

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUOVA SERIE

VOLUMEN XIV

NUMERO 2

OVIEDO  
1 9 7 3

# SUMARIO

	Páginas
<i>Ricardo Obeso Rosete e Irene Pérez Pérez</i> : Lixiviación de un mineral de mercurio .....	3
<i>J. Polanco y M. Fernández Rodríguez</i> : Variación del potencial de semionda del níquel (II) con la temperatura .....	23
<i>J. E. Egocheaga</i> : La asociación de los fenotipos del sistema sanguíneo ABO con determinadas enfermedades y su papel en la alteración de las frecuencias génicas en las poblaciones .....	31
<i>Guadalupe González Baschwitz</i> : Sobre la ultraestructura del endosternito de <i>Araneus diadematus</i> Clerck .....	37
<i>Prof. Dr. M. Repesa</i> : Lecciones, para los estudios monográficos del doctorado, sobre "fundamentos de las desigualdades sociales" .....	49
<i>Ricardo Obeso Rosete y Emiliana Posadilla Santos</i> : Electrodeposición de mercurio en disoluciones alcalinas de sulfuro de sodio .....	75
<i>I. Benito, H. Seidl y H. Bock</i> : Efectos electrónicos y estéricos de sustituyentes alquílicos y silícicos sobre el sistema electrónico $\pi$ del estireno .....	95
<i>D. Carlos Bertrand y Bertrand</i> : Estudio de las condiciones de enriquecimiento de los minerales de hierro de Asturias .....	111
<i>Juan Luis Martínez</i> : Notas sobre la histología y ultraestructura del sistema nervioso de <i>Phascolosoma Granulatum</i> (Sipunculoidea) .....	123
<i>Florentino Braña</i> : Comunicación y comentario sobre la presencia de <i>Micromys minutus</i> , en Asturias .....	133
<i>L. Garzón Ruipérez</i> : Medidas de la radiactividad del aire: I. Fundamento de los métodos utilizados en el departamento de energía nuclear de la ETSIM de la Universidad de Oviedo .....	137
<i>L. Garzón, C. González y R. Guerrero</i> : Medida de la radiactividad del aire: II. Método de espectrometría gamma .....	147
<i>L. Garzón Ruipérez, A. Isidro Montes, J. M. Pérez Iglesias y C. Fernández González</i> : Medida de la radiactividad del aire: III. Método de contaje alfa .....	155
<i>M. Mayor, J. Andrés, G. Martínez, F. Navarro y T. E. Díaz</i> : Estudio de los pastizales de diente y de siega en algunas localidades de la Cordillera Cantábrica, con especial atención al comportamiento ecológico de la Festuca Hystrix BSS .....	161

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XIV

NÚMERO 2

OVIEDO  
1 9 7 3

Depósito legal: O. 45 - 1958

---

IMPRESA Y LIBRERIA «GRAFICAS SUMMA» Avda. del Mar, 7 y Dr. Casal, 2 - OVIEDO

# LIXIVIACIÓN DE UN MINERAL DE MERCURIO

Por

RICARDO OBESO ROSETE E IRENE PEREZ PEREZ

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias  
Universidad de Oviedo

## ABSTRACT

Some effects: stirring time, ratio  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$  and  $\text{NaOH}/\text{Hg}$  and concentration of sodium sulfide and sodium hydroxide, in the leaching of a mercury ore from deposits of Caunedo (Asturias, Spain) were studied. The ore grade was 2,970 and 4,650 % of mercury, and 63,240 % in a concentrate obtained by flotation. Tests show that a solution of more than 99 % of mercury contained in the ore is obtained.

## INTRODUCCION

### A) *Objeto de este trabajo:*

La casi totalidad de la producción mundial de mercurio se obtiene por descomposición térmica de sus minerales, principalmente el cinabrio ( $\text{HgS}$ ). El tratamiento se lleva a cabo en hornos o en muflas, lo que da lugar a que se pierda una fracción importante del mercurio en forma de vapor, con la consiguiente contaminación atmosférica, y a que se formen hollines (mezcla de mercurio con materias carbonosas) que es necesario reciclar o someter a algún otro tratamiento que permita recuperar el mercurio que contienen, a veces en proporción muy elevada. Los inconvenientes de este método clásico pueden ser superiores a sus ventajas, principalmente rapidez y sencillez, haciendo que resulte rentable para el tratamiento de minerales de buena ley (superior a un 3 % en Hg) o concentrados de minerales pobres, pero nunca para el tratamiento directo de minerales de baja ley, de ahí que actualmente permanezcan sin explotar algunos yacimientos de este tipo de minerales.

Una de las posibles soluciones para aprovechar los minerales pobres es someterlos a una concentración previa, o bien emplear otro método que permita recuperar el mercurio que contienen con la mayor rentabilidad posible y el mínimo de inconvenien-

tes. El tratamiento de los minerales por vía húmeda podría ser un método adecuado que eliminaría los inconvenientes señalados y su rentabilidad comparable o superior a la del tratamiento por vía seca, como ya han demostrado algunos investigadores (1).

En Asturias existen yacimientos de mercurio que no se explotan debido a la baja ley del mineral que contienen, algunos de los cuales fueron ya sometidos a estudios de concentración y de lixiviación con resultados satisfactorios (2), (3), (4), y teniendo en cuenta que otros minerales aún no estudiados así como concentrados obtenidos por flotación podrían resultar más rentables tratados por métodos hidrometalúrgicos, se ha considerado conveniente realizar algunos estudios de lixiviación sobre los mismos.

Como disolución lixivante se ha elegido una disolución acuosa de sulfuro de sodio y de hidróxido de sodio, ya que ambas sustancias son baratas y de fácil manejo y control. Algunos de los aspectos de la lixiviación de minerales de mercurio con disoluciones de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$  no han sido estudiados o lo han sido con poco detalle, pre-tendiéndose con este trabajo tener una información y conocimientos más completos sobre este tipo de tratamiento.

El proceso que seguiría a la lixiviación sería la reducción química o electroquímica del mercurio (II) que hubiese pasado a la disolución lixivante, pero dicho estudio, en parte realizado y actualmente en fase de publicación, no es uno de los objetivos del presente trabajo.

## B) *Resumen histórico y bibliográfico*

Desde hace mucho tiempo se conoce la buena solubilidad del sulfuro de mercurio en disoluciones acuosas de sulfuros alcalinos. Este hecho ya es citado por KIRCHOFF en 1799; BECKER, en 1888, describe una serie de experimentos de laboratorio sobre este tema; SEHNABEL y LOUIS, en 1907, se basan en esta propiedad para extraer mercurio de minerales y ALLEN y CRENSHAW, en 1912, estudian la solubilidad de varios sulfuros, entre ellos el de mercurio.

En 1918, BRADLEY emplea disoluciones con 10 % de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 0,5 % de  $\text{NaOH}$  para lixiviar cinabrio, consiguiendo extraer más del 90 % del mercurio después de 20 minutos.

La primera aplicación práctica para recuperar hidrometalúrgicamente mercurio fue descrita por THORNHILL en 1915, pero no es el cinabrio la materia prima sino un sulfuro artificial que se formaba en la obtención de plata por amalgamación, empleando disoluciones del 4 % en  $\text{Na}_2\text{S}$  y 1 % en  $\text{NaOH}$ . ANDERSON, asociado a THORNHILL, prosiguió las investigaciones pero los resultados no fueron publicados. Empleando la misma disolución que THORNHILL, DONOVAN, en 1921, realiza ensayos de lixiviación sobre concentrados de flotación.

Otros investigadores, como WIGGLEWORTH, no tuvieron éxito en la aplicación de este método a causa de la reprecipitación de una cantidad importante de  $\text{HgS}$  negro durante la lixiviación (5).

En 1958, y debido a las investigaciones de OBERBILLING, FYFE, AITKENHEAD y JACKEL (6), se instaló una planta en Idaho para flotación y lixiviación de cinabrio, que se cerró en 1959 por haberse agotado el yacimiento.

En 1961, TOWN, LINK y STICKNEY (7), (8), estudian el efecto de diferentes tipos y proporciones de sulfuros e hidróxidos, así como de otros factores, en la lixiviación de cinabrio, llegando a disolver, en el mejor de los casos, hasta el 99 % del mercurio.

BUTLER (5), en 1963, estudia a escala de laboratorio la lixiviación de diez minerales de mercurio diferentes, llegando a una extracción límite del 98,61 % del mercurio.

En 1964, TOWN y STICKNEY (1), hacen un estudio económico del proceso hidrometalúrgico que comprende: flotación, lixiviación y precipitación del mercurio con aluminio o electrolíticamente, en un circuito continuo, consiguiendo una extracción máxima del 99,3 % del mercurio en la lixiviación. Estos dos investigadores tratan también por lixiviación minerales más complejos que, además de mercurio, contienen arsénico y antimonio, consiguiendo separar estos dos últimos elementos por lixiviación con KOH antes de solubilizar el mercurio.

En 1969, R. ALVAREZ VIÑA (2) estudia un proceso metalúrgico para obtener mercurio de minerales asturianos, siendo el primer paso la concentración por flotación hasta llegar a la precipitación de mercurio metálico por reducción electrolítica o con aluminio, previa lixiviación con una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ , siendo la proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$  igual a 4.

## CARACTERIZACION DEL MINERAL

El mineral estudiado procede de un yacimiento situado en Caunedo (Asturias).

El cinabrio se presenta cristalizado en un mineral calizo, en forma de masas irregulares, pequeñas vetas o diseminado, estando generalmente acompañado de calcita que ha recrystalizado en zonas de fractura, así como de baritina.

