, puede ser eliminada; confirmándonos la hipótesis de que la naturaleza de las fuerzas de unión, era también aquí, como en el caso del estroncio, de adsorción.

TABLA XIII

Exp.	% Cl	% Ba	% CH_3COOH	Fórmula promedio correspondiente
LXI	33,83	64,74	2,41	$\text{Cl}_{2,00}\text{Ba}_{1,00}\cdot 0,08\text{CH}_3\text{COOH}$
LXII	34,30	66,60	—	$\text{Cl}_{2,01}\text{Ba}_{1,00}$

14) La reacción del cloruro de bario dihidratado y el cloruro de acetilo.—Cuando se mezclan ambas sustancias a la temperatura ambiente parecen no entrar en reacción; sin embargo, después de mantenerlas a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo durante dos horas, se obtiene la conversión en cloruro de bario anhidro, según los resultados recogidos en la Tabla XIV.



TABLA XIV

Exp.	% Cl	% Ba	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
LXIII	33,90	64,50	1,22	Cl _{2,03} Ba _{1,00} ·0,04CH ₃ COOH
LXIV	32,98	61,33	4,87	Cl _{2,08} Ba _{1,00} ·0,16CH ₃ COOH
LXV	33,51	64,58	1,38	Cl _{2,01} Ba _{1,00} ·0,05CH ₃ COOH

Los resultados de la Exp. LXIV, corresponden mejor a una fórmula promedio Cl_{2,00}Ba_{1,00}·0,08ClCOCH₃, coincidiendo con el hecho de que en tal experiencia se prescindió del lavado.

f) **El comportamiento de los nitratos de bario, estroncio y calcio anhidros y del nitrato de calcio solvatado, frente al cloruro de acetilo.**

No incluimos estos compuestos en la discusión general de las sales que tienen el mismo elemento cationico, ya que su comportamiento es semejante y la justificación del mismo también debe serlo.

Cuando se dejan en contacto nitrato de bario o de estroncio anhidros y cloruro de acetilo, aun calentando a reflujo (Ensayo 18 y 15), no se aprecia el desprendimiento de óxidos de nitrógeno, al igual que sucede cuando se opera con nitrato cálcico anhidro (Ensayo 19).

La causa de que la reacción no se efectúe, suponemos que no es debido al agua de hidratación como iniciadora de la reacción por hidrólisis, ya que según indicamos en la reacción con el nitrato de calcio hidratado, comenzaba con anterioridad el ataque a la red con sustitución del anión que la reacción de deshidratación, y por otra parte, nitratos anhidros como los de sodio o de potasio reaccionan inmediatamente con cloruro de acetilo con desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

Nosotros hemos creído encontrar dos causas aparentes que explican el comportamiento de los nitratos alcalinoterreos:

1.^a Se basa en el hecho, de que los nitratos anhidros de calcio estroncio y bario, tienen la misma estructura cristali-

na^{32 24 25} y por lo tanto su comportamiento ya que se trata de sales insolubles en cloruro de acetilo, ha de ser análogo.

En tales condiciones, y utilizando para el cálculo de la energía de red la fórmula de A. Kaputinskii²⁶, teniendo en cuenta los valores de Yatsimrskii²⁷ y B. Weselowskii²⁸, se obtienen para los nitratos metálicos anhidros en cuestión los valores de: $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$: 494 Kcal/mol. ; $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$: 463KCal/mol $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 442 Kcal/mol.; sin embargo, utilizando los valores que para los radios iónicos del NO_3^- y $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ de K. B. Yatsimirskii²⁷, e igualmente la fórmula de A. Kaputinskii, se obtiene para el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el valor de 378 kcal./mol., mucho más pequeño que el correspondiente al $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ anhidro, lo que indica que la energía necesaria para romper la red cristalina del nitrato de calcio anhidro es mayor que la que se precisa para la ruptura del nitrato de calcio tetrahidratado, explicando en tal caso el ataque al nitrato hidratado y la indiferencia frente al anhidro.

El empleo de la fórmula de Kaputinskii, presupone que las uniones sean iónicas, cosa que puede aceptarse en el caso de los alcalinoterros más pesados.

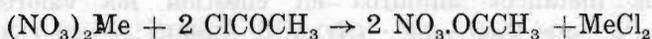
2.^a Otra forma de enfocar el problema desde un punto de vista cualitativo, es que la polarizabilidad del ion NO_3^- es mayor cuando se encuentra frente a cationes desnudos que si el campo electrostático de estos, esta disminuído por solvatación con dipolos. Así, mientras $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$. no reacciona, lo hacen tanto el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 0,74\text{CH}_3\text{COOH}$ (Ensayo 19).

g) Ensayos cuantitativos de la reacción entre iodo, nitratos metálicos y cloruro de acetilo.

A lo largo de los ensayos realizados sobre la reacción entre cloruro de acetilo y diversos nitratos metálicos (de berilio, calcio, magnesio, cobre, cinc y cobalto hidratados), hemos observado que en la mayoría de los casos, el nitrato metálico sufría la acción del reactivo orgánico con sustitución del grupo NO_3^- por el Cl^- , y pérdida de las moléculas de agua de cristalización. Esto se manifiesta externamente por la coloración roja que

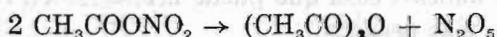
toma la masa reaccionante debido al desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

El proceso puede esquematizarse, prescindiendo de la reacción de hidrólisis del cloruro de acetilo por el agua de cristalización, por:

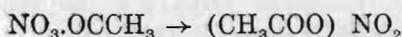


El nitrato de acetilo así formado es inestable, explicando la observación de que la mayoría de los cloruros de ácidos orgánicos, reaccionan explosivamente con HNO_3 concentrado²⁹. La reacción ha sido estudiada también por F. Francis³⁰, B. Lachowicz¹⁷, Od. Diels y H. Okada¹⁸.

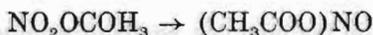
En todos los casos citados, transcurre con formación del anhídrido de ácido correspondiente, interpretada según Diels y Okada¹⁸ por el esquema de reacción:



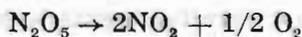
probablemente a través de nitrato de acetilo como estado inicial. Este compuesto así formado es altamente inestable y se transforma en:



acetato de nitronio. Una reacción semejante tiene lugar según Seel³¹ con el nitrito de acetilo $\text{NO}_2(\text{OCCH}_3)$, preparado por un procedimiento distinto, que se transforma en acetato de nitrosilo.



El acetato de nitrilo formado, reacciona con nitrato de acetilo según:

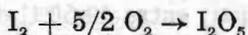
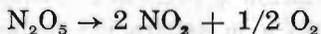
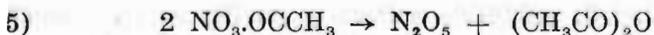
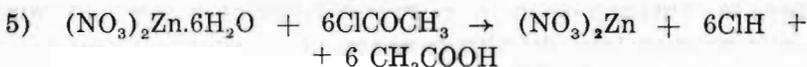


Todas estas reacciones deben ser muy rápidas y exotérmicas, pues los vapores de NO₂, se perciben inmediatamente. El calor de reacción aumenta la temperatura y suministra la energía de activación, lo que se traduce en un rápido aumento de la velocidad de reacción, como hemos descrito inicialmente.

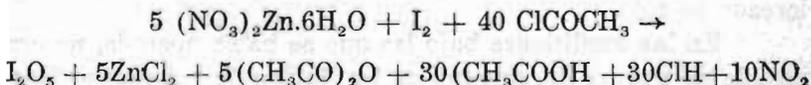
Evidentemente, el oxígeno que se libera, debe ser capaz de efectuar oxidaciones; pensamos que podría utilizarse en la preparación de I₂O₅, puesto que los mejores métodos de preparación del anhídrido del ácido iódico son: calentamiento de iodo y N₂O₅³², así como sus soluciones clorofórmicas aún a 0°C³³, o por calentamiento a reflujo a una temperatura de 70-80°C de una mezcla de iodo y ácido nítrico fumante³⁴. En nuestras condiciones experimentales, teníamos la ventaja de poder actuar en solución y con gran rapidez, ya que habíamos comprobado que las reacciones con ciertos nitratos, eran casi explosivas.

Dado que el I₂O₅, es prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes conocidos, elegimos para nuestro trabajo (Ensayo 20), el nitrato de cinc exahidratado, que presentaba la particularidad de dar productos de reacción totalmente solubles en cloruro de acetilo, lo que facilitaría el aislamiento de cualquier producto insoluble que pudiera formarse a partir del iodo incorporado.

Según nuestras suposiciones el proceso debería transcurrir según el siguiente esquema:



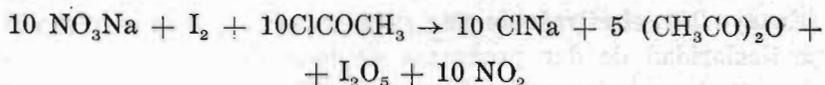
que se pueden resumir en el proceso total:



La reacción como ya se indicó, es muy violenta y transcurre de modo que al final se aprecia una disolución total. Después de eliminar los óxidos de nitrógeno, los ensayos cualitativos confirman la existencia de iodo en estado de valencia positivo.

El producto derivado de iodo, era pues perfectamente soluble en cloruro de acetilo, motivo por el que nos decidimos a sustituir el nitrato de cinc exahidratado como agente de oxidación.

Dado que los productos insolubles en cloruro de acetilo, parecen ser marcadamente iónicos, elegimos para nuestras experiencias (Ensayo 21), el nitrato sódico, cuyo producto de reacción frente al cloruro de acetilo debe ser el cloruro sódico. Con estos reactivos el proceso debe transcurrir de manera análoga con un proceso total que puede representarse por la ecuación:



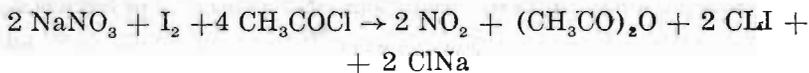
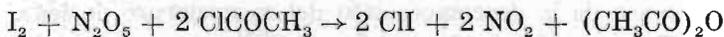
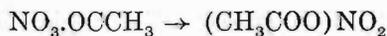
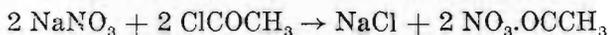
La reacción es viva, y transcurre con decoloración de la solución de iodo; apreciándose un notable burbujeo. Sin embargo, comenzamos a sospechar que la reacción que regulaba el proceso real no era la anterior, dado que el tiempo transcurrido para la oxidación del iodo era muy inferior al que se consumía en la reacción total del nitrato sódico.

La mezcla de reacción estaba constituida por un polvo blanco fino, cuyo análisis reveló ser ClNa, reteniendo una pequeña cantidad de anhídrido acético, y un líquido rojo, quien sometido a destilación a presión reducida, sufrió una decoloración inicial debido a la separación de los óxidos de nitrógeno existentes en disolución; entre 40-50°C destila una fracción que presenta una coloración roja muy intensa, finalmente se aprecia un residuo no destilable con baño de agua, fuertemente coloreado en rojo.

En las condiciones bajo las que se había operado, no era posible se tratase de ninguno de los óxidos de yodos conocidos,

puesto que su estabilidad es suficiente para soportar el tratamiento recibido sin descomposición, y de ello dedujimos que debía formarse algún otro compuesto de iodo con grado de valencia positiva.

Fundamentalmente, existía la posibilidad de formación de algún compuesto interhalogenado, es decir, del ClI ó Cl_3I , y al efecto de comprobar su formación y existencia se dirigieron las siguientes experiencias. En el supuesto de que el proceso real transcurra con formación de ClI , debe hacerlo a través de las siguientes ecuaciones parciales:



La experiencia LXVIII se realizó con las cantidades estequiométricas que rige el proceso anterior, la reacción es casi instantánea y transcurre con desprendimiento intenso de calor y sustitución del color debido al iodo por el correspondiente a los óxidos de nitrógeno. Al calentar en baño maría, se perciben vapores de iodo, interpretados como descomposición del ClI formado; se repitió la adición de nitrato sódico y cloruro de acetilo, apreciándose de nuevo la reacción descrita.

La identificación del ClI decidimos llevarla a cabo, por medio del reconocimiento y determinación de alguna propiedad fisicoquímica que poseyera suficiente fuerza demostrativa.

Para ello, nos basamos en el hecho de que el ClI en solución, muestra diferencias exactamente parecidas a las del iodo³⁵. En todos los disolventes en los cuales el iodo es violeta, una ban-

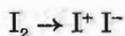
da con un máximo a 4600 A° o próximo a ella. En aquellos disolventes en los que el iodo es pardo, (p. ej. ácido acético, acetato de etilo, éter y agua) el cloruro de iodo es amarillo. En estos últimos disolventes, la absorción en el visible, es de nuevo una banda aislada, pero el máximo está desviado a 3600-3500 A° (en solución acuosa de ácido clorhídrico, bastante más, a 3443 A°).

El producto de reacción, recogido en CIH 6N, presenta tres máximos en su aspecto de absorción: uno muy pronunciado en 3580-3590 A° y dos menos intensos en 3450 A° y 4900 A°. Los datos experimentales se citan en la parte descriptiva (Tabla XXXI) y se recogen gráficamente en la fig. 1.^a. Al propio tiempo se realizaron determinaciones del espectro del CII en cloruro de acetilo que se recogen en la misma figura a fines comparativos.

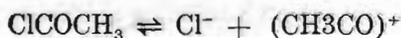
Parece ser que el máximo entre los 4800-4900 A°, debe corresponder al iodo, tanto en las soluciones del elemento como tal, o causa de la descomposición del monoclorigenuro de iodo.

Respecto del máximo pronunciado que se aprecia en la zona de los 3.500-3.600 A°, creemos que debe originarlo el monoclorigenuro de iodo y el pequeño desplazamiento tiene como causa la presencia de ácido acético. Sin embargo, en las soluciones de iodo también aparece el máximo en tal zona; la explicación atribuida, es la siguiente: Se había observado, que las soluciones de iodo sometidas a la técnica espectrográfica, al terminar la serie de medidas realizadas, habían aclarado su color, si bien tal efecto no se debe a fotosensibilización, puesto que dos soluciones idénticas de iodo en cloruro de acetilo, una sometida a medida y la otra no, mostraban la misma absorción, dentro de un margen de error del 5 por 100.

En tal caso podemos suponer que el iodo sufre una reacción de desproporción:



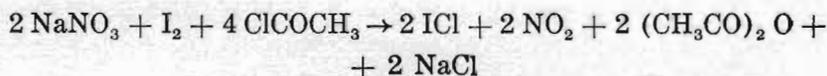
y en presencia del cloruro de acetilo ligeramente disociado



se desplazan los equilibrios hacia la formación de IClO_3 y Cl_2 . tal reacción debe ser muy lenta, puesto que algunos pocos miligramos de iodo (5 mgs.) mantienen la solución coloreada durante varias horas.

Así pues, los resultados obtenidos en estas determinaciones no eran plenamente satisfactorios y tal circunstancia, es unión de algún hecho observado después, y al que más tarde haremos mención, nos decidieron a enfocar el problema desde un punto de vista, netamente químico.

Con objeto de ajustar la estequiometría de la reacción y de ello poder deducir la naturaleza de los óxidos de nitrógeno que se originaban, fuimos modificando las proporciones de iodo a nitrato hasta ajustarlas entre ciertos límites que indicaban que el proceso real estaba regido por la ecuación:



La técnica operatoria seguida era la siguiente: mezclar el iodo y nitrato finamente pulverizados, añadir el cloruro de acetilo, dejar la mezcla en reacción durante 30-50 min., calentamiento a reflujo para eliminar los óxidos de nitrógeno en disolución, y finalmente filtrado.

La alteración del orden de las operaciones de tal método de trabajo nos indicó un método cómodo de demostrar la presencia del monocloruro de iodo. Después de cesar la reacción, se filtró y el líquido rojo perfectamente transparente, se calentó a reflujo para eliminar los óxidos de nitrógeno; en efecto, la solución se aclaró notablemente y al cabo de un cierto tiempo, apreciamos la separación de un sólido blanco, pulverulento, cuyo análisis cuantitativo demostró ser ClNa con $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ocluido.

Puesto que las sustancias típicamente iónicas no parecen ser solubles en el cloruro de acetilo, la separación de ClNa no podía interpretarse como precipitación por efecto de saturación.

Sin embargo, existe la posibilidad de formación de sales complejas del tipo Cl_2IME ó Cl_4IME . De todos ellos es conocida la

tendencia a la disociación térmica, siendo la estabilidad máxima para los polihaluros simétricos, aumentando en la serie $[\text{BrII}]^- < [\text{FIBr}]^- < [\text{ClIBr}]^- < [\text{III}]^- < [\text{BrIBr}]^- < [\text{ClICl}]^-$ ³⁶. al propio tiempo que para un determinado tipo de polihaluro parece crecer siempre en la serie $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ \text{Cs}^+$.
 $[\text{BrII}]^- < [\text{FIBr}]^- <$

Decidimos pues substituir el NaNO_3 por NH_4NO_3 , con objeto de intentar la formación de Cl_2INH_4 , como elemento de mayor estabilidad que permitiese mayor facilidad en el reconocimiento.

Operando según se indica en la parte descriptiva se llegó al aislamiento, con un rendimiento bastante elevado del Cl_2INH_4 , en una serie de ensayos cuyos resultados se recogen en la Tabla XV.

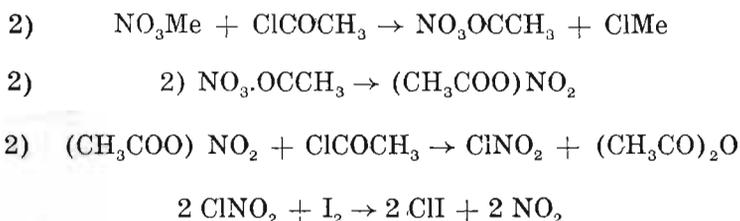
TABLA XV

Exp.	% Cl	% NH ₄	% I	Fórmula promedio correspond.
LXXV	31,18	7,47	54,42	$[\text{Cl}_{2,04} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,96}$
LXXVI-a	30,09	6,66	51,56	$[\text{Cl}_{2,06} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,91}$
LXXVI-b	31,86	7,30	53,84	$[\text{Cl}_{2,10} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,95}$
LXXVII	32,66	8,72	56,83	$[\text{Cl}_{2,04} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,06}$
LXXVIII	33,35	8,58	57,26	$[\text{Cl}_{2,01} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,02}$
LXXIX	32,47	8,19	57,71	$[\text{Cl}_{2,05} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,02}$
LXXX	32,92	8,31	57,65	$[\text{Cl}_{2,03} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,01}$
Media	32,08	7,89	55,47	$[\text{Cl}_{2,04} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,99}$
Teórico	32,84	8,38	58,79	$[\text{Cl}_{2,00} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,00}$

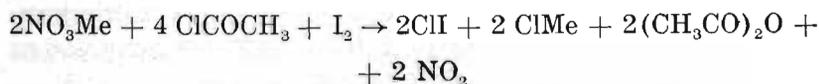
Parece pues suficientemente probado que la reacción transcurre con formación de dicloroioduro amónico por oxidación del iodo elemental en disolución de cloruro de acetilo por el nitrato amónico.

A la vista de los resultados experimentales, parece que la reacción de oxidación debe transcurrir por otros caminos distintos, sin que tenga lugar la formación del N_2O_5 , que provocaría la aparición del pentóxido de iodo.

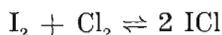
Nosotros postulamos el siguiente mecanismo de reacción:



que se puede agrupar en un proceso total



La reacción de oxidación del iodo por el cloruro de nitronio debe producirse con facilidad, pues que Mc. Morrie y Yost³⁷ determinan el equilibrio

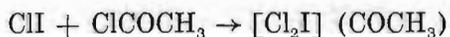


a partir de una reacción semejante:

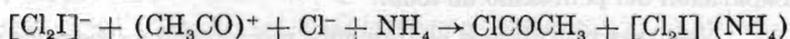


La formación de los dicloroioduros, podemos superarla teniendo en cuenta la sugerencia realizada por Philbrick, de que la verdadera reacción en ClH acuoso es la existencia del ácido fuerte Cl_2IH , plenamente disociado en $[\text{Cl}_2\text{I}]^-$ e H^+ .

De forma análoga podemos admitir la existencia en solución de ClI y ClCOCH₃ que pueden reaccionar según:



clorioduro de acetilo, disociado igualmente en iones $[\text{Cl}_2\text{I}]^-$ y $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, y entonces la formación de Cl_2IME , se reduce a una reacción de neutralización:

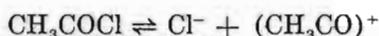


en la que a partir de los iones Cl^- y $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ característicos del disolvente se forman moléculas de ClCOCH_3 no disociado.

h) La conductividad de disoluciones de halogenuros covalentes en cloruro de acetilo.—Volumetrías conductimétricas.

La existencia del cation $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ fué postulada ya por Vanit Hoff³⁹, H. V. Huler⁴⁰ y P. Walden^{41 42}. También por F. Fairbrother⁴² por sus estudios sobre el compuesto $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{ClCOCH}_3$ que tiene las propiedades de una sal $[\text{AlCl}_4](\text{COCH}_3)$. Posteriormente F. Seel^{31 43} preparó el compuesto $\text{BF}_4(\text{COCH}_3)$ y comprobó su carácter salino.

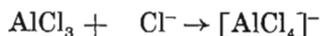
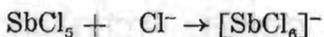
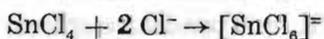
La pequeña conductividad (Ensayo23) medida para el cloruro de acetilo, permite suponer un equilibrio de disociación para el cloruro de acetilo:



de constante de disociación muy pequeña.

Habíamos observado, que ciertos halogenuros covalentes, se disolvían bien en cloruro de acetilo y que tales disoluciones, presentaban una conductividad elevada. Concretamente, estas sales eran SnCl_4 , SbCl_5 y AlCl_3 ; todas ellas son sustancias, que si bien no son ácidos pueden comportarse como tales si reaccionan con el disolvente.

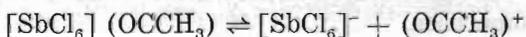
En efecto, estas sustancias muestran tendencias a captar iones Cl^- para formar respectivamente:



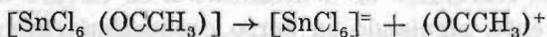
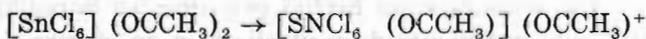
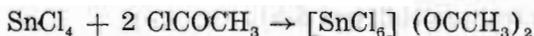
los iones cloro necesarios, los proporciona la disociación del cloruro de acetilo por desplazamiento del equilibrio en el sentido de la disociación; tales sustancias, pues, ponen en libertad iones acetilo (cationes característicos del disolvente), por captación de los iones negativos del mismo, considerándose por tal razón como ácidos indirectos.

En función del comportamiento que manifiesta el pentacloruro de antimonio en su reacción frente al cloruro de acetilo, pueden interpretarse los hechos desde otro punto de vista, si bien con los mismos resultados.

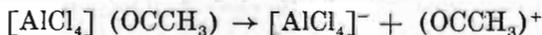
Si se hacen reaccionar pentacloruro de antimonio y cloruro de acetilo en cantidades equimoleculares, se obtiene un producto sólido blanco, que puede disolverse en exceso de cloruro de acetilo con formación de una disolución fuertemente coloreada de rojo. En tales condiciones, es posible admitir que la reacción primaria transcurre con formación del aducto $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCOCH}_3$ que podemos formular como $[\text{SbCl}_6] (\text{OCCH}_3)$ quien se solvato, y ya en disolución muestra la posibilidad de disociarse según



Análogamente para los otros halogenuros covalentes es posible admitir que el proceso tiene lugar en las siguientes etapas:



comportándose conforme a la disociación de un ácido dibásico o monobásico en el caso del Cl_3Al .



Acerca de la naturaleza de estos electrolitos en solución y por la forma de las curvas λ / \sqrt{c} (fig. 2-b, 3-b, 4-b), parece deducirse que no son electrolitos fuertes, ya que si bien dismi-

nuye la conductividad equivalente con la raíz cuadrada de la concentración, no lo hace de una manera lineal como sucede con los electrolitos fuertes, sino que sufre un descenso brusco para un incremento de concentración relativamente pequeño, a partir del cual, la pendiente de la curva es mucho menor. Ello indica, que la disociación no es total, en concordancia con el hecho de que la constante dieléctrica del ClCOCH_3 es 15,8 es decir, cinco veces más pequeña que la del agua y por tanto, la fuerza de atracción interiónica, ha de venir aumentada proporcionalmente a dicho valor.

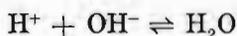
Existen otras sales solubles en cloruro de acetilo, que por su naturaleza, deben comportarse como bases, tales son el Cl_2Mg y Cl_2Zn . En el caso del cloruro de magnesio podemos indicar una disociación:



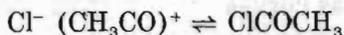
trátase pues, de una sal que en disolución deja en libertad los iones negativos característicos del disolvente, y por lo tanto se comporta como base.

Iguales consideraciones pueden hacerse respecto del cloruro de cinc, del mismo modo que sucede en los ácidos considerados, la curva Λ / \sqrt{c} para tal electrolito presenta la forma típica de un electrolito débil (rg. 5-b).

A la vista de estos hechos pensamos en la posibilidad de llevar a cabo reacciones de neutralización en cloruro de acetilo como disolvente, siguiendo su curso conductimétricamente. Al igual que en las reacciones llevadas a cabo en solución acuosa, la neutralización queda reducida a un proceso general que podemos representar por

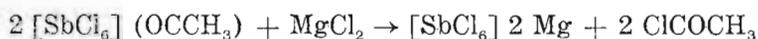


en este caso quien regiría los procesos de neutralización sería una ecuación:



deduciendo el punto de equivalencia, de la naturaleza de las curvas conductividad/ácido.

En la figura 6 se da la representación gráfica de un ensayo de tal tipo, en el que se valoraba una disolución de SbCl_6 (OCCH_3) con otra de MgCl_2 . En efecto el punto de equivalencia aparece marcado por el mínimo de conductividad, lo cual indica que los iones (CH_3CO) al ser reemplazados por los iones metálicos menos conductores, provocan un descenso en la conductividad; llegando al punto de equivalencia, una adición de la disolución de base provoca un aumento en la conductividad. El P. E., coincide bastante bien con el teórico para la ecuación:

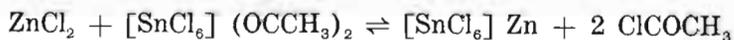


Intentamos la valoración de soluciones de cinc con otra de cloruro de estaño (IV). En las figuras 7, 8 y 9, se recogen las representaciones gráficas de los valores obtenidos en cada una de las valoraciones realizadas.

La naturaleza de estas curvas, es curiosa, puesto que para ellas cabía esperar una forma distinta, de acuerdo con la obtenida por la figura 6.

Parece ser que el compuesto formado, $\text{Zn}[\text{SnCl}_6]$, está mucho más disociado que los compuestos a partir de los cuales se forma según indican las naturalezas de las curvas que se recogen en las figuras 10-a y 10-b, que parece indicar, que su comportamiento está más cercano del típico de los electrolitos fuertes, que el de las disoluciones de SnCl_4 y ZnCl_2 , ya que la representación Λ / \sqrt{c} tiene un carácter mucho más lineal.

En la figura 10-a, la curva I representa la variación de la conductividad específica de una disolución de ZnCl_2 en ClCOCH_3 , con la concentración. La curva II está construida llevando sobre la I los valores correspondientes a la conductividad de disoluciones de SnCl_4 a cada una de las concentraciones. La curva III representa las conductividades experimentales de disoluciones preparadas por radiaciones de una disolución de SnCl_4 a otra de ZnCl_2 en ClCOCH_3 según el esquema de reacción:



Se observa, si bien la diferencia no es muy marcada, que mientras una disolución de SnCl_4 en ClCOCH_3 tiene una conductividad para una concentración determinada que vendrá dada indudablemente en función del número de iones $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ y $[\text{SnCl}_6]^-$, y el cloruro de cinc a esa misma concentración suministra iones Zn^{++} e iones Cl^- , una solución en la que solamente suministran conductividad los iones $[\text{SnSl}_6]^{--}$ y Zn^{++} muestre una conductividad mayor. Ello parece una prueba suficiente de que el complejo formado está más disociado.

En estas condiciones, a medida que aumenta la cantidad de cloroestannato en la disolución, debe aumentar la conductividad, y de ahí se explica la forma anómala de las curvas encontradas.

I) Cloroestannatos alcalinotérreos.

Con el fin de comprobar si nuestras hipótesis de formación de cloroestannatos metálicos por acción de disoluciones de Cl_4Sn en ClCOCH_3 sobre cloruros metálicos eran ciertas, y determinar hasta qué punto lá posibilidad de existencia y aislamiento de sales en las que solamente hubiese neutralizada una basicidad es decir, sales ácidas, eran asequible, planeamos los siguientes ensayos.

15) **La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de magnesio.**—Por ensayos cualitativos se había observado, que la reacción que tenía lugar a temperatura ambiente entre cloruro de magnesio solvatado sólido, cloruro de estaño (IV) y cloruro de acetilo, transcurría con burbujeo y disolución de ls cristales. De la disolución así obtenida, se separaban espontáneamente o después de concentrar, cristales incoloros; las determinaciones analíticas pertinentes, permitieron asignarles las fórmulas que se recogen en la Tabla XVI.

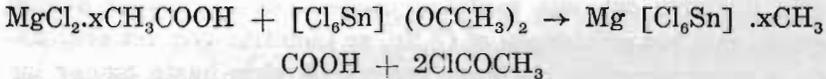
TABLA XVI

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente		
LXXXIV	[Cl _{6,702} Sn _{1,09}]	Mg _{1,00}	· 6,23 CH ₃ COOH
LXXXV	[Cl _{5,785} Sn _{1,03}]	Mg _{1,00}	· 5,91 CH ₃ COOH
LXXXVI	[Cl _{5,780} Sn _{1,00}]	Mg _{1,02}	· 6,42 CH ₃ COOH
LXXXVII	[Cl _{5,781} Sn _{1,00}]	Mg _{1,03}	· 6,24 CH ₃ COOH
LXXXVIII	[Cl _{5,780} Sn _{1,02}]	Mg _{1,00}	· 5,67 CH ₃ COOH
LXXXIX	[Cl _{5,789} Sn _{1,03}]	Mg _{1,00}	· 5,80 CH ₃ COOH
Media	[Cl _{5,780} Sn _{1,02}]	Mg _{1,00}	· 6,04 CH ₃ COOH

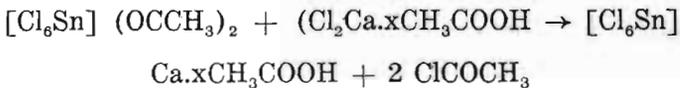
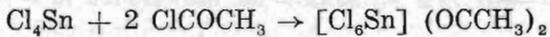
A la vista de los resultados recogidos, resulta claro que la reacción transcurre con formación de cloroestannato de magnesio con seis moléculas de ácido acético de cristalización.

Se observa también que el índice de coordinación para el magnesio, alcanza el valor de seis, al igual que sucedía en la reacción primaria de formación de cloruro solvatado, como se describe en el apartado correspondiente.

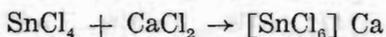
Así pues, postulamos para esta reacción, el esquema siguiente:



16) La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de calcio.—La reacción transcurre en el sentido de formación de cloroestannato de calcio, a través de los pasos siguientes:



Que la reacción transcurre así, a través de la formación intermedia del $[\text{Cl}_6\text{Sn}] (\text{OCCH}_3)_2$ parece probarlo el hecho señalado en la experiencia XCIV en la que el contacto de las sustancias que entran a formar parte en la composición del cloroestannato, no condujo a reacción ninguna, y sí lo hace al verificar la adición de ClCOCH_3 . En otras palabras: la reacción de formación del $[\text{SnCl}_6]\text{Ca} \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$, no transcurre directamente entre los compuestos SnCl_4 , Cl_2Ca y CH_3COCH_3 , según un esquema que pudiera ser:



sino que por el contrario, parece ser debido a un esquema como el indicado anteriormente, en el que la adición del SnCl_4 al Cl_2Ca , no se efectúa directamente sino a través de la formación de cloroestannato de acetilo.

Es curioso señalar, que tales reacciones pudieran llevarse a cabo con una cantidad de cloruro de acetilo menor que la teoría ya que si bien se consumen dos moléculas de ClCOCH_3 por cada una de SnCl_4 en la formación del cloroestannato de acetilo, la reacción de neutralización final libera dos moléculas de ClCOCH_3 , de modo que, al menos teóricamente, la reacción podría iniciarse con una cantidad pequeña de cloruro de acetilo quien, una vez adicionada al Cl_4Sn , se liberaría una vez efectuada la neutralización, pudiendo renovar el ciclo hasta agotar las cantidades de Cl_4Sn y CaCl_2 originales, pudiendo considerarse tales reacciones casi como catalíticas. No se ha verificado esta idea por razones prácticas, pues se requiere un mínimo de cloruro de acetilo para cubrir todo el sólido reaccionante.

TABLA XVII

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente
XC	$[Cl_{6,18} Sn_{1,00}] Ca_{1,18} \cdot 3,69CH_3COOH \cdot 1,56 Et_2O$
XCI	$[Cl_{5,91} Sn_{1,02}] Ca_{1,00} \cdot 6,01CH_3COOH$
XCII	$[Cl_{5,93} Sn_{1,03}] Ca_{1,00} \cdot 5,93CH_3COOH$
XCIII	$[Cl_{6,06} Sn_{1,00}] Ca_{1,03} \cdot 4,37CH_3COOH \cdot 0,76 Et_2O$
XCIV-a	$[Cl_{6,16} Sn_{1,10}] Ca_{1,00} \cdot 3,55CH_3COOH \cdot 1,36 Et_2O$
XCIV-b	$[Cl_{6,06} Sn_{1,03}] Ca_{1,00} \cdot 3,74CH_3COOH \cdot 1,16 Et_2O$
XCIV-c	$[Cl_{5,95} Sn_{1,00}] Ca_{1,04} \cdot 3,99CH_3COOH \cdot 1,43 Et_2O$
XCv	$[Cl_{5,88} Sn_{1,02}] Ca_{1,00} \cdot 5,00CH_3COOH$
XCVI-a	$[Cl_{6,20} Sn_{1,00}] Ca_{1,03} \cdot 5,65CH_3COOH$
XCVI-b	$[Cl_{6,16} Sn_{1,00}] Ca_{1,00} \cdot 5,77CH_3COOH$
XCVI-c	$[Cl_{6,07} Sn_{1,00}] Ca_{1,01} \cdot 5,99CH_3COOH$
XCVI-d	$[Cl_{6,15} Sn_{1,00}] Ca_{1,00} \cdot 5,55CH_3COOH$

De los resultados expresados en la tabla XVII, se infiere claramente, la formación de cloroestannato de calcio, ya que el valor promedio de todos los análisis realizados alcanza la expresión $Cl:Sn:Ca = 5,94 : 1,00 : 1,00$ en excelente concordancia con el valor teórico de $6:1:1$. Respecto de la naturaleza y número de las moléculas unidas, se deduce claramente que aún en el caso de que existen dos donores en competición, se encuentra mucho más favorecida la entrada de ácido acético que de éter como ligandos.

Parece, que la presencia de éter como ligando, es debida a un intercambio que tiene lugar cuando se deja en contacto la fase sólida con éter anhidro durante un período de tiempo más o menos largo. En cambio, cuando la adición de éter tiene como consecuencia la separación inmediata de una fase sólida, si se eliminan el disolvente por filtración con rapidez, el intercambio es nulo o se lleva a cabo en muy pequeña extensión.

De la Exp. XCIV parece deducirse que en la reacción no tiene influencia el exceso de ninguno de los componentes; sin embargo, la presencia de un exceso de ácido acético parece cau-

sar un retardo en la cristalización o exigir una mayor cantidad de éter para el desmezcle líquido.

Merece también hacerse resaltar el hecho de que mientras por reacción de cloruro de calcio exahidratado y cloruro de acetilo se aísla de la solución o del sólido primariamente separado, cloruro de calcio con un número máximo de moléculas de ácido acético ligadas de dos, cuando se prepara exacloroestannato de calcio el número de moléculas de ligando alcanza valores de seis o muy próximos a él. Ello constituye una prueba más a favor de que el producto aislado es una especie química definida y no una mezcla de tetracloruro de estaño y cloruro de calcio solvatado.

Al propio tiempo parece un argument favorecedor a la hipótesis realizada de que el paso de iones calcio a la disolución se efectúa a través de la formación de solvatos superiores, que si bien son estables en solución y no en estado sólido cuando se trata de $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{CH}_3\text{COOH}$ ($x > 2$), parece posible su existencia en fase sólida cuando el producto que se separa es el exacloroestannato de calcio solvatado, debido a que el mayor tamaño del anion permite la entrada en la red cristalina de un cation también más voluminoso.

17) La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de estroncio.—Habíamos indicado en el ensayo 13 que, la reacción entre cloruro de estroncio exahidratado y cloruro de acetilo, transcurría con formación de cloruro de estroncio anhidro, que retenía pequeñas porciones de ácido acético, y era insoluble o poco soluble en el medio de reacción.

Si a la mezcla de reacción se añade SnCl_4 directamente o en disolución de cloruro de acetilo, se aprecia burbujeo y disolución del sólido (SrCl_2) parcial, y que por calentamiento suave y agitación durante un período de tiempo suficientemente prolongado, llega a ser total.

La mezcla de reacción se filtra para separar el exceso de cloruro de estroncio que pudiera quedar y el líquido claro y transparente por enfriamiento o concentración se hace cristalizar.

En el producto así obtenido se cumple la proporción molar Cl:Sn:Sr = 6:1:1, según puede apreciarse en las tres primeras experiencias de la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente
XCVII	$[Cl_{5,96} Sn_{1,04}] Sr_{1,00} \cdot 6,30 CH_3COOH$
XCVIII	$[Cl_{6,06} Sn_{1,00}] Sr_{1,03} \cdot 6,50 CH_3COOH$
XCIX	$[Cl_{6,01} Sn_{1,04}] Sr_{1,00} \cdot 6,23 CH_3COOH$
C	$[Cl_{6,58} Sn_{1,19}] Sr_{1,00} \cdot 6,62 CH_3COOH$
CI	$[Cl_{5,95} Sn_{1,03}] Sr_{1,00} \cdot 6,84 CH_3COOH$
CII	$[Cl_{5,96} Sn_{1,01}] Sr_{1,00} \cdot 6,70 CH_3COOH$
CIII	$[Cl_{5,88} Sn_{1,00}] Sr_{1,01} \cdot 6,12 CH_3COOH$
CIV	$[Cl_{5,91} Sn_{1,00}] Sr_{1,02} \cdot 6,38 CH_3COOH$

La Exp. C muestra un contenido anormalmente alto en Cl y Sn, que puede tener como origen el método seguido en el aislamiento del sólido, ya que se partió de una disolución fuertemente concentrada en $SnCl_4$, y quien debía estar en exceso considerable sobre la cantidad de cloruro de estroncio; se concentró por evaporación en desecador de vacío y del sólido separado se efectuó el análisis; lógicamente la cantidad de $SnCl_4$ ocluido debía ser considerable.

Por ello, en las cuatro restantes experiencias, se operó concentrando las disoluciones obtenidas por el procedimiento descrito antes, en desecador de vacío, si bien la mezcla de reacción se preparaba con defecto de $SnCl_4$ y el tiempo de reacción se prolongaba durante 24 horas o más, para asegurar que no había exceso de $SnCl_4$ sin reaccionar.

Parece pues, a la vista de los datos recogidos en la Tabla XVIII y cuyo valor promedio, prescindiendo del señalado para la Exp. C. corresponde a $[Cl_{5,90} Sn_{1,01}] Sr_{1,00} \cdot 6,38 CH_3COOH$, que la reacción transcurre con formación de $[Cl_6Sn] Sr$ y su

mecanismo de formación debe regirse por las mismas causas que dedujimos para el compuesto de calcio. Al igual que sucede con el exacloroestannato de calcio, el de estroncio, muestra todavía la tendencia a adquirir el número máximo de seis ligandos, y en este caso quizá todavía se alcanza un promedio de 6,38 superior al de aquel. Es curioso que mientras por reacción del acetato o cloruro de estroncio hidratados, con cloruro de acetilo, solamente se llega a la consecución de cloruro de estroncio anhidro; en la reacción que pasa por la fase de disolución se separa un compuesto en el que se presentan seis moléculas de ácido acético por cada átomo de estroncio. También aquí, el anión más voluminoso permite una solvatación mayor que en el caso del cloruro de estroncio.

18) **La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de bario.**—La reacción entre estas especies químicas, transcurre con ciertas peculiaridades, respecto de los otros miembros de la serie alcalinotérrea.

Si sobre una suspensión de cloruro de bario anhidro en cloruro de acetilo, (obtenida por reacción entre $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y ClCOCH_3) se añade una cantidad de Cl_4Sn , se observa, que parte del sólido en suspensión se disuelve; el residuo sólido que queda es cloruro de bario que retiene una cierta cantidad de tetracloruro de estaño, pero sin que ambas guarden ninguna proporción estequiométrica. De la disolución, no se logra separar ningún sólido por los procedimientos empleados para los otros cloroestannatos y sin embargo, da manifiestamente la reacción del ion bario.

Pensamos ensayar entonces, la precipitación por cambio de disolventes; y puesto que los cloroestannatos son estables en solución acuosa de ac., clorhídrico, dejamos caer una parte de la solución sobre agua; si se recoge en poca cantidad de agua, la mezcla de los líquidos se transforma en una masa sólida que se disuelve si se añaden cantidades crecientes de agua; de esta disolución la adición de alcohol separa cristales blancos, fenómeno que se reproduce si se añade directamente alcohol sobre la solución primitiva. El análisis de los cristales así obte-

nidos, revela que se tratan de cloruro bórico con acetato de etilo en proporción de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Evidentemente, éste procede de la reacción de alcoholisis del cloruro de acetilo, según:



tanto la reacción de hidrólisis que tiene lugar en el caso de recoger el producto de la reacción sobre agua, como esta de alcoholisis son fuertemente exotérmicas, motivo que se creyó causante de la ruptura del cloroestannato de bario, que debía originarse de acuerdo con lo que sucedía para el resto de la serie alcalinotérrea.

Si la solución primitiva se trata con cantidades crecientes de éter, se separa una fase líquida heterogénea, que por agitación solidifica dando un producto amarillento, en el cual la relación molar $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ba} = 12:2:1$.

Esta estequiometría está de acuerdo con la formación del complejo $2\text{Cl}_4\text{Sn} \cdot \text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{ClCOCH}_3$, o escrito de otro modo:



TABLA XIX

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente
CVI	$[\text{Cl}_{5,93} \text{ Sn}_{1,04} (\text{OCCH}_3)_{0,93}]_2 \text{ Ba}_{1,00} \cdot 2,12 \text{ Et}_2\text{O}$
CVII	$[\text{Cl}_{6,00} \text{ Sn}_{1,18} (\text{OCCH}_3)_{1,00}]_2 \text{ Ba}_{1,00} \cdot 3,14 \text{ Et}_2\text{O}$
CVIII	$[\text{Cl}_{5,92} \text{ Sn}_{0,96} (\text{OCCH}_3)_{0,87}]_2 \text{ Ba}_{1,00} \cdot 3,06 \text{ Et}_2\text{O}$
CIX	$[\text{Cl}_{6,14} \text{ Sn}_{1,01} (\text{OCCH}_3)_{1,14}]_2 \text{ Ba}_{5,00} \cdot 2,88 \text{ Et}_2\text{O}$
CX	$[\text{Cl}_{6,02} \text{ Sn}_{1,00} (\text{ACCH}_3)_{0,93}]_2 \text{ Ba}_{1,00} \cdot 2,95 \text{ Et}_2\text{O}$

CUESTIONES TEORICAS

1ª) MECANISMO DE REACCION

En todas las sales hidratadas estudiadas, la reacción con cloruro de acetilo lleva consigo, la destrucción del agua de hidratación y la sustitución de los aniones de la sal de partida, por el anión cloruro del reactivo atacante, sin que sea posible establecer un orden de prelación para ambos procesos, ya que probablemente tienen lugar simultáneamente, en mayor o menor escala.