Se han hecho análisis del mineral, no sólo para caracterizarlo completamente, sino para conocer la posible existencia de sustancias interferentes en la lixiviación del cinabrio, a fin de prever una interacción entre esas sustancias y la disolución lixivante.

En primer lugar se hace una identificación de los principales componentes del mineral, por medio de difracción de rayos X, método de polvo, empleando la radiación  $\text{K } \alpha$  del Cu, con el siguiente resultado (fig. 1).

La interpretación del difractograma de la figura 1 se ha hecho de acuerdo con los datos que figuran en «Tables for conversión of X-ray diffraction angles to interplanar spacings», (12), y en la siguiente tabla se indican las distancias entre planos y las especies químicas a que éstas corresponden, para cada «pico» del difractograma de intensidad apreciable.

Nº	20	d (A)	l	Cuarzo	Cinabrio	Calcita	Dolomita	Baritina
1	19,8	4,48	1					X
2	20,2	4,39	2					X
3	20,7	4,29	10	X				
4	22,6	3,93	3					X
5	22,8	3,88	3			X		
6	24,7	3,60	5					X
7	25,6	3,47	15					X
8	26,4	3,37	5		X			
9	26,6	3,34	6	X	X			
10	28,6	3,12	7					X
11	29,3	3,04	90			X		
12	30,7	2,90	20		X		X	
13	31,3	2,85	3		X			X
14	32,6	2,74	3					X
15	35,8	2,50	3			X		
16	39,3	2,29	6	X		X		
17	40,9	2,20	2				X	
18	42,3	2,14	7	X				
19	43,0	2,10	6			X		
20	47,3	1,92	5			X		
21	48,4	1,88	7			X		
22	50,4	1,81	2	X			X	
23	50,8	1,79	1				X	
24	57,3	1,61	2			X		
25	60,5	1,53	2			X		
26	65,5	1,42	2			X		

A continuación se llevó a cabo un análisis químico cuantitativo que nos da la composición exacta del mineral; el resultado es el siguiente:

Humedad .....	0,05 %
Pérdida por calcinación .....	33,38 %
SiO <sub>2</sub> .....	7,50 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,75 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,63 %
TiO <sub>2</sub> .....	0,02 %
MnO <sub>2</sub> .....	0,08 %
CaO .....	40,30 %
MgO .....	3,10 %
BaSO <sub>4</sub> .....	12,36 %
Na <sub>2</sub> O .....	0,20 %
K <sub>2</sub> O .....	0,12 %

Composición más probable:

CaCO <sub>3</sub> .....	71,96 %
MgCO <sub>3</sub> .....	6,48 %

BaSO <sub>4</sub> .....	12,36 %
SiO <sub>2</sub> .....	7,50 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,75 %
HgS .....	3,44 %*

De acuerdo con los resultados expresados en el difractograma de rayos X, y los correspondientes al análisis químico, puede considerarse a este mineral como una caliza impura, siendo las impurezas más importantes baritina, sílice y dolomita, además de cinabrio que en este caso es el componente que más interesa aprovechar, lo cual constituye el objeto de este trabajo.

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### A) Trituración y molienda

Antes de proceder a la trituración y molienda del mineral, se han tenido en cuenta sus componentes más importantes, investigados por medio de un análisis químico y otro de rayos X (fig. 1), con el fin de prever una molienda más o menos prolongada que permitiese una buena liberación del cinabrio. Este es uno de los componentes importantes que tiene menor dureza, 2—2,5, (dureza de la calcita, 3; dureza del cuarzo, 7), lo cual ha de favorecer su molienda en cualquier caso.

Otro factor que influye en una buena liberación es la textura de la roca, el tipo de asociación entre cinabrio y ganga. Una buena liberación se alcanzará cuando el cinabrio se encuentre mineralizado en vetas o granos bien delimitados dentro de la roca, y tanto más cuanto mayor sea el espesor de dichas mineralizaciones para una misma cantidad de cinabrio, es decir, cuanto menor sea la superficie de contacto entre el cinabrio y el resto de la roca. De acuerdo con esto se puede prever una buena liberación del cinabrio en este mineral, teniendo en cuenta el análisis petrográfico, que indica que esta característica es bastante favorable.

Se ha obtenido, después de la molienda, un mineral cuya ley en mercurio es 2,97 %; se ha hecho el análisis granulométrico pasando este mineral molido por tamices de diferente luz de malla: 0,4, 0,3, 0,2 y 0,1 mm. La mayor proporción de mineral corresponde a la fracción de tamaño de partícula menor que 0,1 mm. Además, en esta fracción está concentrado el mercurio, por ser a la que corresponde mayor ley. En las demás fracciones, al aumentar el tamaño de partículas va disminuyendo el contenido en mercurio, tal como se esperaba por ser el cinabrio más blando que la ganga, pero sigue existiendo cierta proporción de mercurio en las partículas más grandes, que corresponde al mercurio más íntimamente asociado con la ganga, y que será el mercurio que está impregnando la roca y no mineralizado en vetas o granos. Todos estos resultados hacen pensar en un buen rendimiento de las futuras operaciones de lixiviación, que lógicamente serán tanto más eficaces cuanto más pequeñas sean las partículas que contienen el mercurio, ya que entonces habrá una mayor superficie de contacto

\* (En la tabla anterior se incluye en pérdida por calcinación).

entre los dos compuestos que van a reaccionar, el HgS y la disolución, no siendo necesaria una liberación completa entre granos de cinabrio y ganga, sino solamente una trituración de la roca que deje al descubierto la superficie del cinabrio. Aunque una molienda a tamaño de partícula más fino favorecería el proceso de lixiviación al aumentar la superficie de reacción, podría acarrear un gasto excesivo si se considera que el proceso de molienda es la parte más cara de este tratamiento.

### B) *Análisis químicos*

Se realiza un análisis químico del mineral de ley 2,97 % de mercurio. Este análisis, junto con el de rayos X, y estudio geológico, sirve para caracterizar completamente este mineral, saber los componentes, su dureza, etc.; todos estos estudios demuestran que se trata de un mineral de características parecidas a algunos que han sido sometidos a lixiviación con éxito y que están descritos en la bibliografía (1), (5), (7). Los otros minerales utilizados en las pruebas de lixiviación son de la misma procedencia que éste; uno es este mismo mineral, pero con una concentración mayor de mercurio, y otro es un concentrado de flotación del mismo, por lo que no se ha considerado necesario su análisis, que arrojaría cifras diferentes, pero los mismos componentes fundamentales; por esta razón también puede aplicarse a ellos lo dicho en los anteriores párrafos. Lixiviaciones de concentrados de flotación similares a éste han sido realizadas y publicadas por algunos autores (6), (7).

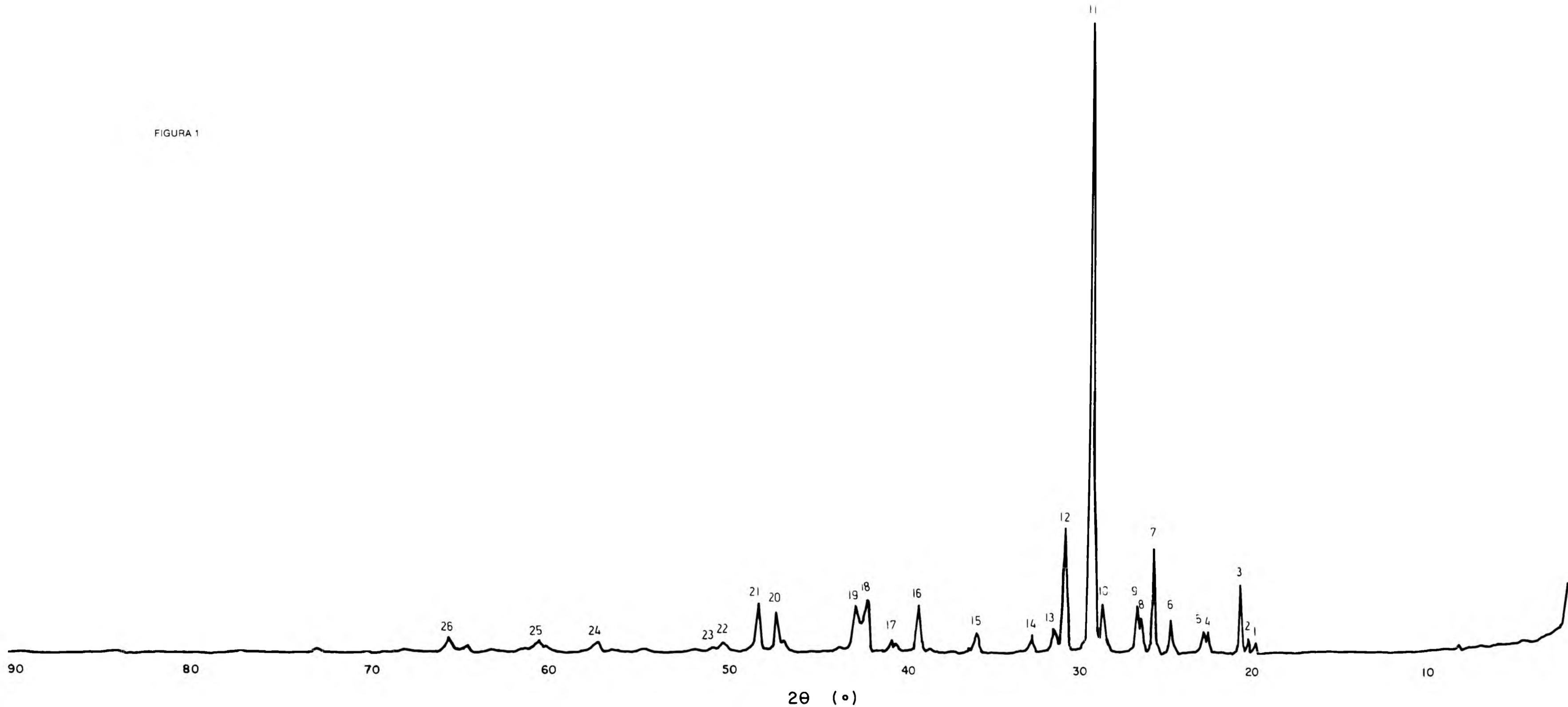
Los análisis de mercurio después de la lixiviación, se han hecho siempre sobre los estériles secados a 100°C en estufa, y no sobre la disolución que ya contiene mercurio. La homogeneización es más fácil que en el mineral inicial, porque el mercurio que se encuentre aquí será el que esté más asociado con la ganga y las partículas de que está formando parte el cinabrio también tendrán componentes del mineral mucho menos densos que el cinabrio, con lo cual la diferencia de densidad entre unas partículas y otras, en el estéril, será pequeña. En estos análisis de estéril se consigue una buena reproducibilidad de los resultados. Se ha optado por este método de trabajo por ser más rápido el análisis de mercurio en sólidos que en la disolución, aunque pueda resultar algo menos exacto.

Los cálculos de rendimiento se han hecho basándose en el contenido de mercurio en estériles y teniendo en cuenta que el mercurio extraído, que permanece en disolución, será la diferencia entre el que existía inicialmente y el que permanece en los estériles. Esto puede considerarse así sin cometer ningún error, ya que no hay ninguna causa posible de pérdida de mercurio en cualquier parte de la operación.

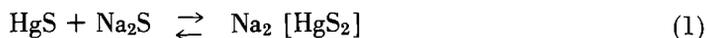
### C) *Ensayos de lixiviación*

Todos los ensayos de lixiviación se han hecho con disoluciones de Na<sub>2</sub>S y NaOH, excepto el primero, que se ha hecho solamente con Na<sub>2</sub>S. El verdadero lixi-

FIGURA 1



viente es el  $\text{Na}_2\text{S}$  cuya acción disolvente sobre el  $\text{HgS}$  se debe a la formación del complejo incoloro muy estable  $\text{Na}_2 [\text{HgS}_2]$ , soluble en agua.



Si solamente ocurriese esta reacción, no habría necesidad de usar en la lixiviación ningún otro producto. Pero en una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}$  en agua, el ión sulfuro se hidroliza, tanto más cuanto más diluida esté la disolución, dando el ión  $\text{SH}^-$ , según la reacción:



De acuerdo con la ley de acción de masas, si en (1) disminuye la concentración de  $\text{S}^{2-}$  al reaccionar con el agua según (2), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda impidiendo la solubilización del cinabrio, por lo cual se añade  $\text{NaOH}$  para que en (2) el equilibrio se desplace hacia la formación de sulfuro.

En la bibliografía no existe un acuerdo sobre la proporción  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S}$  en la disolución lixivante, dándose en algunos casos como óptima la proporción 1/3, (1), (7), y en otros casos, 1/4, (5), (6). En cualquier caso, sea cual sea la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$  en la disolución, debe evitarse, una vez formado el complejo, que esta concentración disminuya por cualquier causa, porque entonces se produciría la precipitación de  $\text{HgS}$  negro en el seno de la disolución. Debido a esto es preciso que, por lo menos el primer lavado de estériles, que se hace para eliminar cualquier porción de disolución enriquecida en mercurio que haya quedado impregnando éstos, se haga, no con agua, sino con disolución que contenga  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ , lo cual evitará que este mercurio precipite en los estériles con la consiguiente pérdida de rendimiento. Algunos autores (5), hacen este lavado con mezcla de disolución lixivante y agua. Pero pensando en una posible operación de lixiviación en circuito continuo, se ha creído conveniente lavar en todos los ensayos con un volumen de disolución igual al empleado en la lixiviación. Además de un mayor aprovechamiento, de esta forma se asegura la estabilidad del complejo durante el lavado. El segundo lavado se ha hecho con agua, por considerar que ya se ha eliminado del residuo toda la disolución enriquecida, y su finalidad principal es la eliminación de álcalis del residuo sólido, porque dificultarían el secado de éste para su posterior análisis.

Se ha estudiado el efecto sobre la extracción de mercurio del tiempo de agitación, relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ , relación  $\text{NaOH}/\text{Hg}$  y concentración de disolución lixivante, en un mineral con diferentes leyes de mercurio, una del 2,97 %, otra del 4,65 %, y un concentrado de flotación de dicho mineral, de ley 63,24 % de mercurio.

Unos ensayos preliminares se han hecho con un mineral más concentrado, de un 9 % de mercurio, tratando 40 g. de mineral con 100 ml. de disolución. Para estos ensayos se había preparado una disolución de concentración 13,7 g./l.  $\text{Na}_2\text{S}$  y 4,56 g./l.  $\text{NaOH}$ . Esta concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  corresponde a la teórica necesaria para que, usando las cantidades citadas de mineral y de disolución, todo el mercurio forma-

se complejo. De la reacción (1) se deduce que para el caso de reacción completa se necesitan 0,38 g. de  $\text{Na}_2\text{S}$  por gramo de mercurio, luego para 3,6 g. de mercurio que hay en 40 g. de mineral de un 9 % de mercurio, se necesitarían 1,37 g. de  $\text{Na}_2\text{S}$ , o sea 100 ml. de una disolución que contuviese 13,7 g./l. de  $\text{Na}_2\text{S}$ . La concentración de  $\text{NaOH}$  fue establecida tomando como base datos bibliográficos (7), de forma que la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$  fuese 3/1.

Aunque estos ensayos preliminares no fueron satisfactorios debido a la poca reproducibilidad de resultados, se observó que, como era de esperar, con la cantidad teórica de  $\text{Na}_2\text{S}$  se extraía muy poco mercurio aunque el tiempo de agitación fuese grande.

El mineral de estos ensayos iniciales se sustituyó por otro, que ya dio resultados satisfactorios, debido a que se habían eliminado errores cometidos inicialmente, pero

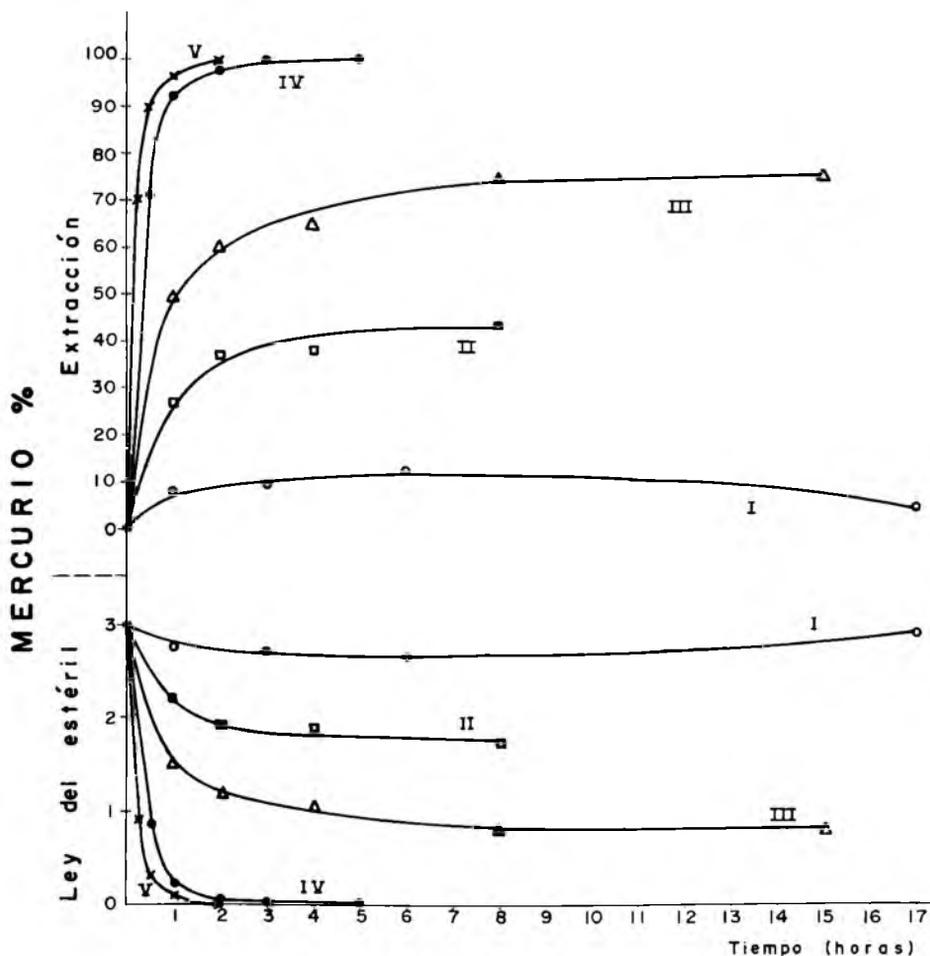


Figura 2  
Efecto del tiempo de agitación

las primeras pruebas se han hecho con la misma disolución que ya había sido preparada. Manteniendo fijos la cantidad de mineral (40 g.), la concentración de disolución (13,7 g./l.  $\text{Na}_2\text{S}$  + 4,56 g./l. de  $\text{NaOH}$ ) y el volumen de la misma (100 ml.), se ha estudiado el efecto del tiempo de agitación, obteniéndose los resultados correspondientes a la fig. 2-I. Con un tiempo de agitación creciente de 1 a 6 horas, la extracción de mercurio pasa del 8,16 % al 11,68 %. Un hecho notable es que, para tiempos de agitación muy grandes, de 17 horas, la extracción del mercurio desciende considerablemente, hasta el 4,12 %; esto puede ser debido a que, con la agitación prolongada en la atmósfera del laboratorio, la disolución vaya acidificándose con el  $\text{CO}_2$ , atmosférico, formándose el ión  $\text{SH}^-$ , con la consiguiente disminución de rendimiento.