Mientras el primer proceso mencionado es completamente general, como es el segundo en su primer paso, las características de los compuestos así formados y su evolución posterior, dependen de la naturaleza del anión, es decir, de cual sea la sal que reacciona. Discutiremos a continuación por separado las características observadas de ambos procesos.

a) **El ataque del agua por el cloruro de acetilo** *.—Es conocido, que los cloruros de ácido se distinguen por su especial reactividad y sobre todo por su sensibilidad frente al agua, que los descomponen rápidamente, poniendo en libertad a los ácidos constituyentes.

En los hidratos salinos, las moléculas de agua de cristalización, están unidas de varios, modos distintos, pudiéndose distinguir, además de la impropriamente llamada agua de cons-

*) La discusión que sigue, ha sido tomada de la Tesis Doctoral de E. González Pena⁷ y se incluye aquí solamente para la mejor comprensión de los procesos tratados.

titución (por no existir tales moléculas de agua en la estructura, si bien se forman por calentamiento suficiente) y del agua de imbibición por sus características poco específicas, los siguientes tipos⁴⁵.

Agua de red.—Esta clase de agua se presenta en proporciones estequiométricas y ocupa posiciones definidas de la red cristalina, pero no está directamente asociada con ningún anión o cation particular. Tal condición puede realizarse cuando ninguno de los iones presenta una fuerte tendencia a atraer moléculas de agua o si hubiese más moléculas de agua presentes que las que pueden asociarse con los aniones y cationes. Así, por ejemplo, muchos halogenuros simples y complejos como $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{Cl}, \text{Br})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, contienen moléculas de agua que son presumiblemente de este tipo. Como hemos dicho, también el agua existente en muchos compuestos excesivamente hidratados debe ser agua de red. Este desde luego es, el caso particular de los alumbres $\text{M}^{\text{I}} \text{M}^{\text{III}} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, en los que seis moléculas de agua, se coordinan octaédricamente alrededor del ion M^{III} y las seis restantes se distribuyen también octaédricamente alrededor del M^{I} , pero a distancias demasiado grandes para que exista una unión definida⁴⁶. También en los isopoliácidos y sus sales, las cantidades excesivas de agua se colocan al parecer, en los huecos de la red cristalina⁴⁷.

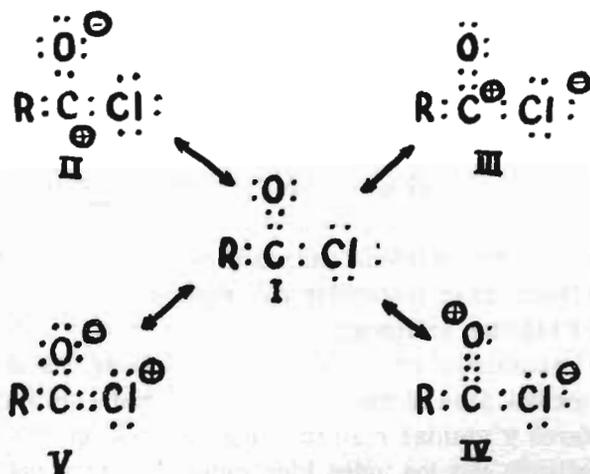
Agua de coordinación. Tal agua, se asocia en cantidades estequiométricas con los cationes y generalmente se dice que está unida por enlaces coordinados. Esto implicaría una exacta similitud entre todos los hidratos, y tales complejos de Werner, como los aniones metálicos. Realmente, la situación es bastante más compleja. Hay un gran número de razones para creer, que mientras en algunos ejemplos las acuocaciones existen en forma de entidades esencialmente covalentes, en otros casos, la presencia del agua está regida totalmente por atracciones electrostáticas o por los requerimientos de estabilidad del cristal. La analogía destacada por Werner, entre hidratos y aniones, debe modificarse a la luz de observaciones más recientes. En los com-

puestos complejos que son isómeros de hidratación, parece ser que el agua está unida a los cationes con enlaces covalentes en la mayor parte de los demás casos, sin embargo, los enlaces son más estrictamente comparables a los existentes en complejos normales reversiblemente disociados. Aunque muchas sales cristalinas se caracterizan por contener acuocaciones de estequiometría bien definida, la naturaleza de tales iones no está bien establecida, ni hay certidumbre de su existencia en disolución acuosa, porque los resultados de los variados métodos ideados para determinar su composición, oscilan entre límites muy amplios⁴⁸.

Agua aniónica.—Se presenta en cantidades estequiométricas en algunos cristales, pero está asociada con los aniones, más bien que con los cationes, probablemente a través de la formación de puentes de hidrógeno. El agua aniónica no es muy frecuente, pero se presenta en un cierto número de sulfatos hidratados en los que el número de moléculas de agua es superior al número de coordinación del ion metálico. Un ejemplo típico es el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁹ y lo mismo debe suceder en otros sulfatos hidratados como el $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁰. El fenómeno puede ser también característico de otras sales que contienen oxianiones.

Según el modo de unión y la energía de los enlaces que retienen las moléculas de agua, pudiera esperarse una mayor o menor reactividad frente al cloruro de acetilo, o incluso, que en todos los casos, las moléculas de agua constituyentes de los hidratos salinos puedan reaccionar con el cloruro de acetilo con formación de cloruro de hidrógeno y ácido acético.

Como indicamos anteriormente, quizá sea la principal propiedad química de los cloruros de ácido de la serie alifática, su pronunciada tendencia a sufrir hidrólisis reacción que demuestra la fácil ruptura del enlace C-Cl en los cloruros de ácido R.COCl, a diferencia de lo que acontece con los cloruros de alquilo R-Cl. La presencia de un grupo carbonilo en el cloruro de ácido, permite un número de posibles estructuras mesómeras que se presentan en el siguiente cuadro:



La estructura II representa el tipo de resonancia usualmente postulado en el grupo carbonilo de los aldehídos, las estructuras III y IV son iónicas y la V implica un átomo de Cl con una carga parcial positiva y unido al átomo de carbono por un doble enlace.

Los datos procedentes de medidas de distancias de enlace en el cloruro de acetilo, indican que la estructura IV, contribuye significativamente ya que la distancia C-O medida es $1,14 \pm 0,05 \text{ \AA}^{51}$, más corta que la distancia C-O en las cetonas $1,19 \pm 0,02 \text{ \AA}^{52}$ pareciendo indicar que el alcance existente entre C-O en el cloruro de acetilo, debe tener cierta contribución de triple enlace.

Por otra parte, la distancia C-Cl es de $1,82 \pm 0,01 \text{ \AA}^{53}$, más larga que la correspondiente distancia C-Cl en los cloruros de alquilo a la que Bastiansen y Viervoll⁵³ atribuyen un valor de $1,779 \text{ \AA}$ y A. Simmons⁵⁴ encuentra el valor $1,786 \text{ \AA}$; aceptando que en distintos enlaces entre los mismos átomos, el más corto es el más robusto, la estructura IV concuerda en general con la observada debilidad del enlace C-Cl en los cloruros de ácido.

Otros datos físicos, ayudan a delimitar el carácter infrecuente del átomo de cloro en el cloruro de acetilo. La refractividad molecular del cloruro de acetilo, calculada de la densidad⁵⁵ e

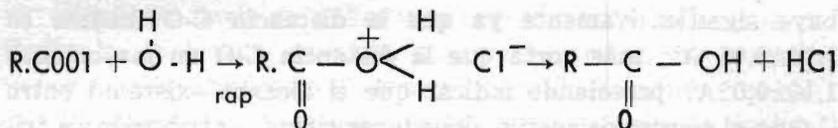
índice de refracción⁵⁶ empleando la fórmula de Lorenz, es mayor que el valor calculado por adición de las refractividades atómicas, si se emplea para el cloro el valor de 5,967 en tales condiciones la diferencia

$$RM_2 - RM_1 = 0,55$$

en donde RM_2 refractividad calculada por la fórmula de Lorenz y RM_1 refractividad molecular calculada mediante la suma de las refractividades atómicas.

El mecanismo exacto de la hidrólisis de los cloruros de ácido es oscuro. Que el mecanismo es diferente de la hidrólisis de los esteres y amidas resulta evidente, dado que la hidrólisis no es catalizada por los iones hidrógeno^{57 58 59} sino por los iones oxhidrilo^{60 61}. El mecanismo debe ser análogo al de la hidrólisis de los anhídridos acético, propiónico y butírico, pues tampoco aquí hay acción catalítica de los iones hidrógeno⁶².

Cuando el agua es fácilmente asequible, por consiguiente en la reacción de cloruro de acetilo con agua libre, parece probable que el mecanismo sea del tipo SN^1 , es decir una reacción aparentemente de primer orden

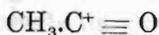


de acuerdo con las observaciones de Gold⁶³ y Leman⁶⁴.

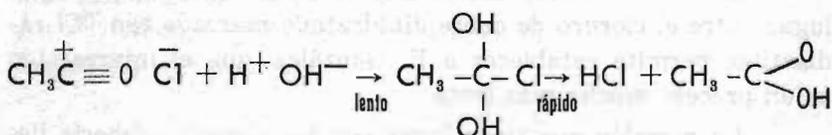
Sin embargo, en el caso que nos ocupa de la reacción del cloruro de acetilo, no con agua libre, sino con el agua ligadas de los hidratos salinos, creemos que la cuestión debe de considerarse desde otro punto de vista.

En la forma mesomera IV, propuesta para el cloruro de acetilo, aparece una carga parcial positiva sobre el átomo de oxígeno. Sin embargo, en el ion acetilo $(CH_3.CO)^+$ los electrones del triple enlace $C=O$ serán mucho más atraídos por el átomo de oxígeno que por el de carbono, pues aquel tiene una mayor

electronegatividad ($O \sim 3,5$; $C \sim 2,5$ en la escala de Pauling) y una carga nuclear más alta. Por ello la carga parcial positiva debe de residir en el átomo de carbono



en cuyo caso, este átomo de carbono representa un centro electrofílico capaz de reaccionar con reactivos nucleofílicos (anionoides) y la reacción con el agua de los hidratos salinos puede representarse como una reacción dimolecular SN^2 con un ataque nucleofílico de OH^- sobre el carbono



en concordancia con el mecanismo propuesto por Remick⁶⁵ para la hidrólisis con poca agua del cloruro de benzoilo en disolventes anhidros.

b) **El ataque de los aniones de las sales sólidas por el cloruro de acetilo.**—Ya hemos visto, que en las sales hidratadas, los aniones se transforman en compuestos, solubles en cloruro de acetilo.

La sustitución podía apoyarse en el ataque a la sal por ClH formado en la reacción de hidrólisis del agua de hidratación. Sin embargo, tal hecho exigiría que las sales anhidras no reaccionasen en absoluto, lo cual es falso, e incluso óxidos metálicos reaccionan en condiciones adecuadas para formar cloruros anhidros.

A la luz de la interpretación de la reacción con el agua, como un ataque nucleofílico del ion OH^- , está claro, que con los aniones de las sales tratadas, el primer paso del ataque debe ser semejante, es decir un proceso nucleofílico (anionóide) que lleva a la formación de $A_1(OCCH_3)$ ó $A_2(OCCH_3)$ donde A_1 y A_2 representan respectivamente aniones mono y divalentes.

Las sales utilizadas por nosotros poseían como anión: cloruro bromuro, acetato, nitrato y sulfato.

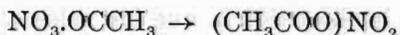
De acuerdo con el mecanismo postulado, en el líquido de las reacciones respectivas, debería esperarse la presencia de las respectivas sales de acetilo; y en efecto, E. González¹ demuestra la existencia de acetato de acetilo (anhídrido acético) en el líquido de reacción cuando $A_1 \text{ CH}_3\text{COO}^-$. De igual modo¹, si bien no logra aislar el sulfato de acetilo en estado de pureza, cuando utiliza una sal en la que $A_2 \text{ SO}_4$ separa una fase muy enriquecida en él, justificándolo por la descomposición espontánea que tiene lugar.

En el caso de $A_1 \text{ Cl}^-$, el estudio de la reacción que tiene lugar entre el cloruro de cobre dihidratado marcado con ^{36}Cl radiactivo, permite establecer a E. González¹ que el intercambio es un proceso mucho más lento.

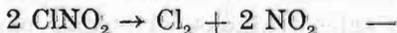
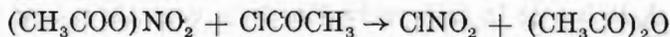
La reacción que tiene lugar con los nitratos, debería llevar consigo la formación de nitrato de acetilo, pero tanto éste como la mayoría de los nitratos de ácido, son inestables y evolucionan rápidamente.

Con intención de penetrar en el mecanismo de tal descomposición posterior, planeamos y llevamos a cabo las experiencias recogidas en los ensayos 20, 21 y 22. A la vista de los resultados obtenidos, parece posible deducir que la reacción transcurre por los siguientes estadios:

El nitrato de acetilo primeramente formado sufre transposición según:

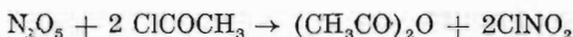
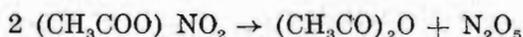
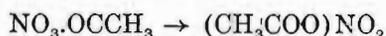


quien reaccionando con ClCOCH_3 , siempre en exceso



siendo el ClNO_2 o el Cl_2 formado en su descomposición, quienes se encargan de la oxidación del yodo a monocluro de yodo.

Otro mecanismo que parece estar más de acuerdo con la hipótesis de O. Diels y H. Okada¹⁴ es el siguiente:



Decidir sobre cual de las dos posibilidades tiene efecto en la realidad, no es fácil, sin embargo nos inclinamos a admitir como más cierta la que no exige la formación de N_2O_5 que originaría por oxidación, el I_2O_5 , que no pudimos identificar entre los productos de reacción.

Cuando $\text{A}_1 = \text{Br}^-$, como sucede en el caso del bromuro de estroncio exahidratado, debe formarse BrOCCH_3 y quedar en el residuo líquido de la reacción.

En la Exp. LVIII se dan los detalles operatorios, con que se trató el líquido de reacción.

La fase líquida de la reacción, debería estar constituida por las siguientes especies químicas: ácido acético originado en la hidrólisis del ClCOCH_3 por el agua de hidratación, cloruro de acetilo, ClH gas en la medida que de el valor de su solubilidad cloruro o bromuro de estroncio si son solubles y finalmente el BrOCCH_3 posiblemente formado. Aun admitiendo que estos procesos de deshidratación y ataque al anión, sean simultáneos, es decir, que todavía quede agua de cristalización sin atacar cuando se haya formado BrOCCH_3 , y por consiguiente, pueda entrar a formar éste en el intercambio hidrolítico normal con formación de ácido acético y bromuro de hidrógeno, éste, es capaz de actuar sobre el cloruro de acetilo con formación de bromuro de acetilo y ClH gas, según O. Aschan⁶⁶; J. H. Simmons y colaboradores⁶⁷, H. Staudinger y E. Anthes⁶⁸; al igual que sucede con $\text{IH}^{68, 69}$ o con ioduros de calcio o magnesio⁷⁰.

Al líquido de reacción, que presentaba color amarillo, se le sometió a destilación fraccionada; recogiendo una fracción en-

tre 45-55°C que identificamos como ClCOCH_3 . En distinto colector recibimos una segunda fracción, que pase entre 70-80°C y finalmente existe una tercera fracción que destila entre 115-125°C.

Debe tenerse en cuenta, que no es posible aislar el BrOCCH_3 puro del líquido de reacción por la semejanza de propiedades que presenta con el ClCOCH_3 , que debe existir en proporción mucho mayor.

El líquido recogido entre 70-80°C y que debe ser BrOCCH_3 (P. eb. a 760 mm Hg. 76,9°C), debe estar constituido únicamente por una mezcla de ClCOCH_3 , CH_3COOH y BrCOCH_3 ya que las dos primeras sustancias se hallan en proporción mucho mayor y siempre serán arrastradas en la destilación a pesar de la diferencia en los puntos de ebullición. De dicha fase, eliminamos el posible BrH gas, puesto que habíamos recogido ya una fracción anterior y el posible Br_2Sr disuelto, que quedaría como residuo en el matraz de destilación.

Renunciamos a la idea de verificar un punto de ebullición sobre la fracción separada, ya que como indicamos anteriormente, no debía estar solamente constituido por una sola especie química. En la fracción así separada, investigamos la presencia de bromuros con resultado positivo manifiesto.

c) **El efecto de solvatación en la disolución de las sales.**—Parece suficientemente claro, que el paso de un cation metálico a la solución se efectúa a través de un proceso previo de solvatación.

Tal ocurre, según indicamos, en el magnesio ion que por sus características peculiares presenta una afinidad excepcionalmente elevada para formar enlaces con moléculas oxigenadas, (en el caso que nos ocupa de ácido acético). Lo prueba el hecho de que el cloruro de magnesio anhidro, preparado por deshidratación del exahidrato en corriente de cloruro de hidrógeno, no se disuelve apreciablemente en el cloruro de acetilo y sí lo hace si se adiciona una porción de CH_3COOH al ClCOCH_3 . Es igualmente significativo, que la tendencia a pasar a la disolución, disminuya con peso atómico creciente, en función directa de la menor

facilidad para formar compuestos de coordinación con moléculas oxigenadas.

En efecto: las sales de magnesio (exceptuando el sulfato) que por reacción con cloruro de acetilo, terminan por disolverse en exceso de reactivo, separan cristales de tales disoluciones en los que cada ion magnesio está unido a seis moléculas de ácido acético, mientras que el solvato estable en las mismas condiciones para las sales de calcio, parece ser el que se forma por unión de dos moléculas de ácido por cada átomo de calcio, forma en que se separa del líquido de reacción, mientras que el sólido sin disolver, resultante de la reacción, no alcanza nunca un contenido tan elevado en ácido acético.

Las sales de estroncio y bario, en las condiciones en que se opera, si bien muestran una cierta capacidad para retener acético es muy pequeña y no llegan a alcanzar el número de coordinación que presentan frecuentemente.

2) **Comportamiento electroquímico.**—A semejanza del comportamiento del anhídrido acético, cuya constante dieléctrica relativamente baja (20,05 a 20°C) y que presenta una conductividad específica $1,94 \cdot 10^{-7}$ mhos a 25°C, que sugiere la presencia de un equilibrio del tipo:



(confirmada no solo por el hecho de su conductividad específica, sino también por el trabajo de Usanovitch y Yatsimirskii¹¹ sobre la interacción ácido-base en el anhídrido acético), admitimos para el cloruro de acetilo, líquido cuya constante dieléctrica de 15,8 no difiera mucho de la anterior y su conductividad específica viene a ser del mismo orden¹² y la determinada por nosotros mayor ($2,25 \cdot 10^{-6}$ mhos.) un equilibrio de disociación análogo según



cuyo grado de extensión puede ser mayor debido a la unión más débil entre Cl-C que la existente entre el C-O del anhídrido acético.

Es nuestra opinión, de acuerdo con⁷² que el ion acetilo tiene que existir, probablemente en estado no solvatado en este sistema, si bien los autores rusos⁷¹ postulan sus reacciones con el ion $(Ac_3O)^+$, seguramente por analogía con el $(H_3O)^+$.

En este disolvente pues, deben considerarse como bases, todos los cloruros, y como ácidos los aceptores de iones Cl^- o donores de CH_3CO .

La elevada conductividad de las disoluciones de halogenuros covalentes ($SnCl_4$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$) hace suponer, una primera solvatación con formación de las especies químicas $SnCl_4 \cdot 2AcCl$, $SbCl_5 \cdot AcCl$, $FeCl_3 \cdot AcCl$, $AlCl_3 \cdot AcCl$ a los que de acuerdo con SEEL podemos formular como $[SnCl_6] (OCCH_3)_2$, $[SbCl_6] (OCCH_3)$, $[FeCl_4] (OCCH_3)$, $[AlCl_4] (OCCH_3)$.

El aislamiento de las especies químicas $[SnCl_6] Mg \cdot 6CH_3COOH$, $[SnCl_6] Ca \cdot 6CH_3COOH$, $[SnCl_6] Sr \cdot 6CH_3COOH$ y $[SnCl_6 (OCCH_3)_2] Ba \cdot 3Et_2O$ preparados por reacción del tetracloruro de estaño sobre los cloruros alcalinotérreos en solución o suspensión de cloruro de acetilo, (ya que si no la formación de dichos productos no tiene lugar) apoya tal suposición.

Es interesante el aislamiento de $[SnCl_6 (OCCH_3)_2] Ba \cdot 3Et_2O$, hecho que en unión de la aparición de dos puntos de inflexión en las volumetrías de neutralización llevadas a cabo entre disoluciones en cloruro de acetilo de cloruro de cinc y tetracloruro de estaño, parecen confirmar la posibilidad de seguir conductimétricamente las volumetrías de neutralización, como comprobación de la doble disociación del $[SnCl_6] (OCCH_3)_2$.

B) SECCION DE CIENCIAS GEOLOGICAS

EL KARST DE LA ISLA DE CABRERA

POR

JOAQUIN MONTORIOL POUS

INTRODUCCION

Al S. de la isla de Mallorca, a ocho km. de Punta Salinas y a 50 km. de Palma, se encuentra un pequeño y desértico archipiélago, constituido por dos islas y dieciséis islotes. Hallándose la mayor de las islas, hasta tiempos recientes, habitada por multitud de cabras salvajes, se le denominó archipiélago de Cabrera.

El archipiélago, con la única excepción de un pequeño destacamento militar y de los encargados del faro de Punta Aniciola, en la isla de Cabrera, se encuentra deshabitado. Una grandiosa soledad, difícil de hallar en nuestras latitudes, se extiende por sus accidentados montes y valles. Las islas carecen de cursos hídricos, de manera que el único punto para aprovisionarse

de agua dulce, lo constituye un manantial que se encuentra en el valle que desemboca en Puerto Cabrera.

La isla de Cabrera es de una belleza extraordinaria, salvaje; sus profundas bahías —algunas sonrientes y acogedoras, otras inhóspitas—, sus ingentes acantilados, su topografía montañosa extraordinariamente accidentada, los espesos bosques en contraste con los desiertos kársticos y con el “maquis” difícilmente penetrable, y, sobre todo, el silencio denso, abrumador, que envuelve el paisaje, dejan un imborrable recuerdo.

No menos extraordinaria que su geografía ha sido la historia de la isla, trágica en alguno de sus periodos. Quien se interese por ella puede consultar el interesante folleto publicada por los Archivos de la Isla de Cabrera¹.

Exceptuando algunas zonas insignificantes, todo el archipiélago es calcáreo, lo cual hacía suponer, a priori, la existencia de cavernas y simas. Sin embargo, las dificultades que se oponían a la realización de una expedición, habían hecho que jamás desembarcaran espeleólogos en el archipiélago. Es por ello que, en 1959, el Grupo de Exploraciones Subterráneas (G. E. S.) del C. M. Barcelonés, organizó y llevó a cabo una expedición espeleológica a la isla de Cabrera. Formaron parte de la misma, junto con el que suscribe, don Fernando Termes, don Francisco Monmany, don Jorge de Mier y don Jorge Escoda, a quienes, desde estas líneas, agradecemos la eficaz colaboración prestada.

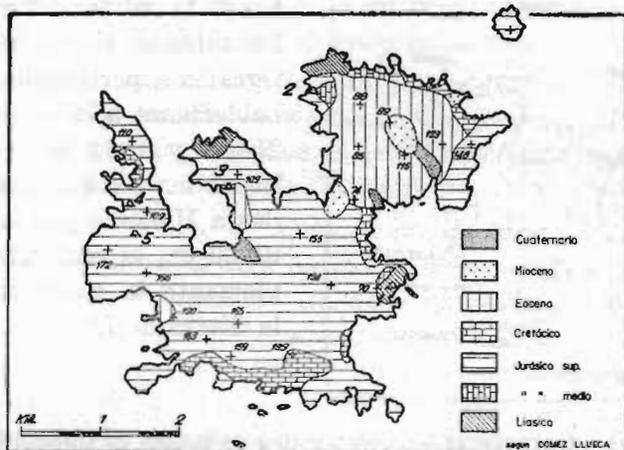
Tampoco podemos terminar esta introducción sin antes dejar constancia de nuestro agradecimiento al Ilmo. señor don Sebastián Feliu y Quadreny, quien, en todo momento, apoyó entusiásticamente la expedición, facilitando con ello la realización de la misma.

I LA ISLA DE CABRERA

a) **El archipiélago**, (Fig. 1).—Las islas que constituyen el archipiélago se hallan alineadas según la dirección NNE., extendiéndose sobre una distancia de 11,7 km. (entre la Isla Fo-

del Jurásico superior. Las formaciones espeleológicas estudiadas se abren en los siguientes materiales: la Cova des Borri en las calizas liásicas, la Cova Blava en las del Jurásico superior, la Cova des Teatre en el límite entre este último y las calizas eocenas, y el Avenc des Frare y el Forat de Picamosques en las calizas jurásicas.

Fig. 2



Situación de las cavidades estudiadas: 1 - Cova des Borri. 2 - Cova Blava
3 - Cova des Teatre. 4 - Avenc des Frare. 5 - Forat de Picamosques

La tectónica de la isla es extraordinariamente compleja, presentando toda clase de pliegues y dislocaciones, con importantes cabalgamientos. No habiéndose efectuado investigaciones de conjunto en tal sentido, nos limitaremos a citar, en los respectivos apartados, las características estructurales que aparecen en íntima conexión con la espeleogénesis de las cavidades estudiadas.

c) **Geomorfología kárstica subaérea.**—Con la única excepción de la Cova Blava, que fué explorada valiéndose de embarcaciones, se estudió únicamente la mitad SW. de la isla. Toda la parte interior de la misma se halla constituida por extensos campos de piedras, con abundantes arcillas de decalcificación. En algunas zonas se ha desarrollado, sobre las citadas arcillas, una espesa y reseca vegetación que forma un “maquis” casi impenetrable, lo cual dificulta extraordinariamente la exploración de ciertas regiones de la isla.

A medida que nos alejamos radialmente de las partes centrales y nos acercamos a la costa, el lenar evoluciona paulatinamente desde el campo de piedras al lapiaz diaclasado, con muy abundantes perforaciones cilindroideas⁹, y, finalmente, al lapiaz costero. La transición aparece particularmente clara en la zona de Es Borri.

El lapiaz costero presenta algunas particularidades interesantes. Vamos a estudiar, como ejemplo, el que se desarrolla en la costa que se extiende frente a la isla de Ses Bleds. Las calizas se hallan cuarteadas por dos sistemas casi ortogonales de diaclasas: el sistema longitudinal, de rumbo N20W, aparece muy desarrollado; el sistema transversal, de rumbo E10N, presenta un menor desarrollo. Los sistemas son bastante rígidos, ofreciendo escasas declinaciones. No se aprecian otros sistemas definidos, pero existen diaclasas aisladas de direcciones aberrantes.

Es curioso observar que, a pesar de hallarse bien desarrolladas, las diaclasas han jugado un papel secundario en el establecimiento del lapiaz. En efecto, si bien algunos surcos se hallan estructurados sobre ellas, la mayoría siguen una dirección eminentemente gravitacional, en función de la máxima pendiente. Algunos "ignoran", incluso, importantes diaclasas, cortándolas según los ángulos más variados, y continuando según el rumbo anterior a la intersección. Los surcos sufren frecuentes anastomosis, que dejan entre sí testigos, más o menos elevados, de roca maciza, no limitados por soluciones de continuidad preexistentes.

En toda la zona reconocida no existen dolinas ni uvalas, y todas las cavidades estudiadas son formas aisladas que no forman un aparato kárstico de conjunto.

II ESPELEOGRAFIA, ESPELEOMORFOLOGIA Y ESPELEOGENESIS

1. COVA DES BORRI

a) **Situación.**—Toda la parte central del saliente situado entre Es Codolar Imperial, al S., y s'Olla, al N., se halla formado por calizas liásicas, al igual que la pequeña y próxima isla

de Ses Bledes. La Cova des Borri se encuentra precisamente situada al frente de la mencionada isla y a una altura de 32 m. sobre el nivel del mar. La caverna se halla asentada sobre una estructura anticlinal que se hunde hacia el NW., y desarrollada de tal manera que su boca se abre descentrada con respecto al plano axial (en la abertura, las calizas liásicas buzan 25-30° SW.); la parte profunda aparece, por el contrario, más o menos simétricamente desarrollada a ambos lados del mismo.

Toda la zona correspondiente a la charnela aparece extraordinariamente triturada, lo cual ha facilitado una intensa decalcificación (es probable que haya colaborado en ella el mecanismo físico-químico del efecto salino)^{12 13}. La abrasión marina sobre esta lona, en la base del acantilado, ha dado lugar a unas gigantescas balmas con el piso ocupado por grandes bloques. Toda la morfología de este tramo de costa viene relacionada con la estructura: el eje del pequeño golfo, así como el canal entre la isla de Ses Bledes y el cabo existente al S., vienen alineados con las balmas de la base del acantilado en que se abre la caverna.

b) **Espeleografía y espeleomorfología** (Fig. 3).—El pórtico de entrada, orientado al SE., mide 17 m. de ancho por 3 m. de altura. Atravesado el mismo, se penetra en una amplia sala de 35 m. de longitud (SE.-NW.) por 29 m. de anchura máxima. La bóveda es paraboloides, con algunas muestras de decalcificación y corrosión, y un proceso reconstructivo incipiente, a base de cortas estalactitas achaparradas y algunos grupos de isotubulares. Cuando los aportes quimiolitogénicos desembocan en los diedros formados por la intersección de los planos de estratificación y los planos de diaclase (fenómeno visible en el extremo NE. de la oquedad), no siguen el camino de mayor pendiente (planos de diaclasa), sino, en contra de lo que parece lógico, el de menor pendiente (planos de estratificación).

El piso, en suave pendiente, presenta una distribución asimétrica de los sedimentos; la mitad SW. aparece ocupada por materiales clásticos de considerables magnitudes, mientras que

COVA DES BORRI

(ISLA DE CABRERA, BALEARES)

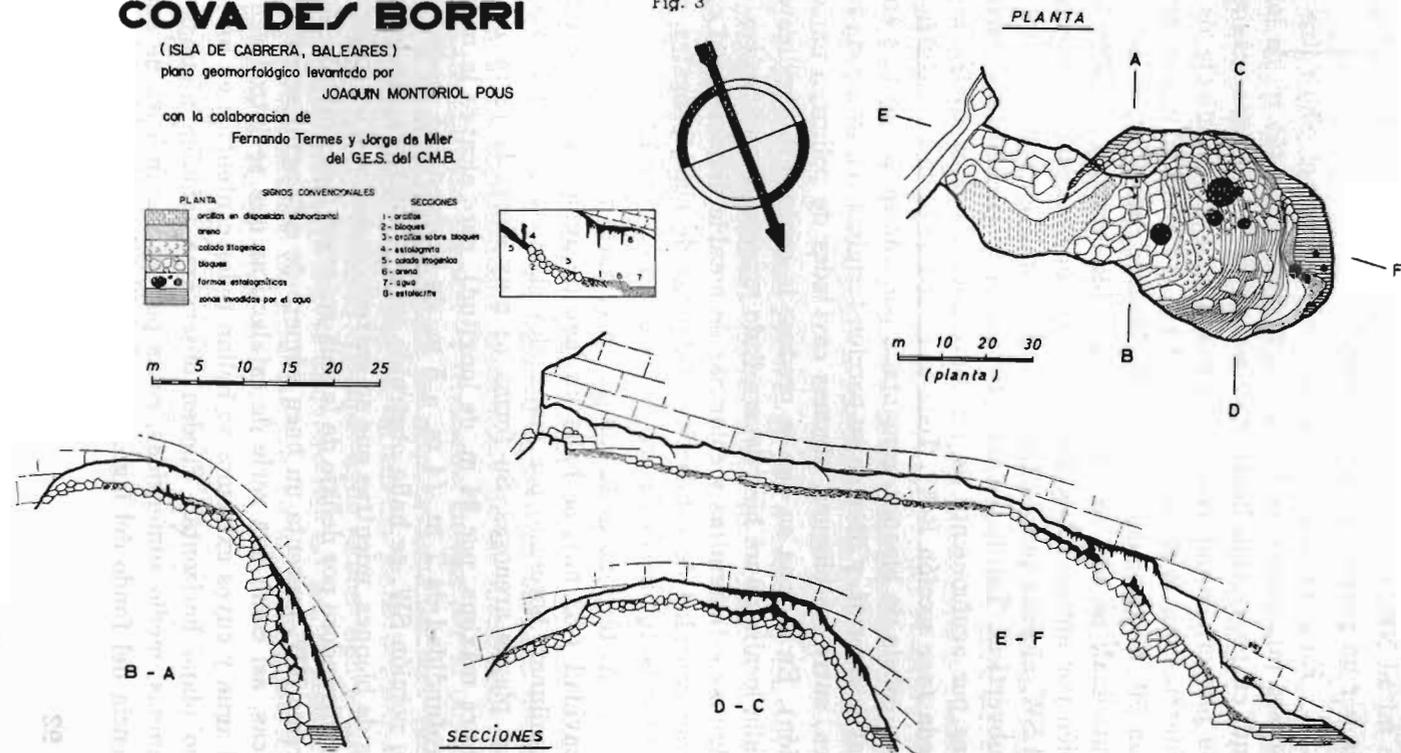
plano geomorfológico levantado por

JOAQUIN MONTORIOL POUS

con la colaboración de

Fernando Termes y Jorge de Mier
del G.E.S. del C.M.B.

Fig. 3



la mitad NE., casi completamente horizontal, se halla constituida por un potente estrato de arcillas.

En el extremo de la cavidad descrita, el piso sufre una brusca inflexión y se inicia una fuerte rampa (55 m. de longitud, en proyección horizontal, por 40 m. de anchura máxima). Su primera mitad (hasta -14 m.) ofrece una pendiente de 20° mientras que la porción terminal (de -14 m. a -32 m.) se hunde con 50° de pendiente media. Hallándose estructurada sobre el anticlinal, no sólo se hunde en sentido longitudinal, sino también por ambos lados. El flanco NE. lo hace suavemente, pero el SW. alcanza pendientes de 65°, llegando en algunos puntos a subvertical. Tal disposición provoca la formación de obturaciones por acuñaamiento de los materiales clásticos contra la bóveda (ver sección B-A). Toda la rampa se halla constituida por una colada de bloques, cementada por coladas litogénicas en su parte superior, y libre en su porción terminal (en esta zona existen, entre los bloques, algunas cavidades de peligrosa exploración). En la zona en que se produce la ruptura de pendiente se halla localizado un bien desarrollado proceso reconstructivo, con algunas estalagmitas y columnas de notable diámetro, así como gran cantidad de estalactitas (algunas de ellas, robustas, presentan isotubulares desarrolladas en su extremo).

Al término de la rampa, en la parte más profunda de la cavidad (-32 m.), se halla un lago de agua salobre de forma semilunar, bordeado por materiales clásticos y algunas pequeñas playas arenosas. Su forma es muy alargada (8 m. de anchura máxima, por 94 m. de longitud), pero alcanza la notable profundidad de 7 m. (4 m. a 5 m. de profundidad media). En su porción SW. se halla obstruido superficialmente por la rampa de bloques, mientras que su extremo meridional se inflexiona adentrándose por debajo de la sala superior (ver planta). El extremo NW, presenta un buen número de estalagmitas subacuáticas, así como una serie de estalactitas que se introducen en el agua y cuyos extremos se hallan todos contenidos en un mismo plano horizontal. Pueden observarse también algunas columnas, medio sumergidas, rotas por un movimiento de subsidencia del fondo del lago.

c) **Espeleogénesis.** La génesis de la cavidad hay que buscarla en la acción corrosiva y en los procesos clásticos, originados por el agua infiltrada a través de la roca preparada por las presiones tectónicas. Es posible que la acción haya venido notablemente ayudada por el efecto salino^{12 13}. El desarrollo tridimensional de la caverna queda perfectamente explicado, teniendo en cuenta la disposición tectónica sobre la que se halla estructurada.

Las formas litogénicas son posteriores a las clásticas, puesto que las recubren, siendo resultado de las lentas infiltraciones a través de las soluciones de continuidad.

Es posible que, en la actualidad, la colada presente aún un ligero movimiento de soliflucción que tienda a obstruir el lago. Este movimiento aparece patente, aunque insignificante, gracias a las columnas rotas del extremo NW.; por el contrario, es indetectable en la parte inferior de la zona central (teóricamente el punto de máximo desplazamiento) ya que los bloques aparecen sueltos.

Presentando especial interés, vamos a estudiar, con cierto detalle, tres problemas espeleogénicos que presenta la cavidad.

1.—Estalagmitas, estalactitas y columnas sumergidas.

Como es bien sabido, el mecanismo de la quimiolitogénesis exige que las concreciones axiales se forman en el aire, y, por lo tanto, la zona del lago en que se hallan las estalactitas, estalagmitas y columnas, debía hallarse en seco en la época de su formación. La insignificante subsidencia de los materiales del fondo no basta para explicar el fenómeno, siendo, por lo tanto, necesario admitir una oscilación del nivel de agua del lago (los ápices estalactíticos contenidos en un mismo plano horizontal representan un nivel estable). Como el agua salobre indica una comunicación directa (a través de microfisuras) con el Mediterráneo, las oscilaciones del nivel del lago no han podido ser independientes de las del nivel del mar.

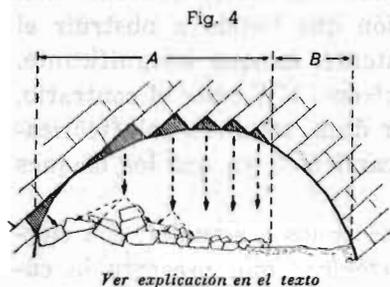
2.—Aportes litogénicos sobre la pendiente mínima.

La localización de los aportes litogénicos sobre la pendiente mínima (aquí los planos de estratificación), en vez de

sobre la pendiente máxima (aquí los planos de diaclasa), es un fenómeno que ya hemos citado en otras cavidades¹¹. Teniendo en cuenta que tenemos una nota en preparación sobre tal problema (en colaboración con Andrés Bellet), nos limitaremos a indicar que este fenómeno viene determinado por diferencias de la tensión interfacial, provocadas por exudados en las soluciones de continuidad.

3.—Distribución bloques-arcillas en la sala de entrada (Fig. 4).

La distribución asimétrica, descrita en el apartado a), no es exclusiva de la caverna que estudiamos, sino que la hemos



comprobado en otras cavidades. Tiene, además, siempre, idéntica distribución: acumulación de bloques en la porción correspondiente al sentido del buzamiento (SW. en nuestro caso concreto), y materiales de pequeño calibre (aquí arcillas) en el lado contrario.

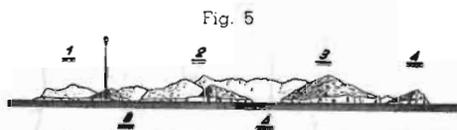
A nuestra manera de ver, tal disposición se produce mediante el siguiente mecanismo. Al tender la bóveda hacia la forma de equilibrio, quedan en falso una serie de volúmenes de roca delimitados por las intersecciones ortogonales de los planos de diaclasa y por la superficie parabólica teórica. En la figura puede verse como se distribuye la importancia relativa de tales volúmenes (zonas rayadas), en función de su localización en la bóveda y el sentido del buzamiento. Cuando la decalcificación a través de las soluciones de continuidad provoque su desprendimiento, se producirá un acúmulo de bloques en la zona A, y una carencia de los mismos en la zona B (o, cuanto menos, una carencia de bloques de gran tamaño).

La presencia del notable estrato arcilloso en el caso concreto que nos ocupa, lo creemos debido a que la decalcificación ha actuado preferentemente sobre los planos de estratificación, jugando un papel secundario los planos de diaclasa. Tal como

puede observarse en la figura, la pequeña zona B de la superficie parabólica intercepta tantos planos de estratificación como la amplia zona A; en consecuencia, el aporte arcilloso por unidad de superficie del piso será notablemente superior.

2. COVA BLAVA

a) **Situación** (Fig. 5).—El grandioso pórtico de esta caverna se abre en los ásperos acantilados que dominan, al N., la



Panorámica de la isla de Cabrera, vista desde el NNW. La flecha indica la situación de la Cova Blava. A - Entrada de Puerto Cabrera, B - Entrada de Cala Ganduf. 1 - Miranda y Cap Ventós, 2 - Bellamiranda, 3 - Es Frare, 4 - Punta Anciola

entrada de la profunda Cala Ganduf, y precisamente al lado de la Punta de Cova Blava.

El extremo N. del saliente (Cap Morobotí) se halla constituido por calizas liásicas, pero la caverna se abre en las calizas del Jurásico superior. Estas, compactas y con estratificación poco visible, se hallan afectadas por dos fallas, poco distantes y muy poco convergentes entre sí, cuyos planos guardan un cierto paralelismo con la línea de costa.

b) **Espeleografía y espeleomorfología** (Fig. 6).—La boca de la cavidad, orientada al N20W, es de notables proporciones (8 m. de alto por 37 m. de ancho), máxime si tenemos en cuenta sus magnitudes reales, considerando la parte sumergida bajo las aguas del Mediterráneo (25 m. de alto por 55 m. de ancho).

Atravesada la abertura, se penetra en una grandiosa cavidad, totalmente invadida por el agua (para su exploración es imprescindible el uso de embarcaciones). Las magnitudes reales de la oquedad, teniendo en cuenta las partes sumergidas,

COVA BLAVA

(ISLA DE CABRERA , BALEARES)

topografía JOAQUIN MONTORIOL PONS
con la colaboración de
Francisco Monmany, Jorge Escoda, Fernando Termes
y Jorge de Mier del G.E.S. del C.M.B.

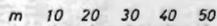
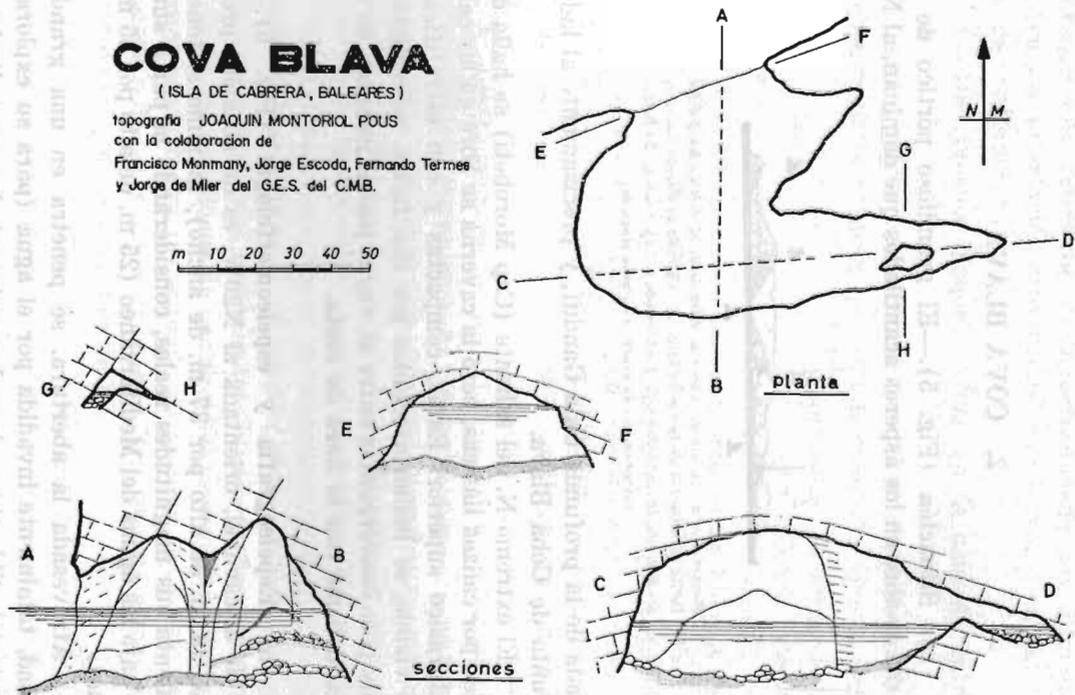


Fig. 6



son las siguientes: altura máxima de la bóveda, 42 m.; longitud según el eje perpendicular al plano de la boca, 62 m.; anchura mínima, 57 m. Apenas atravesada la boca la sala presenta, al NE., un ensanchamiento en forma de embudo, que aumenta su anchura hasta 75 m. En el fondo, hacia el ENE., existe una prolongación de 60 m. de longitud (en su entrada tiene 25 m. de ancho, estrechándose progresivamente, al propio tiempo que se abaja la bóveda, hasta hacerse impenetrable).

La profundidad del agua varía de unos puntos a otros, alcanzándose la máxima de 18 m. hacia el centro de la cavidad.