En algunos trabajos (5) en los que se ha observado este hecho, se atribuye a la formación de lodos por la prolongada agitación, lo que se traduciría en un lavado más difícil del estéril, que retendría disolución enriquecida en mercurio. Los resultados de los ensayos con esta disolución indican que la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  usada es demasiado pequeña, ya que el mejor resultado obtenido, 11,68 % de extracción, es demasiado pequeño a pesar de que el tiempo de agitación es grande.

En vista de esto, se ve que hay que aumentar la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  para una misma cantidad de mercurio. Esto podría hacerse aumentando el volumen que se añade de esta misma disolución, pero esto supondría una agitación más difícil y ya se introduciría una nueva variable, la relación sólido/volumen de disolución, así que se ha optado por aumentar la concentración de disolución, y añadir 100 ml. sobre la misma cantidad de mineral que en las pruebas anteriores. Se ha preparado otra disolución doblemente concentrada, en  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ , con lo cual la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$  sigue siendo la misma y la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$  se ha duplicado, siendo 2,3 en este caso. En estas condiciones se han hecho diferentes ensayos variando el tiempo de agitación, y los resultados correspondientes se representan en la fig. 2-II. Se ve que las extracciones son mejores y que aumentan gradualmente con el tiempo de agitación. Con 8 horas de agitación la extracción es 43,05 %, apreciablemente mayor que antes, pero todavía muy pequeña para que sea un rendimiento aceptable, por lo cual se vuelve a hacer lo mismo que anteriormente, es decir, volver a duplicar la concentración en  $\text{Na}_2\text{S}$  de la disolución lixivianante y a hacer varios ensayos para diferentes tiempos, fig. 2-III.

Para 8 horas de agitación la extracción es de un 74,40 %. Al aumentar el tiempo a 15 horas vuelve a observarse, aunque menos marcado, el mismo efecto que se había visto en las primeras pruebas, es decir, que la extracción baja ligeramente, por las causas ya indicadas.

Otra serie de ensayos se han hecho duplicando la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$ , con lo cual la concentración de la disolución resultante es 109,6 g./l. de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 9,12 g./l. de  $\text{NaOH}$ , siendo la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$  — 9,2. En este caso la extracción ya es grande (71,32 %) con 1/2 hora de agitación, y con 1 hora llega al 92,38 %; ya puede decirse que estas condiciones son aplicables con éxito a una posible lixiviación a escala industrial. En 5 horas se extrae prácticamente todo el mercurio (99,84 %), pero llegar a esto podría no ser rentable si la diferencia de extracción, de agitar 2 horas,

por ejemplo, a agitar 5 (97,86 % y 99,84 % respectivamente), no compensa el coste del aumento del tiempo de agitación. Los resultados de esta serie están representados en la fig. 2-IV.

Se ha preparado otra disolución con 140 g./l. de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 9,12 g./l.  $\text{NaOH}$ , y se hacen varias pruebas para ver el efecto del tiempo de agitación. Con esta disolución se alcanza en 1 hora una extracción del 96,19 %, que ya es un buen resultado, y en 2 horas se llega a un 99,73 % de extracción (fig. 2-V). En todos estos casos se ve que la extrac-

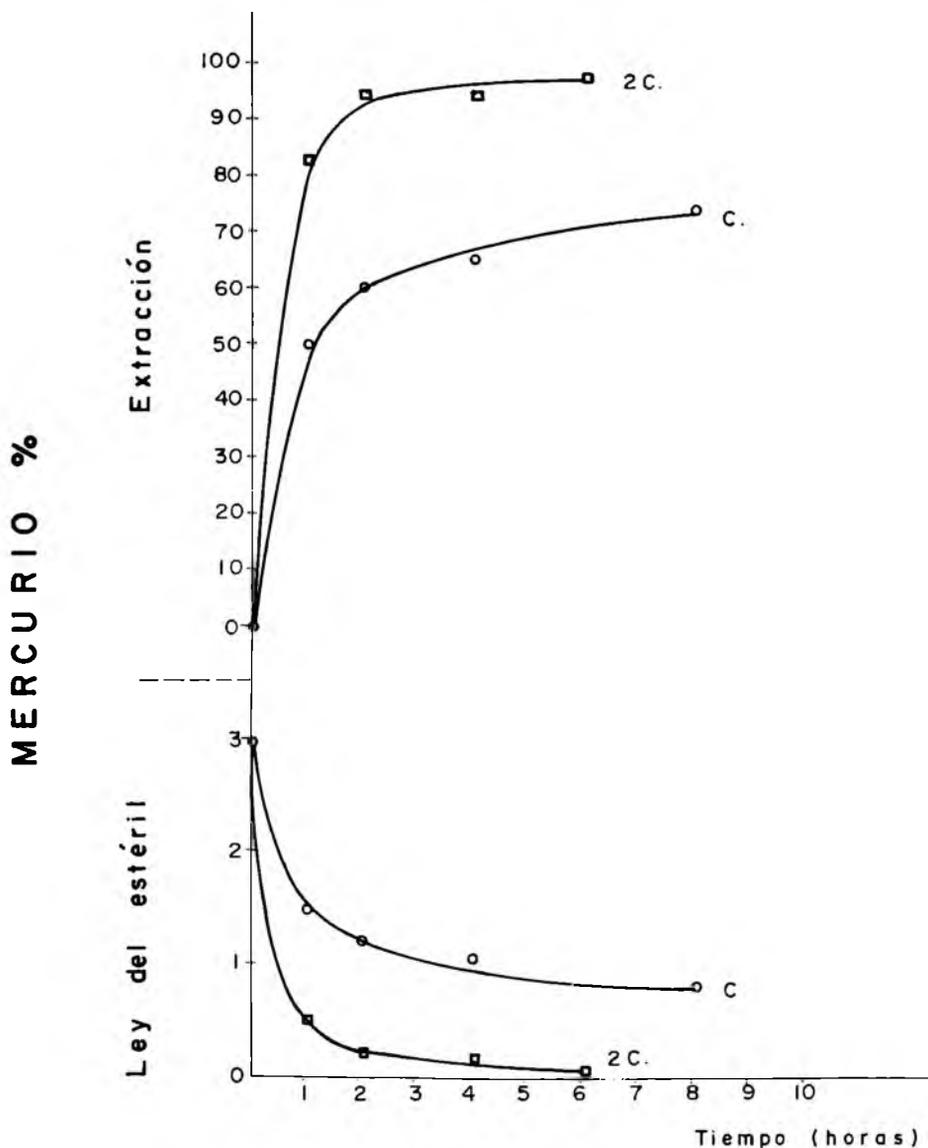


Figura 3  
Efecto de la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$

ción obtenida en el primer período de tiempo, es mucho mayor que el aumento correspondiente a los siguientes, o sea, que se extrae mucho más rápidamente al principio de la agitación. Esto puede verse claramente en las gráficas de la fig. 2; en todas las curvas es mucho mayor la pendiente para valores pequeños del tiempo, lo cual indica que el efecto predominante es el de la concentración de ión sulfuro.

Una vez visto el efecto de diferentes tiempos de agitación para varias disoluciones y comprobado que, como era de esperar, las extracciones siempre son mayores para mayores relaciones  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ , es el momento de estudiar el efecto de otras variables.

De acuerdo con lo que acaba de indicarse, parece conveniente estudiar en primer lugar el efecto de la concentración de la disolución para una misma relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ . Se prepara una disolución doblemente concentrada, en  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ , que la disolución correspondiente a las pruebas de la fig. 2-III, y se hace una serie de ensayos con esta disolución, variando el tiempo de agitación y empleando un volumen de 50 ml. de disolución. Al ser la concentración doble pero el volumen la mitad, la cantidad total de reactivo lixivante utilizado es la misma que antes, siendo  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg} = 4,6$ . Así se puede ver el efecto de la concentración de disolución, en la variación de extracción con el tiempo. Los resultados se representan en la fig. 3 y puede observarse claramente este efecto de la concentración, que tiene una gran importancia, dado que con la misma cantidad de reactivo, y por lo tanto el mismo coste, puede llegarse a una extracción más completa. Por ejemplo, para 4 horas de agitación, con la disolución de concentración 54,8 g./l. de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 9,12 g./l. de  $\text{NaOH}$  (c), se extrae el 64,80 % del mercurio, y con la disolución de concentración doble (2c) se alcanza una extracción del 94,32 %. Además, el uso de disoluciones más concentradas, y por lo tanto de menor volumen de disolución, tiene la ventaja de que es mucho más fácil el filtrado, lavado, etc., con la consiguiente ganancia en el tiempo de operación. En la bibliografía consultada, sólo un trabajo (1) tiene una parte dedicada a un estudio similar a éste, del efecto de la concentración en la extracción del mercurio, y en él se obtienen unos resultados parecidos a éstos.