No se aprecia en toda la formación la menor muestra de proceso quimiolitogénico, ni tampoco signo alguno de pretéritas circulaciones de aguas kársticas (en el extremo oriental no se pudieron hacer observaciones detalladas, debido a lo peligrosa que resultaba la permanencia en tal lugar, a causa de la tremenda resaca producida por el oleaje en el fondo de la cavidad). En la parte próxima a la boca, el piso se halla constituido exclusivamente por arena; en las porciones interiores la arena aparece mezclada con materiales clásticos de gran tamaño, que, en algunos puntos, constituyen la casi totalidad del piso.

c) **Espeleogénesis.**—A pesar de haberse desarrollado sobre roca caliza, no se trata de ningún fenómeno kárstico, sino de una cueva de abrasión marina de magnitudes poco habituales. Su gran tamaño queda explicado por las dislocaciones paralelas a la línea de costa, que han facilitado la acción del oleaje (la forma de la caverna se adapta a tal disposición).

Los bloques que tapizan algunas porciones del piso, ponen de manifiesto algunos hundimientos quimioclásticos locales, producidos por infiltraciones a través de la plataforma superior. Tales hundimientos son de importancia muy secundaria, puesto que sólo han efectuado ligeros retoques a la primitiva morfología de la cavidad de abrasión. La falta de formas reconstructivas, es debida a la fuerte acción del oleaje sobre las superficies limitantes de la cavidad, que impide la formación de cualquier clase de depósito.

Como la acción abrasiva es incapaz de transmitirse a la profundidad de 18 m., es necesario admitir que, cuando se inició la génesis de la formación, el Mediterráneo se hallaba por debajo de su nivel actual.

d) **Sobre el color azul del agua.**—El color azul intenso del agua, que da nombre a la cueva (blava = azul), es verdaderamente sorprendente. No sólo presenta coloración azul el agua, sino cualquier cuerpo que se sumerja en ella (por ejemplo, los exploradores durante los reconocimientos submarinos efectuados) e incluso la luz que ilumina la caverna.

Este fenómeno (observable en varias cuevas marinas) queda perfectamente explicado por la gran diferencia de superficies entre la porción subaérea del plano de boca (aproximadamente, 150 metros cuadrados) y la porción submarina del mismo (aproximadamente, 690 metros cuadrados). Resultado de ello es que la luz que penetra directamente en la cavidad lo hace por una abertura que no llega al 22 por 100 de la total. Por ello juega el principal papel, en la iluminación de la oscuridad, la luz que penetra a través del agua marina, y siendo las longitudes de onda correspondientes al azul las mayormente difundidas, la caverna toma tal coloración.

3. COVA DES TEATRE

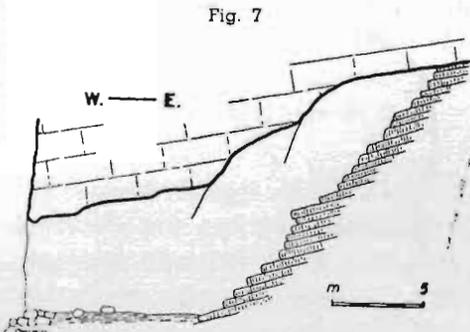
a) **Situación.**—La Cova des Teatre se halla situada, a unos 25 m. sobre el nivel del mar, en el límite de las calizas jurásicas con las eocenas. Su ancha boca, orientada a occidente, se ve perfectamente al momento de entrar en la gran rada de Puerto Cabrera.

b) **Espeleografía y espeleomorfología** (Fig. 7).—El pórtico de entrada mide 13 m. de ancho por 5 m. de alto. La cueva aparece constituída por una única sala de 22 m. de longitud, en proyección horizontal, y anchura parecida a la de la boca.

Los primeros metros son rigurosamente horizontales, apareciendo el suelo constituido por arcillas, mezcladas con muy escasos cantos angulosos.

A partir de los 9 m., el suelo se eleva en fuerte rampa (47° de pendiente) hasta alcanzar una altura de 14 m. sobre el punto de entrada. El piso de toda la rampa se halla constituido

por calizas margosas, dispuestas en estratos de muy poca potencia. La bóveda de la cavidad presenta una pendiente menor que la del suelo, por lo cual acaban formando ambos un diedro agudo (el nombre de Cova des Teatre, alude al hecho de que el fondo de la cavidad tiene la apariencia de un gradierío para espectadores).



Sección longitudinal de la Cova des Teatre

No se observa en toda la cueva el menor signo de pretéritos aportes hídricos, ni tampoco formas quimiolitogénicas o acúmulos de materiales clásticos.

c) **Espeleogénesis.**—De cuanto hemos dicho en el apartado anterior, se llega a la conclusión de que la caverna no se ha formado ni por efecto de la circulación kárstica, ni por hundimientos quimioclásticos. Su origen hay que buscarlo en el vaciado de las calizas menos duras, dispuestas en débiles estratos. Si ello hubiera ocurrido mediante un deslizamiento (buzan hacia la boca), facilitado por la decalcificación y la consiguiente acumulación arcillosa en los planos de estratificación, deberían encontrarse restos de las mismas al pie de la boca o en el mismo vestíbulo, cosa que no ocurre.

En vista de todo ello, creemos que se trata de una ocurrencia de abrasión marina, relacionada con un pretérito nivel superior del Mediterráneo.

AVENC DES FRARE

(ISLA DE CABRERA, BALEARES)

plano geomorfológico levantado por

JOAQUIN MONTORIOL POUS

con la colaboración de

Jorge de Mier y Francisco Monmany, del G.E.S. del C.M.B.

SIGNOS CONVENCIONALES

PLANTA



masonrías portales
calada litológica
arena
arrecife
bloques
formaciones estalagmíticas

SECCIONES

1 - estalactitas (en sección)
2 - formos portales (id.)
3 - estalagmitas (id.)
4 - columnas (fuera de sección)
5 - estalagmitas (fuera de sección)
6 - arena (fuera de sección)
7 - arena
8 - bloques

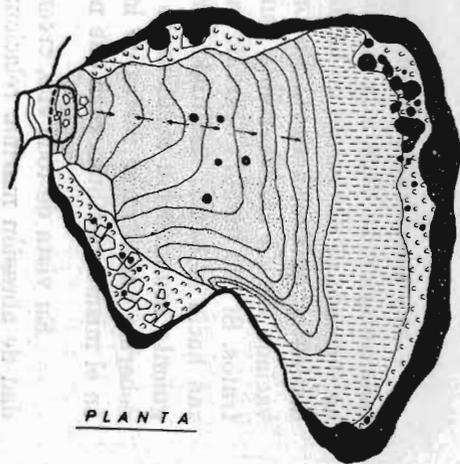
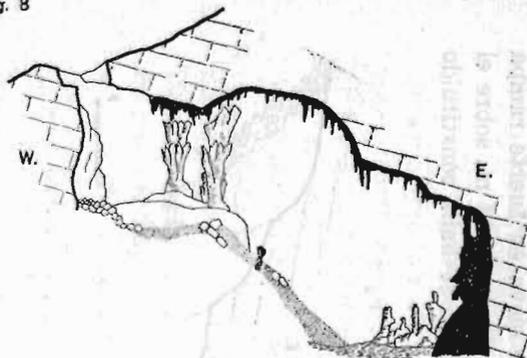


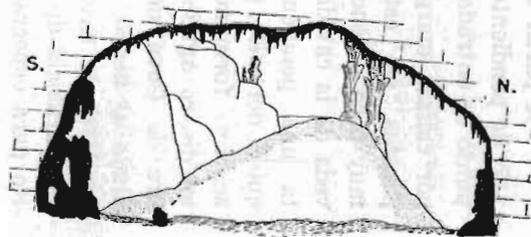
Fig. 8



SECCIONES



m 10 20 30



4. AVENC DES PRARE

a) **Situación.**—La boca de la cavidad se abre al NE. de la cumbre del cerro de Es Frare (109 m.), inmediatamente encima del punto en que se inician los acantilados y a unos 80 m. sobre el nivel del mar. Las calizas del Jurásico superior que forman (con la única excepción de la mancha de Cretácico de la porción W. del Cap Llebeig), toda la zona occidental de la isla, buzan 10-15° E. Superficialmente aparecen en forma de campo de piedras, con algunos pequeños escalones verticales (de hasta 2-3 m.) alineados según las diaclasas principales (E.-W.)

b) **Espeleografía y espeleomorfología** (Fig. 8).—El Avenc des Frare se halla constituido por una única cavidad de notables dimensiones (44 m. según la dirección E.-W., 46 m. según la dirección N.-S., por una altura máxima de 25 m.), que ha entrado en comunicación con el exterior gracias a un hundimiento de la bóveda en su extremo occidental. La abertura, que forma un pórtico de 6 m. de ancho orientado al W., desemboca en la oquedad mediante un salto vertical de 12 m. (15 m. desde el punto más elevado). Sigue una zona más o menos horizontal, y luego una rampa (40°), de desarrollo muy regular, por la que se desciende hasta una zona (7 m. por 46 m.) completamente horizontal, situada a -30 m. (puntos de mayor profundidad de la sima).

No se aprecia en toda la cavidad el menor signo de erosión; puede observarse, en cambio, una amplia y variada gama de sedimentos. Siendo su estudio de gran importancia, no sólo por lo que se refiere a la espeleogénesis del Avenc des Frare, sino para una datación general de los fenómenos de karstificación de la isla de Cabrera, vamos a describirlos detalladamente.

1) Sedimentos clásticos.

a) **Bloques.**—Constituyen la base de toda la formación, hallándose, en general, recubiertos por los otros sedimentos. Irregulares, heterométricos, sin ordenación y con signos de decalcificación.

b) **Arcillas.**—Ocupan una ancha faja en el fondo de la cavidad. Muy plásticas, las consideramos de origen autóctono (tener en cuenta que nos hallamos ante una neoformación quimioclástica⁸ de fuerte desarrollo tridimensional, y, por lo tanto, ante un fuerte proceso de decalcificación).

c) **Arenas.**—Forman la rampa que se extiende de -17 metros a -30 m., ocupando una considerable extensión de la planta de la cavidad. Son los últimos sedimentos depositados, invadiendo la oquedad por encima de los otros materiales. Se trata de arena calcárea de procedencia alóctona, con una gran cantidad de microfauna. Contiene las siguientes especies (determinación del Dr. J. F. de Villalta) :

Foraminíferos.

Elphidium crispum. Lin.

Triloculina sp.

Quinqueloculina aff. **aglutinans.** d'Orb.

Robulus sp.

Fragmentos de **Ostrácodos.**

Fragmentos de **Gasterópodos** marinos no identificables.

Fragmentos de púas de **Equínidos.**

Abundantísimos fragmentos de **Helix** sp.

La asociación faunística indica que se trata de arenas de origen dunar.

El degoteo procedente de la bóveda ha dado lugar a la formación de cráteres de degoteo² y de unas pequeñas formaciones abarrancadas que presentan el aspecto de micro-bad-lands.

2) **Sedimentos litogénicos.**

Presentarán un desarrollo extraordinario, apareciendo toda clase de formas axiales, parietales y coladas. El máximo desarrollo se localiza en las paredes N. (grandes columnas de hasta 11 m. de altura, soldadas a la pared) y en la parte más profunda de la cavidad (grueso revestimiento parietal, al que sigue un verdadero bosque de estalagmitas, de las más variadas y caprichosas formas, que llegan a sobrepasar los 4 m. de altura).

Las estalagmitas asoman, en algunos puntos, a través de la masa de sedimentos arenosos. Si se hace una cata, se descubre que una amplia colada litoquímica, con numerosas formas axiales (muchas no llegan a traspasar el estrato arenoso), recubre casi completamente los sedimentos quimioclásticos de la base. La colada presenta numerosas resquebrajaduras, e incluso algunos fenómenos de cabalgamiento¹⁰, que ponen de manifiesto un movimiento de soliflucción de los materiales clásticos subyacentes.

c) **Espeleogénesis.**—La cavidad es de génesis exclusivamente clástica (neoformación quimioclástica)⁸. El mecanismo de la decalcificación ha actuado a través de los planos de estratificación y de las diaclasas N.-S. (ensanchamientos hacia el S.), las cuales han facilitado el proceso, al constituir planos de captación, retención y conducción en profundidad, ortogonales al buzamiento. Es muy posible que, al igual que en el caso de la Cova des Borri, la disolución del carbonato cálcico haya venido facilitada por el efecto salino^{12 13}. Una vez formada la cavidad, continuó el mecanismo quimioclástico, produciéndose la clásica emigración hacia la superficie y el aumento del estrato clástico. Los últimos hundimientos pusieron la formación hipogea en comunicación con el exterior.

Siguió un amplio proceso reconstructivo que fosilizó los sedimentos clásticos, a la par que daba lugar a un extraordinario desarrollo de las formas axiales. Estas son de tres tipos: estalagmitas mixtas, estalagmitas de caudal y estalactitas climáticas^{12 14}. Ello pone de manifiesto que, durante su génesis, las causas de caudal tuvieron siempre valor positivo, fuerte (estalagmitas mixtas y de caudal) o débil (estalactitas climáticas). Por el contrario, las causas climáticas sufrieron una variación: presentándose formas compuestas a base de estalagmita de caudal sobre estalagmita mixta, es evidente que el cambio fué en el sentido de disminuir la presión parcial del anhídrido carbónico^{12 14}; ello fué probablemente debido al sucesivo ensanchamiento de la boca por los procesos clásticos, con el consiguiente aumento de la aireación.

Siguió luego la aportación alóctona de arena, a causa de haber quedado la cavidad a un nivel próximo al del mar (ver el capítulo correspondiente a la edad del karst de Cabrera). La formación hemicónica se fué expansionando por la planta, recubriendo el estrato clástico cementado por la litogénesis, e invadiendo inclusive parte de la zona ocupada por arcillas de decalcificación autóctonas.

Como fase final de la evolución hay que mencionar los movimientos de soliflucción de los materiales clásticos subyacentes. Estos movimientos son posteriores al depósito de la arena (actuales o subactuales), ya que al efectuarse el deslizamiento, han quedado masas de arena englobadas entre las cuñas litogénicas del cabalgamiento, hasta 0,5 m. más arriba de la única posible grieta de entrada.

Los cráteres de degoteo ponen de manifiesto que, en la actualidad, continúan algunas pequeñas infiltraciones. Estas dan lugar a un proceso reconstructivo incipiente (se aprecia muy bien en algunas estalactitas fracturadas, sobre cuya superficie de rotura se están desarrollando nuevas minúsculas formas axiales).

Resumiendo pues, en la evolución del Avenc des Frare se han sucedido los siguientes procesos:

1. **Proceso quimioclástico** Se origina la neoformación. Intervienen planos de estratificación y diaclasa. Posible contribución del efecto salino.

2. **Gran proceso quimiolitogénico.** a) 1.^a fase: causas de caudal, valor positivo fuerte; causas climáticas, valor positivo fuerte. b) 2.^a fase: causas de caudal, valor positivo fuerte; causas climáticas valor positivo débil (coincide con el ensanchamiento de la boca: **proceso clástico**, local sincrónico).

(2 bis - simultáneo con ambos: **depósito de arcillas autóctonas**).

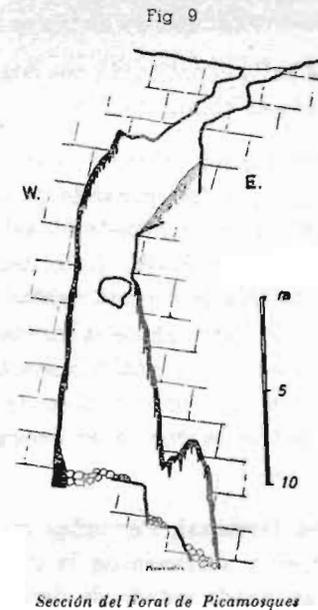
3. **Aporte de la arena** (con microfauna típicamente dunar). Alóctona. Cavidad a nivel cercano al del mar.

4. Procesos actuales o subactuales. a) **Soliflucción** del estrato quimioclástico (con los fenómenos consiguientes en el litogénico). b) **Proceso reconstructivo incipiente.**

5. FORAT DE PICAMOSQUES

a) **Situación.**—La minúscula boca de esta sima se abre, al igual que la vecina de Es Frare, de la que sólo dista unos 500 m., en las calizas del Jurásico superior, que buzan 10-15° E. Toda la zona, que forma un amplio collado entre las cumbres de Es Frare (109 m.) y Picamosques (172 m., punto culminante de la isla de Cabrera), se halla constituida por un extenso campo de piedras, entre el cual asoman islotes de roca compacta, en uno de los cuales se abre la boca de la cavidad.

b) **Espeleografía y espeleomorfología** (Fig. 9.—La abertura, que se abre en una típica concavidad desarrollada sobre la roca (“cuconas” llenas de agua del Macizo de Garraf, engendradas por el mismo mecanismo de las perforaciones cilindroides)⁹, es de exiguas dimensiones. Atravesada la misma, se penetra en una pequeña cavidad irregular, en cuyo extremo W. (a -3 m.), hay un agujero que comunica lateralmente con una oquedad de mayores proporciones.



La cavidad central de la sima se halla constituida por un pozo campaniforme, asentado sobre una diaclasa E.-W., que se hunde hasta -21 m. Al penetrar en la misma lateralmente, y tras un resalte vertical de 2 m. se alcanza una rampa de fuerte inclinación (50°) constituida por arcillas. A su término (-8,5 m), sigue un salto de poco más de 2 m. y unos bloques acuña-dos entre las paredes, después de los cuales el pozo se ensancha progresivamente hasta el fondo, ocupado por materiales clásticos de reducido tamaño. Las paredes así como la porción cenital de la oquedad campaniforme, se hallan tapiza-

das por un proceso quimiolitogénico bien desarrollado, pero con formaciones estalactíticas pequeñas.

Al E. del fondo del pozo descrito, se abre la comunicación con una pequeña cavidad lateral fusiforme, cuyo piso, a 26 m. de profundidad, y constituido por materiales clásticos, constituye el fondo del Forat de Picamosques.

Toda la cavidad se halla en un muy avanzado estado de decalcificación, de tal manera que sus paredes son fácilmente deleznable con los dedos.

A partir del momento en que se desemboca en la cavidad central, se nota la presencia de una notable cantidad de anhídrido carbónico, cantidad que aumenta en función de la profundidad, de tal manera que en el fondo de la cavidad central llegan a apagarse las lámparas de acetileno. Ello convierte su exploración en muy peligrosa (los dos exploradores que alcanzamos el fondo de la sima, con sólo una brevísima estancia en su fondo, para medir la anchura y tomar la orientación del pozo, y el ascenso de 10,5 m. de escalera "elektron", llegamos al límite de nuestras fuerzas), y no recomendable, incluso para espeleólogos entrenados.

c) **Espeleogénesis.**—La sima se halla constituida por dos cavidades independientes que han entrado en comunicación.

1.—**El estrecho conducto de entrada.** Su origen hay que buscarlo en una depresión tipo "cucona", que fué ganando profundidad por el mecanismo de las perforaciones cilindroideas⁹, hasta entrar en comunicación con la diaclasa E.-W. Entonces progresó lateralmente a través de la superficie de discontinuidad, hasta desembocar en la cavidad central. Las arcillas de la rampa pueden obedecer a un origen mixto: autóctono (detracción a través de la diaclasa) y alóctono (arcillas procedentes del campo de piedras superior, colectadas por la depresión en época de fuertes lluvias).

2.—**La cavidad central y el huso terminal.** Pequeñas cavidades inversas⁷, originadas por corrosión a través de la diaclasa E.-W. El proceso litogénico y el avanzado estado de decal-

cificación de sus paredes, hacen suponer que ésta es la parte más antigua de la cavidad.

En cuanto a la presencia del anhídrido carbónico en la atmósfera de la sima, debemos confesar que no hemos hallado ninguna explicación plausible para justificar su elevada concentración. Desde luego, parece existir una relación entre la gran decalcificación que ofrecen sus paredes y la existencia del gas; pero parece más bien que el carbónico sea la causa de la decalcificación, al comunicar mayor agresividad al agua. Por otra parte, debemos mencionar que no existen en la sima las menores trazas de materia orgánica, cuya descomposición justificaría la presencia del dióxido de carbono.

III. EDAD DEL KARST DE LA ISLA DE CABRERA

Todas las formaciones espeleológicas estudiadas, con la única excepción del Forat de Picamosques, se hallan en relación con las oscilaciones del nivel marino. Unas son típicas cavidades de abrasión, situadas actualmente al nivel del mar (Cova Blava) o a cierta altura sobre el mismo (Cova des Teatre), otra presenta sedimentos con microfauna de tipo dunar (Avenc des Frare), y, finalmente, una presenta ciertas particularidades morfológicas en relación con oscilaciones del nivel del Mediterráneo.

De todas las cavidades citadas, la situada a mayor altura es el Avenc des Frare (80 m. sobre el nivel del mar); sin embargo, la abundantísima microfauna hallada en sus depósitos arenosos (asociación de Foraminíferos, Ostrácodos, Gasterópodos marinos y Equínidos, con Gasterópodos terrestres), no deja lugar a dudas sobre el origen alóctono del depósito, proveniente de un campo de dunas. Ello evige, por lo tanto, una diferencia morfológica de la línea de costa, ya que, en la actualidad, la boca de la formación se abre en el borde de un acantilado que descende, casi vertical, hasta el agua. Por el contrario, nada indica sobre el nivel del mar en el momento de depositarse los citados sedimentos, ya que el transporte eólico puede haber salvado cualquier desnivel. Desde luego, estuvo relacionado con un nivel superior al actual, y es probable que el proceso se corresponda con el comienzo de una fase regresiva, que dejaba al descubierto im-

portantes extensiones de arenas, que eran luego transportadas por el viento.

La acción abrasiva engendradora de la Cova des Teatre aparece ligada a un nivel marino situado a unos 25 m. por encima del actual, por lo cual creemos que se corresponde con el Tirreniense I, que ha sido reconocido en varios puntos de las Islas Baleares¹⁶. Las arenas del Avenc des Frare debieron hallarse también relacionadas con este nivel.

Examinemos ahora el caso de la Cova Blava, la cavidad que aparece a menor nivel. Teniendo en cuenta que la gran oquedad se desarrolla 18 m. por debajo del nivel del mar (y posiblemente aún más, ya que la arena recubre el verdadero piso rocoso de la caverna), vemos que es imposible que la acción abrasiva se haya transmitido hasta tal profundidad. Es por ello que la génesis de la cavidad debió coincidir con un período frío (descenso glacio-eustático del nivel marino). El hecho de que el pórtico se resarrolle a 8 m. por encima del actual nivel del agua, indica que el ascenso subsiguiente a la génesis de la caverna, sólo debió elevarse unos 5 m. por encima del nivel actual. A nuestra manera de ver, su génesis debió tener lugar durante las últimas fases del Riss (parte sumergida), siendo luego retocada durante el Tirreniense II y III (elevación de la altura de la bóveda). (Ambos niveles han sido reconocidos en la vecina isla de Mallorca, a una altura de 5 a 6 m. y 2 m. respectivamente)¹⁶.

En cuanto a la Cova des Borri, el hecho de hallarse relacionada con un posible efecto salino nada indica, ya que, como hemos demostrado en otra ocasión¹², el aporte de cloruro sódico puede tener lugar a través de desniveles muy superiores al que nos ocupa. Más interesante resulta el examen de la porción terminal de la oquedad. El fondo de la caverna, a 7 m. por debajo del nivel del lago (en equilibrio con el nivel del mar), las estalagmitas sumergidas y el plano horizontal que contiene el extremo de gran número de formas axiales parcialmente sumergidas, son índice de pequeñas oscilaciones del nivel marino, con algún período de estabilidad (plano horizontal citado). Ello sería debido a los reajustes glacioeustáticos, correspondientes a los últimos episodios epiglaciales del Wurm.

APENDICE

Tal como ya hemos indicado, la nuestra ha sido la primera expedición espeleológica llevada a cabo en el archipiélago de Cabrera, y por ello, a pesar de la labor efectuada, el presente trabajo es forzosamente incompleto. Con la sola excepción de la Cova Blava (de la que ya teníaosm conocimiento antes de desembarcar en la isla), nuestras investigaciones y prospecciones se han realizado únicamente en la mitad SW. de Cabrera, siendo, por lo tanto, de desear que se lleven a cabo futuras expediciones al archipiélago. Es por ello que adjuntamos la presente nota, a fin de incluir algunos datos, facilitados por los escasos pobladores de la isla, sobre otras cavidades que no tuvimos tiempo de explorar.

1. **Clot des Guix.**—En el centro de la mitad NE. de la isla de Cabrera, rodeado por las calizas eocenas, se encuentra un manchón mioceno, constituido por margas yesíferas que, en algunos puntos, pasan a yeso puro. El Clot des Guix se abre en una de tales zonas, y, por la descripción que nos hicieron del mismo, parece que se trata de una torca de hundimiento.

2. **Cova de Cap Ventós.**—Dicha caverna se abre en la parte más elevada del promontorio de Cap Ventós. Aunque las indicaciones que nos dieron no eran lo bastante precisas para situarla con exactitud, suponemos que se abre en las calizas del Jurásico superior.

La cavidad estaría formada por una salita de regulares dimensiones, con abundantes formaciones estalactíticas y estalagmíticas, en la cual se abre una sima de profundidad desconocida.

3. **Cova-avenc de la Cunillera.**—Esta cueva-sima se encuentra en la isla Cunillera, pero ignoramos su exacta situación.

Según las informaciones que nos dieron, se trata de una cavida penetrable por mar y por tierra, que aparece constituida por una cueva marina, cuya porción terminal enlaza con una sima en fuerte rampa. Parece que el conjunto es de considerables magnitudes.

No tenemos noticias sobre los demás islotes del archipiélago, pero, por las reducidas dimensiones de todos ellos, parece poco probable que puedan albergar formaciones espeleológicas.

En cuanto a la zona por nosotros explorada de la isla de Cabrera, es muy probable que contenga otras cavidades por descubrir, ya que las prospecciones tropiezan con fuertes dificultades debido a lo accidentado del terreno.

RESUME

Au cours de la première expédition spéléologique à l'île de Cabrera (Iles Baleares) on a étudié et exploré cinq cavités: Cova des Borri, Cova Blava (d'abrasion marine à 25 m. au-dessus du niveau de la mer), Avenc des Frares et Forat de Picamosques. L'évolution morphogénétique est très compliquée. Au fond de l'Avenc des Frare on trouve du dépôts sableux, d'origine alochtone, avec une abondante microfaune qui permet de les supposer provenir d'un champ de dunes, aujourd'hui disparu.

Exception faite du Forat de Picamosques, toutes les autres cavités sont en rapport avec les oscilations glaci-eustatiques du niveau marin. La Cova des Teatre est en rapport avec le niveau tirrénien I. Le champ de dunes qui aurait alimenté les

dépôts de l'Avenc des Frare, serait aussi tirrénien I. La cova Blava aurait comencé sou évolution lors des dernières phases du Riss (partie immergée), avec quelques retouches pedant les tirrenien I et II (voûte élevée). Quant á la Cova des Borri on peut indiquer que les derniers phases de son evolution morphogénique correspondent aux derniers épisodes würmiens.

S U M M A R Y

During the first speleological expedition which has taken place in the island of Cabrera, five caverns have been explored: Cova des Borri (karstic cavern), Cova Blava (formed by marine erosion, at sea level), Cova des Teatre (marine erosion, now 25 metres above sea level), Avenc des Frase (karstic cavern) and Forat des Picamosques (karstic cavern). They all present a complicated morphogenic evolution. At the back of the Avenc de Frare are sandy sediments, of "aloctone" origin, with abundant microfauna, which suggests that they come from a region of dunes now disappeared.

With the sole exception of the Forat de Picamosques, all the speleological formations are found in association with glacio-eustacian variations of the sea level. The Cova des Teatre was associated with the level corresponding with Tirrenian I period. The duneland which furnished the sediments of the Avenc des Frare must have been associated with the same level. The Cova Blava began its evolution during the last phases of the Riss (that is its submerged part) undergoing modificacions during the Tirrenian II and III, period (the raised roof). As regards the Cova des Borri, we can only say that the last phases of its morphogenic evolution correspond with the final epiglacial changes of the Würm.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ARCHIVES DE L'ILLE.—Cabrera. Quelques données. 1229-1916. *Mono-graphies sur l'île de Cabrera*, Pub. núm. 1, 12 pp. Palma de Mallorca, 1948.
- (2) CALVAGNI, A. e PERNA, G.—Contributo a la morfologia dei prodotti argilloso-sabbiosi di riempimento delle caverne. *Rassegna Speleologica Italiana*, anno V, fasc. 3, pp. 89-101, 1 fig., 14 fots. Como, 1953.
- (3) DARDER, B.—Estratigrafía de la Sierra de Levante de Mallorca. *Trabajos del Museo Nacional de Ciencias Naturales*. Se. geol. núm. 10, 41 pp., 9 figs., 3 láms., 1 mapa. Madrid, 1915.
- (4) DARDER, B.—La tectonique de la région orientales de l'île de Majorque. *Bulletin de la Société Géologique de France*. Se. 4, T. XXV, pp. 245-278, 18 figs., 1 lám. París, 1925
- (5) GÓMEZ LLUECA, F.—Sur la géologie de Cabrera, Conejera et autres îles voisines. *Comptes rendus de la Academie des Sciences*, T. CLXXXI, pp. 1.158-1.160. París, 1920.
- (6) GÓMEZ LLUECA, F.—Contribución al conocimiento de la geología de las islas de Cabrera, Conejera y otras próximas. *Memorias de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, T. XV, pp. 85-103, 27 figs., 1 mapa. Madrid, 1929.
- (7) MAUCCI, W.—L'ipotesi dell'erosione inversa come contributo allo studio de la speleogenesi. *Bolletino della Società Adriatica di Scienze Naturali*, vol. XLVI, 60 pp., 26 figs. Trieste, 1952.
- (8) MONTORIOL POUS, J.—Los procesos clásticos hipogeos. *Rassegna Speleologica Italiana*. Anno III, fasc. 4, pp. 119-129, 7 figs., 10 fots. Como, 1951.
- (9) MONTORIOL POUS, J.—La hidrología kárstica del Plá de les Basse y sus relaciones con la de otras zonas del Macizo de Garraf (Barcelona). *Speleon*, T. V. núms 1-2, pp. 55-104, 11 figs., 2 láms. Oviedo, 1954.

- (10) MONTORIOL POUS, J. y ANDRES BELLET, O.—Estudio geoespeleológico de varias cavidades del borde oriental de la Sierra del Boix (Tarragona). *Speleon*, T. VI, núm. 4, pp. 257-277, 7 figs. Oviedo, 1955.
- (11) MONTORIOL POUS, J. y ANDRES BELLET, O.—Estudio geomorfológico de la Cova del Patracó (Esparraguera, Barcelona). *Speleon*, T. XI, números 1-2-3-4, pp. 3-12, 5 figs. Oviedo, 1960.
- (12) MONTORIOL POUS, J. y ASSENS CAPARRÓS, J.—Estudio geomorfológico e hidrogeológico del karst de la península de s'Albufereta (Fornells, Menorca). *Rassegna Speleologica Italiana*, anno IX, fasc. 1, pp. 3-48, 17 figuras, 4 fts. Como 1957.
- (13) MONTORIOL POUS, J. y ASSENS CAPARRÓS, J.—Sobre el papel desempeñado por el efecto salino en la génesis de ciertas cavidades kársticas desarrolladas en las líneas de costa. *Memorias del I Congrso Vasco-Navarro de Espeleología*. *Speleon*, T. VIII, núms. 1-2-3-4, pp. 81-88. Oviedo, 1957.
- (14) MONTORIOL POUS, J. y THOMAS CASAJUANA, J. M.^a—Sobre la abundancia relativa, en las formaciones hipogeas, de estalactitas y estalagmitas, con algunas consideraciones sobre la morfología de las mismas. *Urania. Boletín de la Sociedad Astronómica de España y América y de la Unión Nacional de Astronomía y Ciencias afines*, núm. 235, 8 pp., 3 figs. Tarragona, 1954.
- (15) NOLAN, H.—Note préliminaire sur l'île de Cabrera. *Bulletin de la Société Géologique de France*, Tercera se., T. XXV, pp. 303-305. Paris 1897.
- (16) SOLÉ SABARÍS, L.—Oscilaciones del Mediterráneo español durante el Cuaternario. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Delegación de Barcelona*, 58 pp., 1 fig. Barcelona, 1961.

Resultado de nuevas investigaciones sobre el Karst del Plá de les Basses (Macizo de Garraf, Barcelona)

POR

JOAQUIN MONTORIOL POUS y LUIS MUNTAN ENGBERG

INTRODUCCION

La zona constituida por el Plá del Campgrás, el Plá de les Basses y el Fondo de les Tarradelles es, sin duda alguna, la región del Macizo de Garraf que presenta una mayor densidad de fenómenos espeleológicos. En efecto, sobre una superficie (alargada según la dirección N45W y situada siempre sobre los 400 metros de altitud) de unos 2,5 kilómetros cuadrados se encuentran 40 simas de las más variadas profundidades. Esta notable cantidad de formas kársticas hipogeas conocidas en la actualidad es fruto de largos y continuados trabajos de prospección que hemos venido realizando en colaboración con miembros del grupo de Exploraciones Subterráneas del C. M. Barcelonés. Baste indicar que antes de las citadas investigaciones se conocían solamente 14 simas en la zona considerada.

Las campañas de prospección han sido igualmente fructíferas en las zonas colindantes; así por ejemplo, en la zona La Morella - El Rascler (que limita el Plá del Campgrás por el N.), en donde sólo se conocían 2 cavidades, llevamos descubiertas ocho nuevas formas espeleológicas (las diez simas se hallan repartidas sobre una superficie que no llega a 0,2 kilómetros cuadrados).

Antes de abordar el estudio de las nuevas zonas prospectadas, hemos creído de interés poner al día aquellas zonas que había publicado entre 1950 y 1954, el primero de los que suscriben⁶ ⁸. Revisados ya, en 1958 y 1959 respectivamente¹⁰ ¹¹, el Fondo de les Tarradelles y el Plá del Campgrás, quedará puesta al día, con el presente trabajo, toda la zona situada al S. de La Morella. (En el presente trabajo se incluyen, además del estudio de las simas recientemente descubiertas, el de dos cavidades conocidas ya a principios de siglo, cuya situación exacta se había perdido, siendo redescubiertas durante los trabajos de prospección).

Antes de terminar esta breve introducción, nos es grato dejar constancia de nuestro agradecimiento a los miembros del G. E. S. del C. M. B. don Jorge de Mier y don Eduardo Navarro, por la colaboración prestada durante algunos de los descensos efectuados.

GEOMORFOLOGIA

En nuestra primera publicación sobre el karts del Plá de les Basses describimos las dolinas de la porción central de la superficie de erosión, comparando sus características morfológicas con las de las formas del vecino Plá del Campgrás. Ahora, al extender las prospecciones sistemáticas a las regiones orientales del Plá (que, con la excepción del Avenc de l'Agulla, carecen de formaciones espeleológicas) se han descubierto dos nuevas grandes dolinas, cuyas características pasamos a describir seguidamente.

Dolina de l'Infern

Gran dolina, comparable por sus magnitudes a la de La Bassa, de la cual dista 450 m. al ESE. Se halla asentada sobre un ancho collado que separa el verdadero Plá de una pequeña elevación (407 m.) que forma una avanzada del mismo entre el Clot de l'Infern y el Fondo de la Canal Negre.

Es una dolina grande ($Dm = 135$), aunque sus magnitudes exactas son difíciles de determinar debido a las características de la topografía circundante (para la depresión claramente visible, $Dm = 87$). Dm sigue la dirección N20W. $Dm \approx dm$ (aunque dm es indeterminable con precisión, ya que, según E2ON, se pasa insensiblemente de la concavidad doliniforme a las suaves pendientes del amplio collado, por lo cual la podemos considerar de tipo elipsoidal. Aproximadamente, $h = 3$. Pendiente muy suave ($i (Dm)$ e $i (dm)$ son indeterminables)¹⁴.

Los bordes de la formación se hallan ocupados por abundante y variada vegetación xerofítica, mientras que la terra rossa que ocupa el fondo de la dolina se halla exclusivamente colonizada por una espesa formación de "carsos".

Se trata de una dolina normal de erosión superficial.

Dolina superior

Situada en el lapiaz NE. del Plá, cuya parte inferior comienza por ser del tipo campo de piedras, para evolucionar, en su parte superior, hacia lapiaz ruiniforme (pequeño).

Se trata de una dolina mediana: $Dm (N45W) = 74$, $dm (N45E) = 55$, por lo cual pertenece al tipo elipsoidal ($Dm < 2dm$). $h = 4$. $i = 20^\circ$. Fondo plano ocupado por terra rossa y pequeños cantos angulosos.

Dentro de la dolina descrita se halla encajada otra de pequeño tamaño, de tiporcular ($Dm = dm = 4$). $h = 0,6$ Su situación es excéntrica: sus bordes distan 50 m. del extremo N45W de la mayor, y 20 m. del extremo S45E de la misma.

El conjunto se halla formado por una dolina normal de erosión superficial en la que se ha encajado recientemente otra dolina de reducidas magnitudes.

ESPELEOGRAFIA, ESPELEOMORFOLOGIA Y ESPELEOGENESIS

A - ZONA NE.

1.—Avenc de l'Agulla (-4 m.) (B-01.01.102) (*).

Minúscula cavidad situada en el borde de la superficie de erosión, encima de la profunda Vall de Joan. La sima, que se halla estructurada sobre una diaclasa N45W, aparece constituida por un pozillo al que sigue una corta rampa (con materiales clásticos de reducido tamaño) y una salita con un proceso quimiolitogénico bastante desarrollado.

A pesar de sus muy reducidas dimensiones, la sima se ha formado por coalescencia lateral de dos pequeñas cavidades fusiformes.

2.—Avenc de la Sibinota (-122 m.) (B-01.01.04) (Fig. 1).

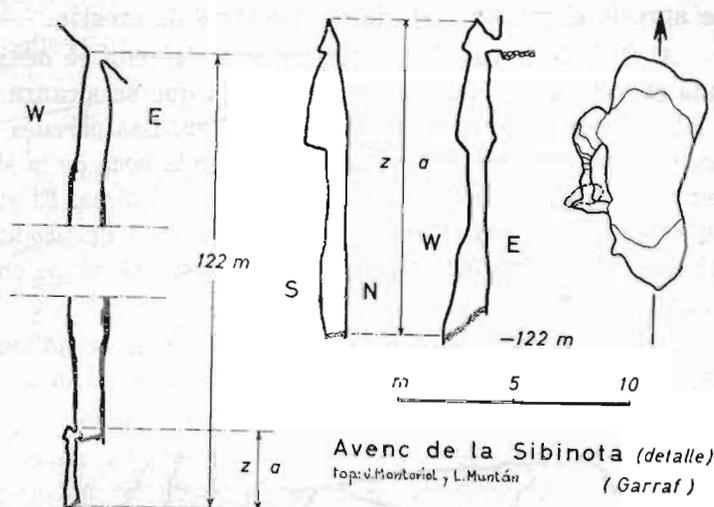
El Avenc de la Sibinota fué estudiado en nuestra publicación sobre el karst del Plá de les Basses⁸. No obstante, un descubrimiento que hemos efectuado recientemente hace necesaria la presente nota.

Tal como ya indicamos, se trata de una cavidad inversa, constituida por un solo huso de extraordinarias mangitudes (eje. 109 m.). Reproducimos nuestra descripción de la parte terminal⁸: "El fondo se halla ocupado por un considerable espesor de murcielaguina mezclada con materiales brechoides. Hacia el W. se abre una pequeña cueva en pendiente, cuyo paso se halla ocupado por bloques sueltos, por la que se desciende hasta el fondo del abismo, cuya profundidad de -114 m. lo coloca en el sexto lugar entre las grandes simas del macizo".

Recientemente se ha producido un movimiento de subsidencia de los materiales que rellenan el extremo inferior de la cavidad fusiforme el cual ha tenido las siguientes consecuencias: a) Ha quedado al descubierto una nueva abertura, en la pared W. y al S. de la que ya existía, que enlaza con la pequeña cueva inferior; b) Por la pequeña galería puesta al descubierto

(*) Se sigue la numeración propuesta por Termes (15).

se alcanza un pozo completamente vertical (boca a -110 m.) de 12 m. de profundidad, cuyo fondo, a -122 m., constituye el nuevo terminal de la Sibinota. Este pozo, que no ofrece otra morfología que la de erosión, aparece formado por la superposición de tres pequeñas cavidades fusiformes. Las dos superiores son



verdaderos microhusos (ejes de 1,5 m. y 4,5 m.), la tercera es de mayores magnitudes, aun cuando sólo aparece visible la parte superior del huso (7,5 m.) a causa de hallarse el fondo completamente relleno por sedimentos arcillosos.

Todas las grandes simas del Macizo de Garraf presentan pequeños husos parásitos flanqueando a las grandes oquedades fusiformes que constituyen la línea principal de la cavidad. El Avenc de la Sibinota era la única excepción; habiéndolo dejado de ser con el descubrimiento del nuevo pocillo. El descubrimiento es además importante por cuanto ha permitido comprobar un movimiento subsidente por observación directa.

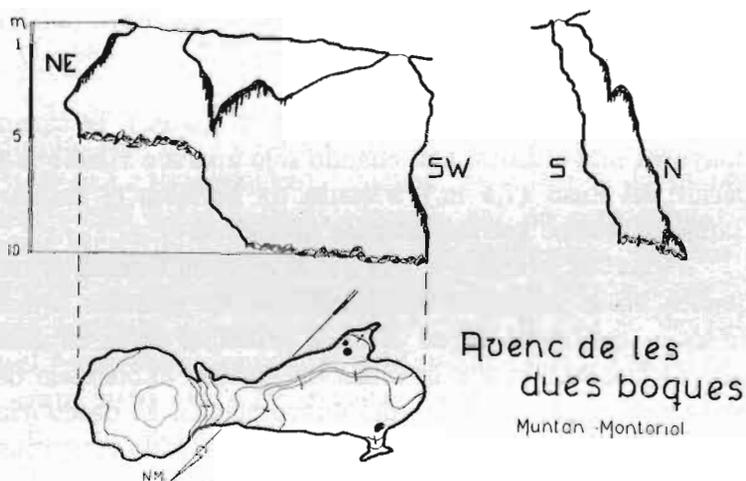
3.—Avenc de les dues Boques (-10 m.) (B-01.01.103) (Fig. 2).

Las dos bocas, alineadas siguiendo la dirección NE.-SW., se abren 100 m. al NNW. del Avenc de la Sibinota.

La boca más septentrional, de 2,5 m. según la dirección en que se hallan las dos aberturas, desemboca en una sala circular de 5 m. de diámetro, cuyo fondo se halla a -5 m. El piso se presenta ocupado por gran abundancia de materiales clásticos, mientras que las paredes abovedadas se hallan recubiertas por un bien desarrollado proceso reconstructivo. En toda la oquedad no se aprecia el menor vestigio de muestras de erosión.

Al SW. de la cavidad anteriormente descrita se desarrolla una rampa, de 60° de inclinación, por la que se alcanza una sala lateral, cuya planta mide 9 m. por 3,5 m. Las paredes y el techo, en cuyo extremo SW. se abre la segunda boca de la sima, presentan una gran abundancia de formas litogénicas. El suelo, a -10 m., se halla constituido por gran cantidad de productos clásticos. Al igual que en la oquedad septentrional, no se observan signos de erosión.

Las dos cavidades que constituyen la sima se hallan estructuradas sobre una diaclasa N45E; el plano de diaclasa no es



vertical, sino que buza 65° al N., lo cual imprime a la formación un aspecto muy característico. Su origen es exclusivamente quimioclástico, debido a los fenómenos de decalcificación producidos por las lentas infiltraciones a través de la diaclasa. El

proceso reconstructivo es producto, en general, de los aportes a través de los planos de estratificación, según pone de manifiesto su asimétrica distribución, con preferente localización en las paredes que primero interceptan el buzamiento de los estratos.

B - EXTREMO ORIENTAL

4.—Pou Rodó (-3 m.) (B-01.01.104).

Esta minúscula cavidad, formada por un pozo cilíndrico regular que alcanza -3 m., ofrece un particular interés por cuanto no es una sima de lapiaz, lo cual la diferencia fundamentalmente de todas las demás formaciones de exiguas magnitudes que se desarrollan en la zona Plá del Campgrás - Plá de les Basses.

En rigor, no se trata de una verdadera sima, sino de una perforación cilíndroidea^s que ha alcanzado inusitadas magnitudes. Precisamente su excepcional profundidad (como perforación cilindroidea) pone el problema de cómo funcionó el renovamiento hídrico capaz de evacuar el bicarbonato cálcico. Un detenido examen pone de manifiesto que, unos centímetros por debajo de la que habíamos considerado profundidad límite para las perforaciones cilíndroideas de la zona^s, el pocillo intercepta unas pequeñas soluciones de continuidad escalonadas, que han permitido crecer la perforación en función de sucesivos niveles de evacuación superior. Es la única cavidad que hemos hallado hasta el presente engendrada por tan curioso mecanismo.