Podrían hacerse pruebas con disolución aún más concentrada y empleando aún menor volumen, pero se ha descartado esta posibilidad, porque si se usan menos de 50 ml. de disolución lixivante, para la cantidad de mineral que se está empleando, no podría hacerse una buena agitación por ser la suspensión demasiado densa.

En la fig. 4 se recogen los resultados correspondientes al efecto de la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$  en la extracción. Se ve claramente cómo al aumentar la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ , aumenta la extracción de mercurio. La relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg} = 9,24$  parece ser ya buena, porque se consigue una extracción elevada, 97,86 %, para 2 horas de agitación y el aumento de extracción al pasar a la proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg} = 11,78$  (99,73 %), ya no es muy grande debido a que se está en el límite próximo a la extracción total. Teniendo en cuenta los resultados anteriores sobre la influencia de la concentración, se ve que estos resultados pueden mejorarse todos, sin variar la proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ , sin más que usar una disolución de concentración doble, es decir, la misma cantidad de reactivos en la mitad del volumen usado aquí, o sea, emplear 50 ml. La proporción

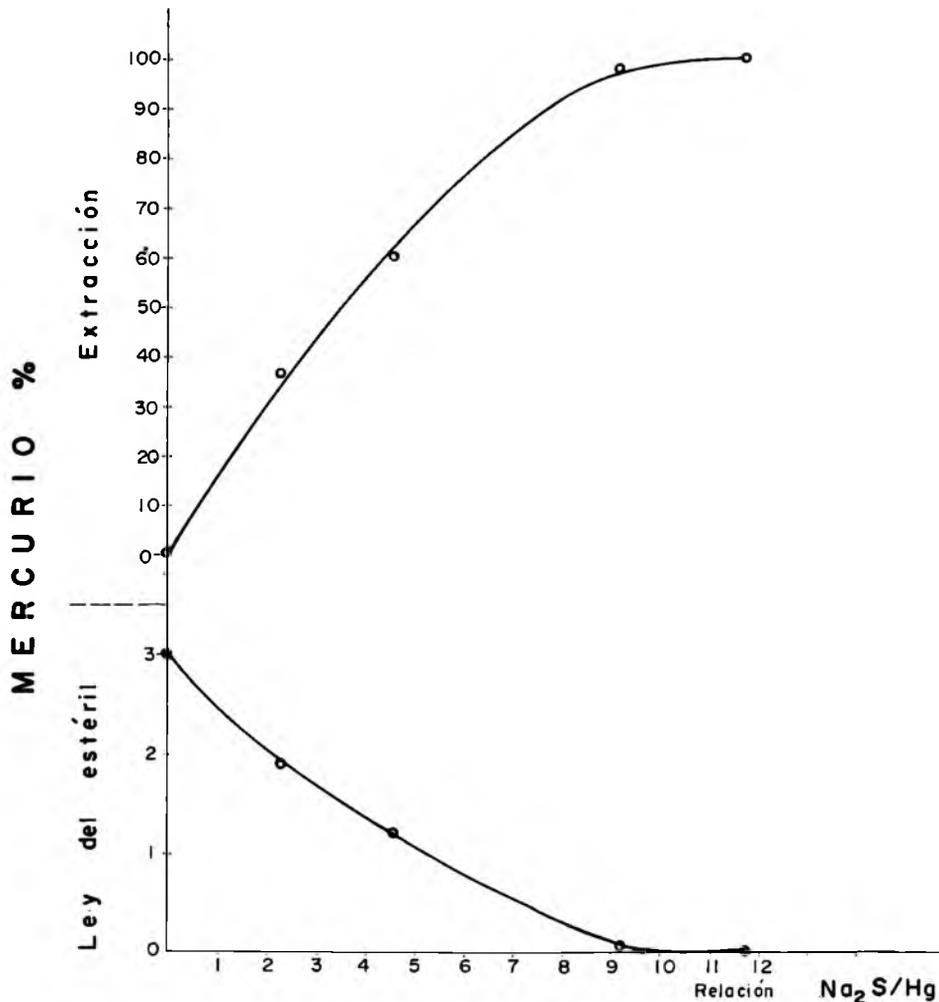


Figura 4  
Efecto de la relación Na<sub>2</sub>S/Hg

que hemos considerado ya buena,  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg} = 9,24$ , nos lleva a pensar en unos buenos resultados usando esta misma proporción, pero en concentración doble que la correspondiente a la fig. 4; de esta forma, es de suponer que las extracciones aumenten mucho y que para un tiempo menor del indicado, por ejemplo para 1 hora de agitación, la extracción sea casi tan completa como para 2 horas en estas condiciones. Estas nuevas condiciones corresponderían al uso de 50 ml. de disolución de concentración 219,2 g./l. de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 18,24 g./l. de  $\text{NaOH}$ , y han de aplicarse posteriormente con otro mineral de ley superior.

Hasta ahora se ha prestado poca atención al efecto de la proporción del  $\text{NaOH}$  empleado. Se empezó con una proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH} = 3/1$ , según datos de la

bibliografía, pero luego se ha ido variando en algunos casos. En ningún trabajo consultado se ha encontrado un estudio sobre la influencia de este factor; lo único citado es que la mejor proporción es 3/1 (1), (7) o según otros autores 4/1, (5). Se han preparado diferentes disoluciones con una concentración constante de  $\text{Na}_2\text{S}$  (109,6 g./l.), y concentraciones variables de  $\text{NaOH}$ , agitando 1 hora en todos los casos y empleando 100 ml. de la disolución correspondiente y 40 g. de mineral para cada ensayo. Los resultados se recogen en la fig. 5. En el primer ensayo puede observarse el efecto secundario que ejerce el  $\text{NaOH}$  en la lixiviación, ya que, mientras que en ausencia de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ , la extracción sería nula, sin  $\text{NaOH}$  y con  $\text{Na}_2\text{S}$  (109,6 g./l.), la extracción es del 75,39 %. Al pasar de una proporción  $\text{NaOH}/\text{Hg} = 0$ , a un valor 0,383 (4,56 g./l.  $\text{NaOH}$ ), que corresponde a una proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH} = 24/1$ , la extracción aumenta del 75,39 % al 90,21 %, pero luego, al ir duplicando sucesivamente la proporción, el efecto ya es muy pequeño, aumentando la extracción solamente en un

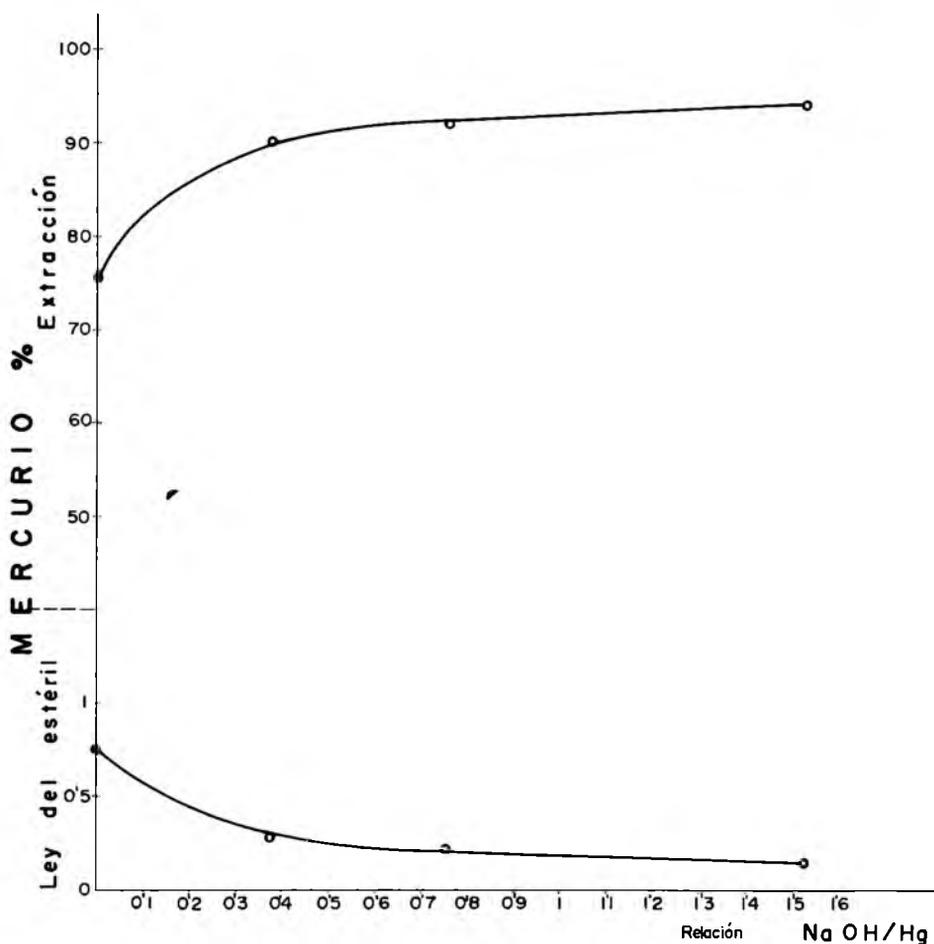


Figura 5  
Efecto de la relación  $\text{NaOH}/\text{Hg}$

2 % entre cada intervalo comprobado. Se deduce que, una vez que se emplea en la lixiviación una cantidad mínima de NaOH, imprescindible para lograr una extracción aceptable, un aumento en esta cantidad no produce efecto considerable, aunque sí positivo, siendo despreciable este efecto frente a la variación producida por otros factores ya estudiados, tales como tiempo de agitación, concentración de la disolución, o proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ . De cualquier forma no estamos de acuerdo con los autores (1), (7), que indican una proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH} = 3/1$ , como óptima, ya que se ha visto que con una proporción mucho mayor, incluso 24/1, puede lograrse una extracción buena (90,21 %). Si con estas condiciones se obtienen los resultados indicados, es de esperar que variando otro factor, por ejemplo la concentración de disolución, sin variar la cantidad total de reactivo (en cuyo caso no habría un gasto adicional en el coste de reactivo), se obtendrán extracciones casi totales del mercurio con poco gasto de NaOH.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, ya sería posible escoger las condiciones necesarias para conseguir el mejor rendimiento, es decir, la máxima extracción de mercurio; pero al llevar estas condiciones a escala industrial sería también necesario un estudio económico comparativo de las mismas, que sería quién en definitiva decidiría cuáles habrían de ser las condiciones más convenientes.