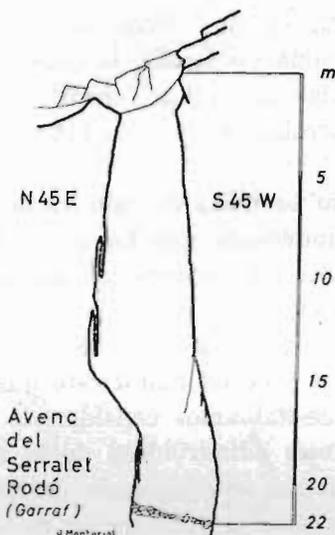
C - GRAN LAPIAZ SW.

5.—Avenc del Serralet Rodó (-22 m.) (B-0-1-11) (Fig. 3).

Es la sima más oriental del grupo de cavidades del lapiaz SW., hallándose situada en un punto en donde el lenar presenta un notable desarrollo.

El pozo está constituido por una cavidad fusiforme asentada sobre diaclasa N45E, la cual, en su parte inferior, se expansiona al SW. La boca mide 2,5 m. de diámetro, y a partir de ella la oquedad se ensancha progresivamente hasta -14 m., en donde alcanza 5 m. de diámetro máximo. La profundidad total de la sima, medida desde el labio superior de la boca, es de -22 m.

En la parte inferior, en ambos extremos de la diaclasa, puede observarse un proceso litogénico incipiente, representado por escasas estalactitas de exiguas magnitudes y algunas pobres costras parietales.



A lo largo del huso aparecen, con notable vigor, muestras de erosión y de corrosión. Esta morfología glyptogénica, representada en general por unos marcados acanalamientos, adquiere un máximo desarrollo en las paredes NE. de la cavidad, en donde pueden observarse unas fantásticas láminas de roca colgantes, aisladas de la pared y sostenidas sólo por delgados pedúnculos.

El Avenc del Serralet Rodó es una cavidad inversa sencilla que se halla en una fase primitiva de su evolución morfológica.

6.—**Avenc dels Carsos** (-4 m.) (B-01.01.104).

Cavidad formada por un único pozo de -4 m. La boca, orientada según la dirección NNE.-SSW., mide 3 m. de longitud por 1,2 m. de anchura máxima, presentando en su extremo NNE. una serie de bloque en precario equilibrio.

Esta pequeña sima de lapiaz ofrece interés por los bloques acuñados en el extremo septentrional de la abertura, que representan los restos de la coalescencia de dos fisuras paralelas del lapiaz (caso de no abortar el proceso, el ensanchamiento producido por la corrosión provoca el hundimiento de los bloques).

7.—**Avenc dels Garrigs** (-5 m.) (B-01.01.105).

8.—**Avenc Petit** (-4 m.) (B-01.01.106).

9.—**Avenc de Cucona la Sibina** (-4 m.) (B-01.01.107).

Pequeñas cavidades, difíciles de localizar a causa de lo reducido de sus bocas, situadas entre el Avenc del Serralet Rodó y el Avenc de Vallbona.

Se trata de simas de lapiaz, constituídas por simples fisuras, que no ofrecen ningún interés particular.

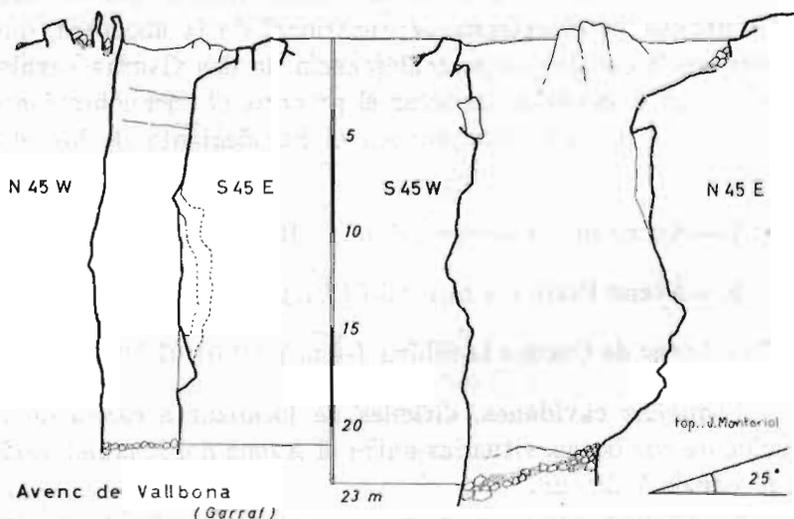
10.—**Avenc de Vallbona** (-23 m.) (B-01.01.71) (Fig. 4).

Situado, a 395 m. sobre el nivel del mar, en el límite SW. de la superficie de erosión, casi al mismo borde de la ruptura de pendiente sobre el Fondo de Vallbona.

La cavidad presenta una gran boca, de 15 m. de longitud por 6 m. de anchura, orientada según la dirección N45E. Toda la oquedad se halla estructurada sobre una diaclasa de igual orientación. Las calizas aptienses buzan 25° al S45W, imprimiendo una marcada asimetría morfológica entre los dos extremos de la diaclasa.

La sima consta de un pozo único, que alcanza la profundidad de -23 m. A partir de 3- m. sus dimensiones oscilan alrededor de 9 m. por 4 m.

No aparece la menor muestra de morfología litogénica, pudiéndose observar, por el contrario, un enorme desarrollo de las formas producidas por la erosión y la corrosión, a las que se han superpuesto una serie de procesos graviclásticos, al quedar en falso numerosas láminas de roca. El conjunto de los citados mecanismos ha imprimido a las paredes del pozo un carac-



ter atormentado, con numerosos entrantes y salientes, acanalamientos con cuchillares intermedios y masas rocosas colgantes.

Se trata de una típica sima de lapiaz formada a expensas de numerosos pequeños puntos de infiltración. Las sucesivas coalescencias laterales y anastomosis longitudinales de las cavidades embrionarias, con los consiguientes hundimientos, han engendrado la gran cavidad única actual.

Toda la región del Plá de les Basses, y del vecino Plá del Campgrás, abunda en tal tipo de formaciones, pero la casi totalidad de ellas es de muy exiguas magnitudes (formadas por una única cavidad embrionaria); únicamente dos alcanzan un apreciable desarrollo tridimensional: el Avenc de les Nou Boques^s y la sima que estudiamos. Aunque el primero de ellos presenta una mayor profundidad (-42 m.), el Avenc de Vallbona ofrece un mayor interés ya que el proceso morfogénico aparece reflejado con un vigor extraordinario.

EDAD DE LAS SIMAS ESTUDIADAS

Con la única excepción del Avenc de la Sibinota cuya génesis, tal como ya indicamos en nuestra primera publicación sobre el Plá de les Basses⁸, hay que colocarla en el ciclo kárstico inmediatamente post-Pontiense, las cavidades que se estudian en el presente trabajo se hallan en íntima relación con la morfología kárstica epigea actual, perteneciendo por lo tanto todas ellas al tercer ciclo de karstificación del Macizo de Garraf.

N O T A

Durante los trabajos de prospección se han descubierto una serie de cavidades en una zona intermedia entre el Plá de les Basses y el Plá del Campgrás (situadas algunas de ellas en las proximidades del Avenc de l'Arboç). No existiendo ningún criterio para colocarlas en una de las dos zonas revisadas de la superficie de erosión, hemos creído lo más acertado dejarlas en archivo, para incluirlas en un futuro trabajo sobre el Fondo de Vallbona (en cuya cabecera se hallan) y zonas colindantes.

A P E N D I C E

Poco después de haberse publicado la revisión del Campo de dolinas del Plá del Campgrás¹¹ se descubrió en él una nueva e importante sima: el Avenc del slambrics. Hallándose tal zona colindante con el Plá de les Basses, hemos creído de interés incluir en el presente trabajo el estudio de la mencionada sima, con lo cual quedará puesta al día toda la región constituida por la amplia superficie de erosión que se extiende al S. del Macizo de la Morella.

11.—Avenc dels Llambrics (-87 m.) (B-01.01.108) (Figura 5).

a) **Situación.**—El Avenc dels Llambrics se halla en el extremo NW. del campo de dolinas, siendo la cavidad del Plá del

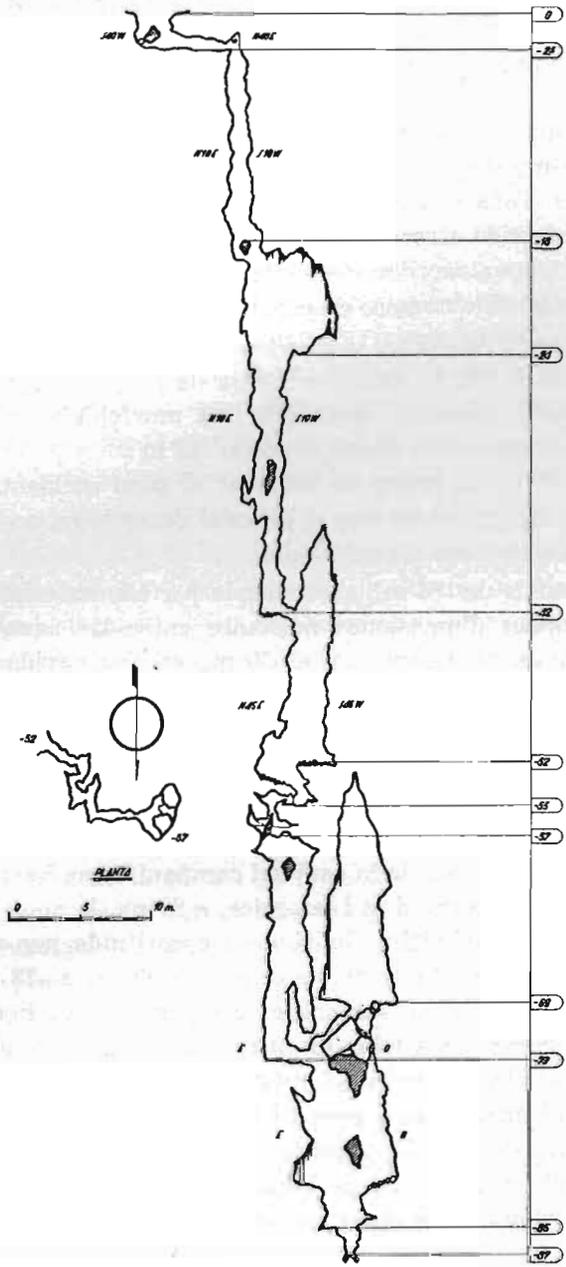
Campgrás situada a mayor altitud (530 m.). Su boca se abre en una pequeña depresión situada al W. de la gran dolina del Campgrás y a unos 100 m. al N. del Avenc Asensio¹¹.

b) **Espeleografía y Espeleomorfología.**—La boca de la sima se halla constituida por una grieta de 2,5 m. de longitud por 2 m. de profundidad, orientada N40E (sigue una diaclasa). En el fondo de la angosta fisura, hacia el NE., se abre una estrecha y baja galería que, a los 4 m. de recorrido, desemboca en un pozo. En realidad toda esta primera porción de la cavidad es producto de un agotador trabajo de ensanchamiento y desobstrucción siguiendo una primitiva microfisura. La especial morfología de la zona hizo sospechar la existencia de una cavidad inversa que aún no había desembocado al exterior. Se trata, por lo tanto, de un caso semejante al del Avenc Asensio (-84 m.)¹¹, lo cual prueba lo fructíferos que pueden resultar los trabajos de ensanchamiento realizados en aquellos puntos de drenaje puestos de manifiesto mediante estudios geomorfológicos.

Desde el inicio del pozo hasta la profundidad de -42 m. la morfología de la sima es uniforme. La oquedad aparece como una estrecha grieta (se puede descender en oposición sin emplear material alguno), alargada según la dirección N10E. Las paredes son sumamente irregulares, presentando numerosos entrantes y salientes, aristas cortantes y minúsculos costillares: la morfología de corrosión aparece con un desarrollo extraordinario y, salvo el tramo comprendido entre -16 m y -24 m. que ofrece un considerable proceso quimiolitogénico, es la única observable.

Topográficamente se puede dividir este tramo en tres secciones diferentes: la superior de -2,5 m. a -17 m.) y la inferior (de -24 m. a -42 m.) en las cuales la longitud de la grieta no sobrepasa en general 1,5 m., y la intermedia (de -17 m. a -24 m.) en que llega a alcanzar 6 m.

A -42 m. se desemboca lateralmente en un nuevo pozo, orientado sobre una diaclasa N45E, que desciende verticalmente hasta -52 m. Se trata de una cavidad fusiforme de 16 m. de desarrollo vertical (la bóveda se halla 6 m. por encima del punto de



entrada). Las paredes presentan únicamente morfología de corrosión y el piso se halla ocupado por materiales clásticos de pequeño tamaño. Aunque en fase bastante primitiva, esta porción de la sima aparece mayormente evolucionada que la zona superior.

A partir de la cavidad descrita se inicia una estrecha galería de complicado trazado que, a -57 m., desemboca en un nuevo pozo. Toda ella presenta una acusada morfología de erosión. Su recorrido ofrece dificultades y, en el punto -55 m., existe una gatera extraordinariamente difícil que sólo han logrado forzar un reducido número de espeleólogos.

A partir de -57 m. la cavidad se halla estructurada sobre una diaclasa E.-W. El pozo, en forma de grieta alargada según la mencionada dirección, presenta una morfología en todo semejante a la que reina hasta el punto -42 m .

A -67 m. la grieta se bifurca: el pozo occidental muere ciego a -71 m., mientras que el oriental desemboca, a -73 m., en un complejo sistema de cavidades.

A partir de -73 m., ascendiendo por los materiales clásticos de grandes dimensiones acuñados entre las paredes y un puente rocoso, se desemboca, a -69 m., en una cavidad campaniforme. Su altura es de 16 m. y, a partir del vértice superior, se va desarrollando paulatinamente hasta alcanzar 5 m. en su base. Con la única excepción de algunas formas estalactíticas desarrolladas en el extremo oriental de la cavidad, esta presenta únicamente una marcada morfología de erosión y corrosión.

Desde el fondo de la cavidad campaniforme hasta el punto terminal del Avenc dels Llambrics, a 87 m., la sima presenta una morfología primitiva, hallándose constituida por una grieta orientada E.-W. Su parte superior (de -69 m. a -73 m.) aparece constituida por los materiales clásticos que ya hemos citado, cuya base se apoya sobre un ancho puente de roca in situ que divide la cavidad. Debajo del mismo la grieta se alarga sensiblemente, alcanzándose a poca distancia un nuevo puente rocoso (-78 m.). Debajo del mismo, a -82 m., la cavidad presenta un desarrollo longitudinal de 7 m., que es el mayor de la sima. Luego sus magnitudes decrecen bruscamente: a -84 m., 2,5 m.;

a -85 m., 1,2 m.; en el punto final (-87 m.) 0,5 m. Toda esta zona terminal presenta una morfología primitiva: grieta estrecha y alargada, paredes irregulares con entrantes y salientes cortantes (en el extremo, a -81 m., y en una minúscula oquedad, aparecen algunas pequeñas formaciones estalactíticas).

c) **Espeleogénesis y edad.**—Como ya hemos indicado en el apartado anterior, se trata de una cavidad inversa⁵ que aún no había desembocado a la superficie. La sima presenta casi exclusivamente la morfología de erosión-corrosión; la quimiolitogénesis es casi inexistente y las formas clásticas se hallan muy poco localizadas. Además, las últimas presentan un marcado carácter graviclástico^{7 9}, lo cual es un buen índice morfogerontológico¹⁰. Se trata por lo tanto de una cavidad morfológicamente joven (cosa que viene corroborada por la abundancia de puentes de roca in situ —rayados en el plano de la cavidad).

Sin embargo, no toda la sima se halla en igual fase evolutiva. Si atendemos a la descripción espeleomorfológica hecha en el apartado anterior, veremos que la misma consta de dos porciones perfectamente diferenciadas (dichas zonas se encuentran en discontinuidad topográfica): 1) Zona superior hasta -42 m. + zona intermedia oriental entre -57 m y -73 m. + zona terminal de -69 m. a -87 m.; 2) Zona intermedia comprendida entre -36 m. y -52 m. + zona intermedia occidental comprendida entre -53 m. y -69 m. (las galerías comprendidas entre -52 metros y -57 m. constituyen una zona de enlace).

Los pozos de la zona 1 se encuentran en una fase muy primitiva, tanto que, a semejanza de algunos del vecino Avenc Asensio¹¹, casi no les cuadra el nombre de pozos: se pueden considerar como verdaderos diaclasas de semitectonización¹² al límite de la penetrabilidad (son tan estrechas que no se precisa material alguno para el descenso, pudiendo hacerse fácilmente por oposición; en ciertos tramos lo difícil es poder bajar).

Los pozos de la zona 2 se hallan en un estadio algo más avanzado y han comenzado su evolución hacia pozos de semitectonización¹². Su desarrollo fusiforme es aún bastante embrionario: según la sección del plano aparece bastante claro, pero

la sección ortogonal es muy poco significativa, de tal manera que en conjunto conservan aún cierto carácter de grieta.

La zona superior hasta -42 m. se halla en relación con el campo de dolinas actual, siendo la parte más moderna de la sima. Las cavidades más o menos fusiformes, algo más evolucionadas, estuvieron relacionadas con pretéritas dolinas del ciclo kárstico intermedio^s. Probablemente corresponden a las post-trimerías del ciclo y quedaron morfológicamente abortadas por el dismantelamiento de las formas kársticas epígeas que las alimentaban.

En cuanto a las porciones intermedia oriental y terminal, si bien presentan las mismas características morfológicas que la zona superior, creemos que su edad se corresponde con la de las cavidades algo fusiformes. En efecto, cada una de estas zonas se halla en íntima relación con el huso superior a la misma. Es probable que el extremo inferior de los husos viniera determinado por variables de tipo litológico. Las aguas provenientes de las cavidades fusiformes, después de atravesar difícilmente las zonas desfavorables, continuaban su acción en la región subyacente; sin embargo, su poder agresivo se hallaba notablemente atenuado, por lo cual las cavidades que engendraron evolucionaron más lentamente. Al desaparecer las formas epígeas colectoras, su evolución cesó conjuntamente con la de las cavidades superiores quedando, por lo tanto, abortadas en una fase morfológica inferior.

Debido al mecanismo descrito aparecen en la sima con características morfológicas semejantes oquedades que pertenecen al ciclo kárstico intermedio y oquedades que pertenecen al ciclo kárstico cuaternario.

RESUME

Ce travail est une mise á jour de la spéléogéologie de Pla de les Basses (Garraf-Barcelona). On y étudie 10 cavités développés sur la pénéplaine l' Avenc de la Sibinota, où on a trouvé

un nouveau puits qui arrive á une profondeur totale de -122 metres.

Toutes les nouvelles cavités ont une morphologie jeune et sont en rapport avec la morphologie karstique actuelle; on les place pour ce motif dans le troisième cycle de karstification.

On étudié enfin l'Aven des Llambries, importante cavité, découverte au Pla de Campgrás, de -87 m. de profondeur. Il s'agit d'un aven complexe qui a des trous appartenant au deuxième et au troisième cycles de karstification. Grâce á un curieux mecanisme spéléogénétique on y trouve des cavités appartenants á différents cycles karstiques, ayant le même degré de maturité morphologique.

S U M M A R Y

Following on the reexamination of the zone of the Ma-cizo del Garraf situated to the S. of La Morella we proceed to the exploration of the Plá de les Basses. Ten caves formed on the surface of erosion are being studied, and the Avenc de la Sibinota which, with the discovery of a new shaft, reaches a depth of -122 metres, is being reexamined.

All the caves present a young morphology and are found in close association with the present epigene Karstic morphology, for which reason they are classed in the third cycle of karstification of the massif.

As an appendix, we are studying the Avenc des Llambries, an important cave discovered in the Plá del Campgrás, which reaches a depth of -87 metres. It is a complicated cavern with cavities belonging to the second and third cycles of karstification. Due to a curious speleological formation certain cavities appear which, although belonging to different karstic cycles, show the same degree of morphological maturity.

BIBLIOGRAFIA

- (1) AMAT I CARRERAS, R.—Sota el Massís de Garraf, campanya de 1923. *Butll. C. E. C.*, núm. 351, 28 pp., 7 figs., 4 láms, Barcelona 1924.
- (2) AMAT I CARRERAS, R.—Sota el Massís de Garraf, campanya de 1924. *Butll. C. E. C.*, núms. 363-364, 35 pp., 9 figs., 8 láms, Barcelona, 1925.
- (3) FONT I SAGUE, N.—Excursió espeleològica a la baronía d'Aram-prunyá. *Butll. C. E. C.*, núm. 9 año IX, núms. 5-8. Barcelona, 1899.
- (4) LLOPIS LLADÓ, N.—Contribución al conocimiento de la morfoestructura de los Catalánides. *Pub. C. S. I. C.*, 372 pp., 40 figs., 32 láms, Barcelona, 1947.
- (5) MAUCCI, W.—L'ipotesi dell'erosione inversa come contributo allo studio della speleogenesi. *Boll. della Società Adriatica di Scienze naturali*, vol. XLVI, 69 págs., 26 figs. Trieste, 1952.
- (6) MONTORIOL POUS, J.—El campo de dolinas del Plá del Campgrás (Macizo de Garraf). *Speleon*, T. I, núm. 2, pp. 23-39, 5 figs. Oviedo, 1950.
- (7) MONTORIOL POUS, J.—Los procesos clásticos hipogeos. *Rassegna Speleologica Italiana*, anno III, núm. 4, pp. 119-129. C 7 figs., 10 fotos. Como 1951.
- (8) MONTORIOL POUS, J.—La hidrología kárstica del Plá de les Basses y sus relaciones con la de otras zonas del Macizo de Garraf. *Speleon*, T. V, número 1-2, pp. 55-104, 11 figs., 2 láms. Oviedo 1954.
- (9) MONTORIOL POUS, J.—Nuevas observaciones sobre los procesos clásticos hipogeos. *Rassegna Speleologica Italiana*, anno VI, núm. 3, pp. 103-114, 5 figs., 2 gotos. Como 1954.