Basándonos en los resultados obtenidos con el mineral empleado hasta ahora, de ley 2,97 % de mercurio, se realizaron unas pruebas, ya en menor número, de aplicación al mismo mineral, pero de ley 4,65 % de mercurio.

Se había señalado anteriormente que unas condiciones buenas para lograr una extracción aceptable, corresponderían al uso de 50 ml. de disolución de concentración 219,2 g./l.  $\text{Na}_2\text{S}$  y 18,24 g./l. de NaOH, siendo  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg} = 9,24$ . Como ahora el mineral es de ley 4,65 % de mercurio, para que esta proporción se mantenga constante, usando 50 ml. de la disolución descrita, es necesario efectuar la lixiviación sobre 25,5 g. de mineral, que es la cantidad que contiene los mismos g. de mercurio que 40 g. del mineral de ley 2,97 %.

En esas condiciones se han hecho una serie de pruebas cuyos resultados corresponden a la fig. 6-X y tal como se había supuesto, en 1 hora la extracción es prácticamente total, lo cual permite la extrapolación de las deducciones por lo menos para minerales de las mismas características, aunque sean de distinta concentración en mercurio.

Dado el alto rendimiento obtenido en la última serie de lixivaciones, se ha pensado en disminuir la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ , ya que, en vista de la efectividad de la disolución anterior, es lógico pensar que, aun disminuyendo el factor citado, la efectividad será suficientemente grande.

De acuerdo con esto, se han hecho lixivaciones sobre 40 g. de mineral, sin variar el volumen y concentración de la disolución, con lo cual la proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$  ha disminuido hasta el valor 5,89.

Efectivamente, tal como se esperaba, la extracción sigue siendo grande, aunque lógicamente es algo menor que en el caso anterior. Los resultados pueden verse en la

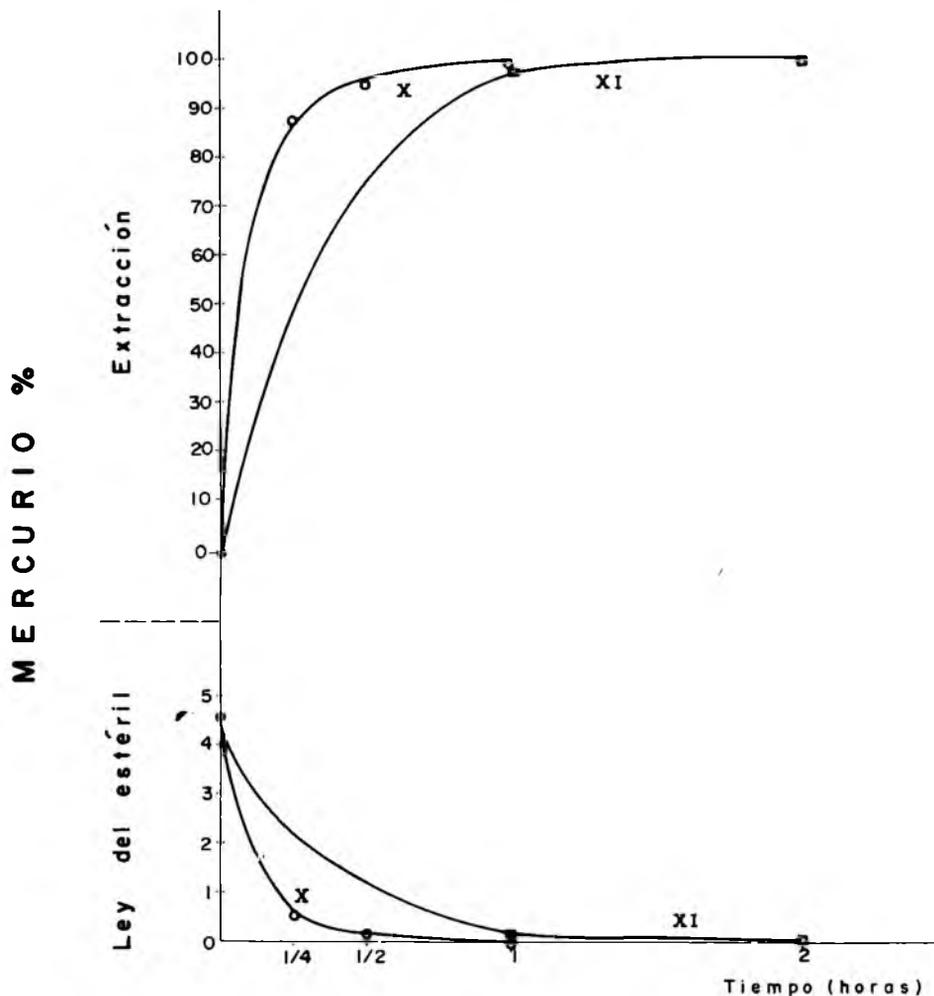


Figura 6

figura. 6-XI. Mientras que en el caso anterior la extracción era del 99,74 % para 1 hora de agitación, aquí baja hasta un 98,34 % (a), y para lograr una extracción prácticamente total se necesitan 2 horas (extracción = 99,83 %). Por último se han aplicado estos resultados a concentrados de flotación. Estos concentrados proceden de ensayos pertenecientes a un estudio sobre concentración por flotación de minerales pobres en mercurio que se ha venido efectuando en este Departamento. Interesaba conocer si los resultados anteriores obtenidos en las lixiviaciones, podían ser útiles para el caso de extracción del mercurio de los citados concentrados de flotación.

Se ha empezado por hacer una prueba con la misma disolución anterior y poniendo la cantidad de concentrado necesaria para que la proporción  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$  fuese aproximadamente la misma que la correspondiente a las últimas pruebas con el mi-

neral anterior, o sea, 5,89. La cantidad de concentrado resultó ser 3 g. Se hizo una prueba con 1 hora de agitación y la extracción fue del 99,89 %, prácticamente total. De todo esto se sigue que las condiciones óptimas que se dedujeron de ensayos anteriores, también son aplicables a concentrados de flotación. Incluso se ve que en el caso de concentrados se obtiene un rendimiento algo mayor, como se observa comparando el valor 99,86 % en este caso, con el valor (a), 98,34 %, obtenidos ambos en idénticas condiciones, pero este último en un mineral sin flotar. Este aumento de rendimiento se debe a que en el concentrado de flotación es mayor la proporción de mineral fino (4), y por lo tanto también lo es la superficie libre del cinabrio, lo que se traduce en una mayor velocidad de reacción entre éste y la disolución.

Una última prueba se hizo en las mismas condiciones, pero disminuyendo aún más la relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ , hasta el valor 3,46. La extracción resultante fue del 97,51 %, lo que indica que para este tiempo de agitación no se puede disminuir más la citada relación, ya que si se hace esto, los rendimientos obtenidos serían demasiado bajos.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### A) Trituración y molienda del mineral

El mineral de que se parte, en forma de trozos grandes, se tritura en una trituradora de mandíbulas hasta un tamaño de partícula menor que 1 mm. A continuación se muele en un molino de bolas de porcelana, hasta tamaño de partícula menor que 0,5 mm.

Una vez molido el mineral, se hace un análisis granulométrico del mismo, que da los siguientes resultados:

Fracción (mm.)	Peso (%)	Mercurio (%)	
		Ley	Distribución
< 0,5 > 0,4	9,45	1,930	6,141
< 0,4 > 0,3	8,38	2,424	6,839
< 0,3 > 0,2	12,51	3,010	12,678
< 0,2 > 0,1	18,60	3,101	19,420
< 0,1	51,06	3,194	54,911

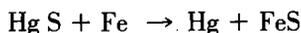
El mineral molido se homogeneiza bien, para su posterior análisis y utilización en los ensayos de lixiviación.

### B) Análisis químicos

El análisis químico del mineral, una vez molido y homogeneizado, fue realizado por el método clásico de análisis de calizas (10). Se hizo el análisis del mineral de ley 2,97 % de mercurio, no considerándose necesario hacerlo en las otras muestras utilizadas, de diferente ley en mercurio, por ser de composición análoga.

El análisis del contenido en mercurio, que se hizo tanto en los minerales inicia-

les como en todos los estériles de lixiviación, fue realizado por el método ESCHKA (10), de la siguiente forma: una muestra pesada del mineral, cuyo contenido en mercurio puede ser variable, pero no debe exceder de 0,02 g., se coloca en una cápsula de porcelana, y se mezcla íntimamente, por medio de una varilla, con una cantidad aproximadamente igual de hierro en polvo fino; a continuación la mezcla se cubre con una capa fina del mismo hierro en polvo, se tapa el crisol con una tapa de oro, previamente pesada, que ajusta perfectamente, y que es cóncava de forma que puede llenarse de agua destilada en su parte superior, para refrigerar los vapores de mercurio y facilitar su condensación, y se ajusta en un hueco hecho en una placa de amianto. Se calienta el fondo de la cápsula así dispuesta con un mechero Bunsen, de forma que permanezca al rojo durante 15 minutos aproximadamente. Durante este tiempo tiene lugar la reducción del mercurio por el hierro metálico, según la reacción:



El mercurio así reducido, se vaporiza, y luego se condensa en la tapa, formando una amalgama con el oro. Para que esto ocurra sin dificultad, es preciso cambiar el agua de la tapa cuando está ya caliente (cada 3 ó 4 minutos). Finalizado el calentamiento, se deja enfriar la cápsula, se quita la tapa y se lava con éter etílico para arrastrar las partículas sólidas que pudieran haberse adherido a la misma, dejándola luego en un desecador durante media hora. Luego se pesa, y la diferencia con el peso anterior de la tapa, corresponde al peso de mercurio que contenía la muestra.

Este mercurio se quita de la tapa por simple calentamiento directo, antes de usarla para otro ensayo.

### C) *Disoluciones lixiviantes*

Las disoluciones lixiviantes empleadas son disoluciones de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$  (productos químicamente puros de PROBUS) en agua. Se prepararon pesando el  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$  necesarios en cada caso; primero se disuelve en agua el  $\text{NaOH}$ , a continuación se disuelve en esta disolución el  $\text{Na}_2\text{S}$ , se pasa todo a un matraz de 1 litro y se enrasa con agua.

### D) *Ensayos de lixiviación*

Todos los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo de la forma descrita a continuación:

En un vaso de 400 ml. se coloca una cantidad pesada de mineral, y se añade un volumen medido de disolución lixivante. Tanto la cantidad de mineral como el volumen y concentración de disolución, son variables, y se indican en cada caso.

La mezcla mineral-disolución se agita por medio de un agitador magnético durante el tiempo previamente fijado. La temperatura a la que se hicieron todos los ensayos fue la temperatura ambiente del laboratorio, aproximadamente 18°C. Durante la agitación se observa como la pulpa inicial, de un color rosado más o menos fuerte,

que depende de la cantidad de cinabrio del mineral y de su grado de liberación, va disminuyendo en color y pasando a un color rosa más claro, en los casos de pequeña extracción del mercurio, o a un gris claro, en los casos de extracción grande. Lógicamente esto se debe a la disolución gradual del  $\text{HgS}$  rojo al pasar el mercurio a formar, con el  $\text{Na}_2\text{S}$ , el complejo incoloro  $\text{Na}_2 [\text{Hg S}_2]$ . Una vez transcurrido el tiempo fijado para la agitación, se filtra por un embudo de placa filtrante. Se lava el residuo con un volumen de disolución lixivante igual al empleado en la lixiviación. Otro segundo lavado se hace con 25 ml. de agua (en todos los casos), para eliminar del residuo (estériles) los restos de la disolución que contiene mercurio.

El embudo se introduce en una estufa, se seca el residuo a  $100^\circ\text{C}$  y se pesa. Se saca el residuo y se pasa por un tamiz para que se desmenuce de forma que pueda homogeneizarse bien para proceder al análisis de su contenido en mercurio. Vuelve a pesarse el embudo vacío, y el peso de mineral residual se obtiene por diferencia con respecto a la pesada anterior. En el residuo, ya seco y homogeneizado, se analiza el contenido en mercurio por el método ya descrito.

### E) Cálculos

Los cálculos del rendimiento en la lixiviación se hacen en función del peso de mercurio contenido en el mineral antes y después de la lixiviación, calculando estos pesos de mercurio a partir del peso y ley del mineral, de modo que el rendimiento para un ensayo será:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{M'L'}{ML}\right) 100$$

Siendo:

M = masa del mineral tratada

L = ley del mineral (% de Hg)

M' = masa del estéril

L' = ley del estéril (% de Hg)

Este rendimiento de la lixiviación corresponde al % de mercurio extraído, ya que de lo que se trata es de lograr la mayor extracción posible, y el máximo rendimiento corresponde a la extracción total del mercurio.

## CONCLUSIONES

Se estudian los efectos: tiempo de agitación, relación  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Hg}$ , relación  $\text{NaOH}/\text{Hg}$  y concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ , sobre la lixiviación de un mineral de mercurio de Caunedo (Asturias) con dos leyes diferentes, 2,970 % y 4,650 % de mercurio, y un concentrado de flotación de ley 63,240 % de mercurio, con disoluciones de  $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$ . De los resultados obtenidos se deducen las siguientes conclusiones:

1) A un mayor tiempo de agitación de la pulpa formada por el mineral (o concentrado) y la disolución, corresponde una mayor extracción de mercurio, (excepto para

un tiempo superior a 15 horas a partir del cual tiene lugar una precipitación de HgS), disminuyendo los incrementos de la extracción a medida que aumenta el tiempo transcurrido, siendo suficiente un tiempo de tres horas o inferior para conseguir una extracción completa del mercurio.

2) Una relación creciente Na<sub>2</sub>S/Hg se traduce en extracciones de cinabrio también crecientes, alcanzándose la extracción total para la relación 9,24 y 3 horas de agitación, o para 11,78 y 2 horas de agitación, siendo de 0,77 la relación NaOH/Hg.

3) La relación NaOH/Hg, análogamente a la relación Na<sub>2</sub>S/Hg, da lugar a extracciones tanto mejores cuanto mayor sea su valor, siendo su efecto menos notable que el producido por una diferente proporción de Na<sub>2</sub>S.

4) Estudiado el efecto de una proporción constante de reactivos, pero en dos concentraciones diferentes, una doble que la otra, y para diferentes tiempos de agitación, se encuentra que con una concentración doble es posible extraer un 30 % más de mercurio, siendo este aumento del mismo orden para diferentes tiempos de agitación.

5) A una mayor proporción de partículas más finas corresponde un mayor rendimiento para un tiempo de agitación inferior a 1 hora, debido al aumento de la velocidad de reacción, que corresponde al aumento de la superficie sólida reaccionante.

6) El proceso a elegir, entre tostación y lixiviación con disoluciones acuosas de Na<sub>2</sub>S y NaOH, estará condicionado por razones de tipo económico, en las que también influirán otros factores, como tipo de mineral y localización del yacimiento, principalmente.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) TOWN, STICKNEY. «Cost estimates and optimum conditions for continuous-circuit leaching of mercury». U. S. Bureau of Mines, Report of investigations 6459 (1964).
- (2) ALVAREZ VIÑA, R. «Estudio de nuevas técnicas para el tratamiento metalúrgico de los minerales asturianos de mercurio». Rev. Facultad de Ciencias, Univ. de Oviedo, X, n.º 1, 67 (1969).
- (3) RIERA GONZÁLEZ, V., OBESO ROSETE, R. «La flotación aplicada a la concentración de minerales de bajo contenido en mercurio». Rev. Facultad de Ciencias, Univ. de Oviedo, X, n.º 1, 171 (1969).
- (4) OBESO ROSETE, R., RIERA GONZÁLEZ, V. «Concentración por flotación de minerales pobres en mercurio de la zona asturiana». Rev. Academia de Ciencias de Zaragoza, XXVII, 3, 321-47 (1972).
- (5) BUTLER, J. N. «Studies in the hydrometallurgy of mercury sulfide ores». Nevada Bureau of Mines, Report 5 (1963).
- (6) OBERBILLIC, FYFE, AITKENHEAD, JACKEL. «Holly minerals, new threestep process for impure mercury ore». Min. World, 20, n.º 2, 53 (1958).
- (7) TOWNS, LINK, STICKNEY. «Caustic sulfide leaching of mercury products». U. S. Bureau of Mines, Report of investigations 5748 (1961).
- (8) TOWN, LINK, STICKNEY. «Precipitation and electrodeposition of mercury in caustic solutions». U. S. Bureau of Mines, Report of investigations 5960 (1962).
- (9) TOWN, STICKNEY. «Beneficiation and hydrometallurgical treatment of complex mercury sulfide products». U. S. Bureau of Mines, Report of investigations 6569 (1964).
- (10) BERMEJO, F. «Tratado de Química Analítica Cuantitativa». Seminario Conciliar, Santiago de Compostela, 1129-33 (1963).
- (11) BERL, LUNGE, D'ANS. «Métodos de Análisis Químico Industrial», Tomo II, 2.ª parte, 563 (1949).
- (12) «Tables for conversión of X-ray diffraction angles to interplanar spacings». National Bureau of Standard Applied Mathematic Series. 10 U. S. Government. Washington 25, D. C.

# VARIACION DEL POTENCIAL DE SEMIONDA DEL NIQUEL (II) CON LA TEMPERATURA

Por

J. POLANCO y M. FERNANDEZ RODRIGUEZ

(Departamento de Química - Física)

## INTRODUCCION

La reducción polarográfica del catión  $Ni^{2+}$  en electrodo de gotas de mercurio, empleando electrolitos de fondo no complejantes, tales como nitratos, cloruros, percloratos, etc.; tiene lugar mediante un proceso francamente irreversible (I). En tales medios, el ión se encuentra simplemente solvatado y su reducción suele estar acompañada del simultáneo desprendimiento de hidrógeno en el cátodo.