(10) MONTORIOL POUS, J. y MUNTAN ENGBERG, L.—Sobre la evolución del Fondo de les Tarradelles (nota complementaria). *Speleon*, T. IX, números 3-4, pp. 61-74, 4 figs. Oviedo, 1958.

(11) MONTORIOL POUS, J. y MUNTAN ENGBERG, L.—Resultado de nuevas investigaciones en el campo de dolinas del Plá del Campgrás (Macizo de Garraf). *Speleon*, T. X, pp. 127-152, 8 figs. Oviedo, 1959.

(12) SCALA, C.—Note in margine a la teoría dell'erosione inversa. *Studia Spaleologica*, núm. giugno, pp. 11-26, 6 figs., 2 láms. Napoli, 1957.

(13) SCALA, C.—Il fenómeno della transizione morfogerontologica nel pozzi mauciani. *Studia Spaleologica*, núm. giugno, pp. 28-32. Napoli, 1957.

(14) SEGRE, A. G.—I fenomeni carsice e la speleologia del Lazio. *Publicazioni dell'Istituto di Geografia dell'Università di Roma*, 239 páginas, 36 figs., 1 pl., 8 láms. Roma, 1948.

(15) TERMES ANGLÉS, F.—Catálogo espeleológico de la región de Garraf. *Speleon*, T. III, núm. 3, pp. 131-146. Oviedo, 1952.

EL «POLJE» DE SANTA INÉS O CORONA (IBIZA)

POR

J. VILÁ VALENTÍ

Los trabajos estratigráficos y petrográficos realizados acerca de Ibiza han puesto en evidencia la importancia que los materiales calcáreos presentan en el conjunto de la isla¹. En las formaciones secundarias, que abarcan más de la mitad de la superficie ibicenca, abundan singularmente dichos materiales. Por ello no puede extrañar el notable desarrollo que la morfología cársica ha adquirido en el conjunto de la isla, a pesar de lo cual no existe, que sepamos, trabajo alguno acerca del carso ibicenco, aparte del publicado hace unos años en esta misma revista². En el presente artículo pretendemos efectuar un breve análisis del *polje* de Santa Inés o Corona, sin duda el más interesante de toda la isla y una de las formas más perfectas de cube-

(1) Las obras fundamentales son las de VIDAL-MOLINA. *reseña geológica Ibiza* y SPIKER-HAANSTRA. *Geologie Ibiza*. Véase la cita completa en la nota bibliográfica al final del artículo.

(2) THOMAS-MONTORIOL. *Campaña geoespeleológica Ibiza*.

ta cársica que conocemos en las tierras insulares y periféricas del Mediterráneo occidental.

La región septentrional ibicena.—La franja norteña de la isla de Ibiza, desde la bahía de San Antonio hasta las puntas Junc y Grassa, aparece como una irregular e intrincada barreira montañosa, con numerosas altitudes superiores a los 300 metros. (Campvell o Campvei, Cova, Fornou, Tomó, Guillem o Guiem, Talaia de S. Joan, Capitá, Fornás, Rei, Joan), que termina en un acantilado frente litoral, alto y articulado. En el sector occidental de dicha franja montañosa, que abarca los términos de San Mateo y Santa Inés, los materiales calizos mesozoicos predominan netamente. En efecto, las calizas y dolomías del Triásico y las calizas del Jurásico superior y del Urgoniense cubren la casi totalidad del área considerada. Sólo unas formaciones cuaternarias de tierras rojas introducen un elemento de diversificación en el paisaje geológico (Fig. 1). En las áreas calizas abundan los fenómenos cársicos (pilancones de disolución, simas y cavernas, cubetas tipo **polje**, etc.) De estas últimas existen algunos notables ejemplos. Nos ha parecido conveniente dedicarles una particular atención no sólo por el importante papel que juegan en la morfología del país sino también por el interés humano que ellas presentan.

En dicho sector occidental destacan las cubetas de San Mateo y Santa Inés o Corona (Fig. 1). La primera tiene una forma groseramente elíptica, presentando su eje mayor, orientado de N. NO a S. SE, una longitud de unos 2 km. El fondo del **polje**, cuya superficie evaluamos en unas 200 Ha., está situado a 180-190 m. sobre el nivel del mar. El área de acumulación de las aguas superficiales está situado en la parte de la cubeta y recibe el expresivo nombre de Albarca o Aubarca (del árabe **al-barca**, depósito de aguas).

El **polje** de Santa Inés, que aparece 3 Km. al Oeste del anterior, está localizado muy cerca de la costa, siendo tangente al mismo litoral por su lado noroccidental (Figs. 1 y 2). Su forma es de una circunferencia casi perfecta con un diámetro en su parte más ancha, de E. a O., de unos 2.100 m. A esta forma

circular alude probablemente el topónimo de Corona o Pla de Corona, con que se conoce popularmente al llano de S. Inés. La altitud del fondo del **polje** es de 170-180 m. El área de acumulación hídrica, donde aparecen asimismo, los aparatos de absorción, está localizada en la parte occidental. Se la designa asimismo con un topónimo bien significativo, Ses Basses (del catalán *bassa*, balsa).

El sector de Santa Inés.—El **polje** de Santa Inés o Corona se presenta rodeado por un conjunto de elevaciones calizas que le circundan por completo y cuyas escarpadas estribaciones dibujan con rara precisión el límite de la circular cubeta. En dicha periferia aparecen las siguientes culminaciones, que oscilan entre los 230 y 295 metros de altitud (Fig. 2): Talaia d'en Jordi, Puig Guillem, Valla, Rotavella o Rotavea de Corona (295 m.), Serra Plana (Puigs Blai y Pere), Coca, Vert, Anfós, Joan Andreu y Baló.

Este sector calizo periférico presenta en su superficie las huellas de un intenso proceso cársico. Un Km. al NE del **polje** se abre la gran boca de la sima del Poúas, de 14 m. de diámetro. En el torrente de Sa Mortereta, a unos 3 km. al Sur de la cubeta de Corona, aparece asimismo otra importante sima. Ambos sumideros, que constituyen dos de los ejemplos más notables de los aparatos de absorción del sector cársico a que nos referimos, han sido ya descritos en el artículo antes citado (3). Es curioso señalar la escasa importancia que presentan en el área que estudiamos las formas cársicas superficiales, en contraste con el notable desarrollo de las hipogeas. Apenas existen lenares iniciales, siempre de escasa profundidad. Aparecen, en cambio, con cierta frecuencia, pilancones de disolución (**cocons**, en el país); el área comprendida entre Puig Guillem y Puig Valla, al Oeste de la cubeta de Santa Inés, se designa con el topónimo de **Cocons**.

(3) THOMAS-MONTORIOL. *Campaña geoespeleológica Ibiza*, 44-49, figuras 8 y 9.

Las características del "polje".—Como hemos dicho el **polje** de Corona se abre tangencial a la costa, por uno de sus lados, abarcando una superficie de unas 290 Ha. Todo el fondo de la cubeta aparece tapizado por una capa casi continua de tierras rojas, producto de la decalcificación de las calizas, que alcanza su mayor espesor en la parte occidental del llano. La continuidad de este manto rojizo solo viene rota por la aparición de algunos afloramientos calizos del tipo **hum**; uno de los mejores ejemplos lo constituye el resalte calcáreo sobre el que está edificado Can Miquel d'en Bet, unos 300 m. al Oeste de la iglesia de Santa Inés. El origen de estas tierras rojas parece ser en nuestro caso, por lo menos parcialmente, alóctono. En algunas de las vertientes periféricas, como en la ladera septentrional de Rotavella de Corona, puede verse claramente que se trata de materiales coluviales, arrastrados de las alturas cercanas. Asimismo, en Ses Basses, la parte más baja del fondo de la cubeta, las capas superiores de tierras rojas no son fruto de un proceso edáfico realizado "in situ"; sino que se trata de un material transportado, en el que aparecen cantos más o menos rodados.

La circulación hídrica actual se realiza en dirección a Ses Basses, donde aparecen los aparatos de absorción en la parte más honda de la cubeta, en el mismo contacto con la pared caliza occidental. Los más importantes sumideros (**avenc**, en el país) actuales son dos: uno está localizado junto a Can Miquel d'en Tur; el otro en el extremo occidental del Cam d'en Esteve. El primero ha sido obturado por el hombre, por lo que en la actualidad la absorción se efectúa sólo por el segundo. En la vertiente caliza contigua, en la Roteta de Sa Carredona, se abre la boca de otra sima, que en la actualidad no interviene en el desagüe del fondo del **polje**, por quedar colgada a unos 20 m. por encima del nivel inferior de la cubeta (foto 1).

Los aparatos de surgencia aparecen al otro lado del Puig d' en Guillem, en su cara noroccidental, en el paraje denominado Corraló d'en Guillem (Fig. 2). Las bocas se abren a unos 100 metros por encima del nivel del mar; así, pues, los conductos hipogeos de desagüe vienen a tener unos 500 m. de longitud y en

este tramo salvan un desnivel de unos 70-80 m. El líquido que brota de las surgencias ha sido aprovechado para instalar un pequeño sector de regadío, dispuesto en pequeños bancales que descienden hasta cerca de la punta Roja o Rotja, llamada así por el color rojizo de los sedimentos depositados por las aguas procedentes de la circulación hipogea.

La evolución morfológica.— Tanto el **polje** de Corona como el de San Mateo parecen haberse formado a expensas de una superficie de erosión desarrollada a una altitud de 230-260 metros y cuyos restos aparecen en numerosos puntos cercanos: al Este de Rotavella de Corona, antes de alcanzar la carretera de Santa Inés a Ibiza; Serra Plana; Serra des Mussols; Rotavella de S. Mateu, etc. No hemos encontrado indicio alguno que nos permita fecharla.

La excavación de la cubeta cársica de Corona parece se ha realizado en una fase climática distinta de la actual, seguramente más lluviosa. No hay duda que el sistema morfológico que determinó el carso que estudiamos actuó con mucha mayor potencia y eficacia en el pasado que en la actualidad. La misma formación de las tierras rojas es preciso referirla, por lo menos en buena parte, al pasado. En los relieves planos cercanos no hemos visto una película suficiente que nos permita concluir en un proceso edáfico actual importante. Por otra parte, en algunas vertientes periféricas al **polje**, puede verse como los materiales coluviales de formación reciente fosilizan el manto de tierras rojas. Por ello parece prudente referir la fase más activa de la excavación de la cubeta y singularmente de la formación de las tierras rojas al último período pluvial, lo que coincidiría con las observaciones verificadas últimamente por Mensching en la vecina isla de Mallorca (4).

Por otra parte, la excavación del **polje** se ha producido en varios episodios, por lo menos en dos. De éstos el antiguo alcanzaría un nivel situado a unos 20 m. por encima del actual fondo; su reconstrucción puede efectuarse teniendo en cuenta el sumi-

(4) MENSCHING, *Karst Mallorca*, 195-96.

dero colgado de la Roteta de Sa Carradona, la altura relativa de los afloramientos calizos interiores y algunos suaves rellanos periféricos a la cubeta. En una nueva fase se prosiguió el ahondamiento de la cubeta, adquiriendo la forma que presenta en la actualidad. Así quedaba formado un **polje** muy cercano a la costa septentrional ibicenca, colgado, como hemos dicho, a unos 170-180 metros sobre el nivel actual del mar. De ahí el evidente peligro de la erosión marina que, en efecto, muerde ya en la actualidad el frente litoral de la peana caliza sobre la que está excavada la cubeta. Por otra parte el lado occidental y meridional están expuestos al ataque de la erosión de los torrentes costeros, cuyas cabeceras avanzan incesantemente por el lado exterior de la periferia caliza que domina al **polje** de Corona, singularmente por la parte occidental y suboccidental (Fig. 2). De esta manera, perdida ya en buena parte la eficacia del sistema morfológico cársico y de la circulación hipogea, la futura evolución morfológica de la cubeta estará regida por las erosiones marina y torrencial.

Como hemos señalado la primera se ejerce por el lado noroccidental del **polje**. La costa forma aquí un acantilado de más de 150 metros, al borde del cual asoman ya las tierras rojas de la cubeta. Los materiales de la pared litoral están fuertemente atacadas en su base por la erosión marina, ayudada por las fisuras y por la morfología cársica del conjunto calcáreo. En efecto, las calizas están afectadas por un complejo sistema de diaclasas en el que predominan las de dirección N.NE-S.SO y otras casi normales a las anteriores. El resultado ha sido la individualización de alargados bloques verticales, a veces netamente destacados por haber evolucionado alguna de las diaclasas periféricas hacia la formación de una sima inicial. El fenómeno puede verse con claridad en varios puntos, especialmente en la vertiente septentrional de la Atalaia d'en Jordi y en la cara oriental del cabo Negret, donde aparecen un conjunto de paralelepípedos verticales netamente separados por alargadas simas, tapizadas, más o menos parcialmente, de tierras rojas. Por ello viene facilitada la erosión litoral, ya que el paulatino desplome de estos bloques significa un rápido retroceso del acantilado.

Además, a la acción marina se ha añadido en esta costa noroccidental la fuerte acción de las aguas epígeas, en parte provocada por el hombre. La obturación del sumidero de Can Miquel d' en Tur y la búsqueda consciente de una salida superficial para las aguas de acumulación provoca una irrupción de éstas por el sector más bajo y más cercano al mar del borde de la cubeta, es decir del noroccidental. De esta manera se ha abierto ya una acusada brecha en el límite del **polje** llamada S' Esboldregat, por la que se precipitan las capas superiores de las aguas que se acumulan en Ses Basses (Fig. 2).

El segundo factor que hay que tener en cuenta para la futura evolución morfológica del sector que estudiamos viene representado por la erosión regresiva torrencial. Las cabeceras más peligrosas son las instaladas en la parte occidental y sudoccidental del **polje**. La fuerza erosiva de estos cursos es enorme. Los que afectan más directamente el borde de la cubeta son dos torrentes que desembocan al Norte del cabo Nonó; uno de ellos, el más septentrional, en un trayecto de unos 950 m. salva un desnivel de 180 m., lo que representa una pendiente media del 20 por 100. El barranco que fluye hacia cala Salada presenta, en los torrentes que bajan por el lado occidental y sudoccidental de Rotavella de Corona, pendientes aún superiores. Estos cursos han hendido profundamente la vertiente del Oeste del sector de Santa Inés, atacan los últimos restos de la superficie de erosión primitiva, individualizando algunos bloques residuales y, en algunos puntos —concretamente entre el Puig Guillem, Cocons y Valla— inician el ataque al mismo borde exterior calizo de la cubeta de Corona.

La ocupación humana.—Nos interesa ahora señalar algunas de las características de la colonización del **polje** de Sta. Inés por parte del hombre, hecho que hemos tratado con más detalle en otro trabajo reciente (5).

Como ocurre en todos los sectores cársicos, el fondo de las cubetas constituye un área excepcional dentro del conjunto del

(5) VILLA VALENTI, *Llanos San Mateo y Santa Inés*. 6-12.

paisaje. Las rojas tierras que cubren la parte inferior del **polje** ofrecen un vivo contraste con las desnudas calizas de la periferia rocosa. A la oposición petrográfica y edáfica se suma el contraste de la vegetación y de los cultivos. En la actualidad el fondo del **polje** de Santa Inés aparece cuidadosamente cultivado, estando dedicado a una intensa arboricultura (almendros, higueras, olivos, vides) y a una importante producción cerealista; en cambio, las vertientes del reborde calizo están ocupadas por un discontinuo matorral y coronadas por un bosque de pino carrasco (*Pinus halepensis* Mill), que cubre todas las culminaciones periféricas de la cubeta (foto 2). La población se adensa junto al fondo del **polje**; hemos calculado que en la actualidad viven en él unas 250 personas, lo que representa cerca de cien habitantes agrícolas por km². El poblamiento se dispone con preferencia periféricamente a la cubeta o bien en los resaltes rocosos que aparecen en el fondo del **polje**. El mismo edificio parroquial aparece enclavado en el borde oriental del llano de Santa Inés (Fig. 2). Sin duda han influido en ello varios factores concordantes, tales como el afán de no ocupar innecesariamente las tierras que pueden ser dedicadas a cultivo, evitar posibles inundaciones y la antigua importancia que tuvo la agricultura en las vertientes.

El hecho que conviene subrayar es que esta ocupación humana no parece muy antigua, como podría esperarse de las posibilidades agrícolas que ofrece el suelo que recubre el fondo de la cubeta. Una vez más parece confirmarse que, a diferencia de lo que podría creerse, estas tierras fuertes y húmedas no han podido ser ocupadas hasta haberse resuelto el problema del avenamiento rápido y regular del **polje** y hasta disponer del utillaje agrícola necesario para el trabajo de unos suelos pesados y profundos. En el caso de Corona la ocupación agrícola ha pasado por tres fases:

1.º) Un largo período con una agricultura de vertiente, basada en la explotación de la delgada y discontinua capa de tierras rojas de las laderas, a excepción de algunas bolsadas más profundas. Los campos se disponían en alargados bancales o terrazas de piedra seca. La agricultura se apoyaba singularmen-

te en el cultivo de especies arbóreas y arbustivas mediterráneas, poco exigentes (algarrobo, almendro; tuvo importancia asimismo la vid).

2.º) Respondiendo a un aumento de la población, en el siglo XVIII se efectúa la ocupación continua y regular del fondo de la cubeta, preferentemente su parte oriental y central, de más fácil avenamiento, dadas las características ya señaladas de la circulación hídrica. Adquiere importancia la cerealicultura mientras se diversifican asimismo las especies arbóreas cultivadas. Parece ser de esta fase la instalación de pequeños sectores de regadío; se aprovecha para ello, sobre todo, las aguas de surgencia de la vertiente noroccidental del Puig d' en Guillem. El mapa de Tramullas, realizado en el siglo XVIII, cita concretamente "Los Horts de Corona". En 1785 se erigió la parroquia de Santa Inés; en el primer decenio de la centuria siguiente se construyó el edificio parroquial.

3.º) A finales del pasado siglo y principios del actual se acaba de colonizar el fondo de la cubeta, incluida el área de Ses Basses. En este hecho, juegan indudablemente una mayor presión demográfica y la aparición de un nuevo arado, el brabante (**arada de rodes**), que con su doble vertedera es capaz de voltear profundamente las fuertes y compactas tierras que tapizan el polje. Por otra parte se van abandonando paulatinamente las terrazas de las vertientes periféricas, al ser afectadas las vides por la invasión filoxérica y al presentar estas tierras unos escasos rendimientos en comparación con la producción cerealista y arbórea de la cubeta. Ya en nuestro siglo se ha consumado casi por completo este proceso que pudiéramos llamar de inversión de áreas agrícolas. En contraste con la continua e intentiva agricultura del fondo del **polje**, aparecen actualmente los antiguos bancales casi siempre abandonados y cubiertos por un discontinuo pinar o un abierto matorral. Este paisaje aparece frecuentemente desde el borde mismo de la cubeta hasta las cumbres cercanas o las vertientes calizas que dan directamente al mar.

El futuro agrícola de Santa Inés estriba sin duda en un mejor aprovechamiento del fondo del **polje**, mediante la mejora de los sistemas de cultivo, con el uso de un utillaje más perfecto

y la supresión, en lo posible, de las largas rastrojeras (**goret**) y de los barbechos dedicados a pastoreo extensivo (cultiva). Juntamente es preciso resolver en forma racional el problema de la evacuación de las aguas, tanto de las superficiales como de las hipogeas; relacionado con este problema existe el de su mejor utilización para regadíos eventuales e incluso el afloramiento de corrientes hídricas hoy desaprovechadas.

Finalmente, queda por resolver un hecho fundamental que va ligado al de la existencia misma del **polje**. La activa erosión marina y torrencial, a que antes hemos aludido, deja planteado, en efecto, el problema de la defensa de la cubeta de Santa Inés, afectada ya directamente por su lado occidental y noroccidental.

RESUME

Analyse du polje de Santa Inés o Corona, développé dans les calcaires mésozoïques de la chaîne septentrionale d'Ibiza. Il s'agit d'une cuvette presque circulaire, de 290 Ha. de surface dont le fond est de "terra rossa". On étudie la circulation actuelle et la genèse de la cuvette et de la "terra rossa".

Petit à petit l'homme s'est installé d'abord sur les rebords, au moyen d'une arboriculture de versant qui ensuite a envahi les terres rouges du fond, d'une remarquable variété de végétaux céréaliers et arborés. Il faut songer à la future défense du "polje" contre l'érosion marine et la progression des têtes de torrents occidentaux.

SUMMARY

Analysis of the "polje" of Santa Inés or Corona, formed in the mesozoic limestones of the northern mountain range of Ibiza. It is an almost circular depression, of some 290 Ha. in

area, overlaid in its floor by a strong covering of "terra rosa". The present watercourses, the excavation of the hollow and its evolution and formation of the "terra rosa" are all being studied. There is a gradual human occupation, based at first on the peripheral slopes, with a sloping aboriculture, and then developed on the red soils of the floor, with a notable variety of cereal and arboreal vegetation. It is important to resolve for the future the defense of the "polje" against marine erosion and the advance of the head-waters of the western watercourses.

BIBLIOGRAFIA

MENSCHING, H.—*Kart und "terra rossa" auf Mallorca*, "Erdkunde" IX (Bonn, 1955), 188-196, 1 mapa y 5 figs.

SPICKER, N. y HAANSTRA, U.—*Geologie von Ibiza (Balearen)*, "Geologie Mediterranée, occidentale", III, Barcelona, junio 1935, 89 págs. 10 figs., 5 láminas y 1 mapa f. t.

THOMAS, J. M. y MONTORIOS, J.—*Resultados de una campaña geoespeleológica en la isla Ibiza (Balears)*, "Speleon", IV (Oviedo, 1953), 219-256, 9 figuras.

VIDAL, L. M. y MOLINA, E.—*Reseña física y geológica de las islas Ibiza y Formentera*, "Boletín de la Comisión del Mapa Geológico de España", VII (Madrid, 1880), 67-113, 9 figuras.

VILA VALENTÍ, J.—*Los llanos de San Mateo y Santa Inés*. "Ibiza", VI (Ibiza, 1900), 1-12, 1 fig. y 2 fotos f. t.

CARTOGRAFÍA

SPICKER, N. y HAANSTRA, U.—*Geologische Karte von Ibiza*, escala 1:50.000 en la obra cit., Barcelona, 1935.

SERVICIO CARTOGRAFICO Y GEOGRAFICO DEL EJERCITO.—*Mapa de España* 1:50.000, hoja 772 (San Miguel), Madrid, 1940.

Seminario de Geografía, Universidad.—MURCIA