En el caso de electrolitos de fondo capaces de formar complejos estables con el catión, generalmente se dice que dicha reducción es más o menos reversible.

Es muy numerosa la bibliografía existente al respecto, sin embargo, el mecanismo de reducción no ha sido esclarecido en su totalidad, lo cual no es extraño, dada la enorme complejidad de los procesos electroquímicos.

A. D. MC. ELROY (2) empleando como electrolitos de fondo amoníaco líquido establece que dicho catión se reduce irreversiblemente.

A. ARÉVALO MEDINA (5) mediante la técnica osciligráfica llega a la conclusión de que el  $Ni^{2+}$  se reduce irreversiblemente.

KAMALA ZUTSHI (6), utilizan como electrolitos  $SO_4Na_2$ ,  $INa$  y  $HCONa$  encontrando que la reducción del ión  $[Ni(H_2O)_6]^{3+}$  a concentraciones bajas de electrolito de fondo tiene lugar como un proceso único. Sin embargo, a concentraciones altas tal reducción transcurre a través de dos etapas.

B. H. SANBORN y E. F. ORLEMANN (7), encuentran que la concentración de  $ClNa$  y  $ClK$  tienen cierta influencia sobre la reducción, y en determinados casos sugiere un paso intermedio debido a un ión Níquel monovalente.

A. VLECK (8) señala la existencia de un estado de oxidación inferior, sumamente inestable, si bien este no se presenta cuando los ligandos son únicamente  $H_2O$ .

Según TAKAHASKI y SHIRAI (9), la reducción transcurre en dos etapas en BrK y  $\text{SO}_4\text{K}_2$ , pero no en  $\text{NO}_3\text{K}$ .

A. RIUS, J. LLOPIS y M. SERRA (10), investigan el comportamiento polarográfico del  $\text{Ni}^{2+}$ , estudiando entre otras cosas la variación del potencial de semionda con la temperatura. En el intervalo de 0 a  $50^\circ\text{C}$ , y empleando como electrolito de fondo la disolución reguladora amoníaco IM + cloruro amónico IM, obtienen como resultado que dicho potencial no varía regularmente, sino que existe un mínimo alrededor de  $30^\circ\text{C}$ . tal como se aprecia en la tabla I.

Ante este comportamiento anormal, no interpretado por los autores, nos ha parecido oportuno realizar la presente investigación.

TABLA I

Temperatura $^\circ\text{C}$ .	Potencial de semionda (mV).
0	1135
12	1090
20	1060
30	1027
40	1096
50	1087

### TECNICA EXPERIMENTAL

Los polarogramas han sido realizados en un polarógrafo Radiometer PO4. La célula polarográfica (tubo de vidrio de 6 cm. de longitud por 2,5 cm. de diámetro) lleva adosada una porcelana porosa que permite la difusión de los iones, estando introducida en otro recipiente que contiene el electrodo de referencia (calomelanos saturado).

La temperatura fue controlada en el interior de la célula, manteniéndose en el intervalo de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

El oxígeno de las disoluciones de nitrato potásico fue eliminado por burbujeo de nitrógeno, mientras que en las que contenían amoníaco se añadió a tal fin sulfito sódico.

Como supresor de máximos se empleó en todos los casos gelatina al 0,005 %.

Durante el tiempo de termostización, se comprobó que gran parte del amoníaco era eliminado de la disolución, tanto más cuanto mayor fuese la temperatura. Para eliminar esta causa de error, las adiciones de éste se hicieron inmediatamente antes de realizar los polarogramas.

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### A) *Variación del potencial de semionda con la concentración de amoníaco.*

En una serie de experimentos a temperatura constante, se modificó la concentración de amoníaco en el electrolito de fondo. Los potenciales de semionda fueron calcu-

lados por el método de Tomes, así como el número de electrones  $n$  correspondientes al proceso de reducción.

Los resultados se consignan en la tabla II y están representados en las gráficas de las figuras 1 y 2.

TABLA II

$[\text{NH}_4\text{OH}]$ mol./l.	$\ln [\text{NH}_4\text{OH}]$	$E_{1/2}$ (mV.)	$n$
0,125	—0,393	— 1138	0,47
0,250	—0,262	— 1178	0,44
0,500	—0,131	— 1222	0,46
0,750	—0,054	— 1244	0,48
1,000	—0,000	— 1266	0,47

Se observa que el potencial de semionda crece exponencialmente hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de amoníaco. Esto justifica las precauciones anteriormente mencionadas en la parte experimental, ya que pequeñas variaciones en la concentración de amoníaco pueden ocasionar grandes desviaciones en el potencial de semionda.

Asimismo se pone de manifiesto la irreversibilidad del proceso de reducción.

B) *Variación del potencial de semionda con la temperatura en  $\text{NO}_3\text{K}$  0,1 M.*

Como electrolito de fondo no formador de complejos con el catión se eligió  $\text{NO}_3\text{K}$  por ser el más estudiado en la bibliografía.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla III y están representados en la figura 3.

TABLA III

Temperatura °C.	$E_{1/2}$ (mV.)	$n$
16,8	— 1040	0,44
19,9	— 1030	0,38
23,1	— 1008	0,41
28,1	— 985	0,38
32,0	— 975	0,36
36,6	— 952	0,39
44,4	— 910	0,47

Se pone de manifiesto que el potencial de reducción en este medio, es función lineal de la temperatura, siendo el coeficiente de temperatura calculado 4,5 m V./°C., valor algo diferente del encontrado por KAMECKI y SUSKI, si bien en nuestro caso la concentración del electrolito de fondo ha sido veinte veces menor.

Asimismo se comprueba la irreversibilidad del proceso de reducción.

C) *Variación del potencial de semionda con la temperatura en  $ClHN_4$  1M +  $NH_4OH$  1M.*

Con el fin de evitar los errores ya indicados en la parte experimental se operó adicionando la cantidad correspondiente de amoníaco inmediatamente antes de realizar los polarogramas, habiendo termostatzado previamente el resto de la disolución; de esta forma se comprobó que los resultados eran suficientemente reproducibles.

En la tabla IV se consignan dichos resultados y su representación corresponde a la gráfica de la figura 4.

TABLA IV

Temperatura °C	E $\frac{1}{2}$ (mV.)	n
22,5	— 1260	0,47
24,2	— 1254	0,49
27,3	— 1252	0,52
29,6	— 1250	0,45
30,8	— 1245	0,48
34,7	— 1240	0,49
38,0	— 1234	0,46

De nuevo se encuentra una dependencia lineal entre el potencial de semionda y la temperatura, con un coeficiente de temperatura 1,2 mV./°C.

Estos resultados están en desacuerdo con los que aparecen en la bibliografía (10).

De acuerdo con nuestros resultados experimentales postulamos el siguiente mecanismo:

En medio amoniacal el complejo de níquel deberá tener la estructura  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ , que será la más estable dado que presenta la máxima separación de ligandos. No obstante, existirá una cierta competencia entre dichos ligandos y las moléculas de agua que igualmente podrían estar ligadas al ión central, de tal forma que una disminución en la concentración de amoníaco provocará una serie sucesiva de sustituciones de ligandos que pasando por estados intermedios conducirá a la estructura  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .

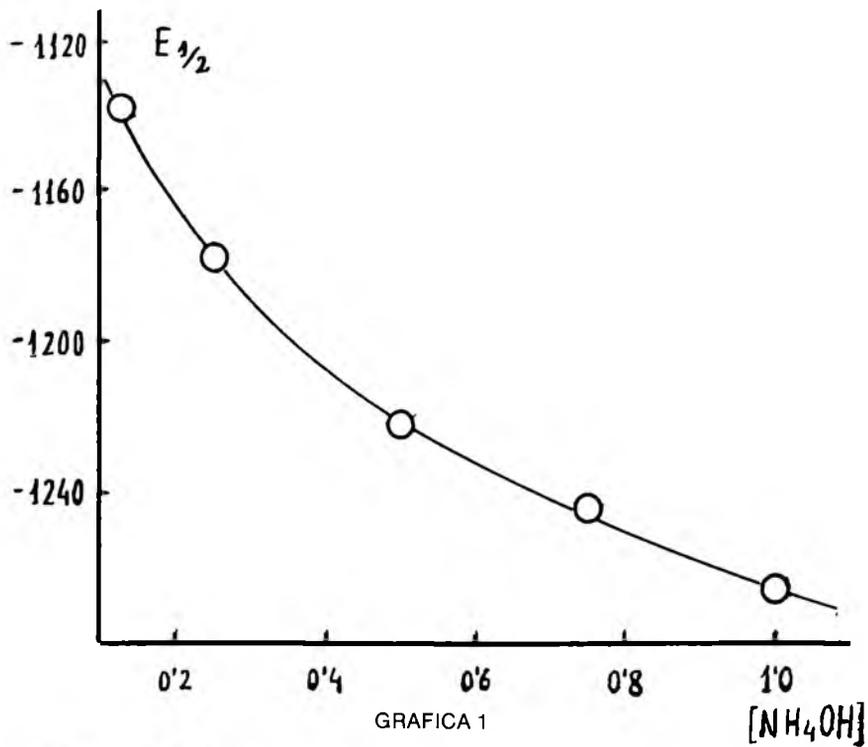
Como en el primer caso los ligandos  $NH_3$  estarían más fuertemente unidos al ión central que los de  $H_2O$ , el potencial de reducción del complejo amoniacal deberá ser más negativo, desplazándose hacia valores más positivos a medida que ocurre dicha sustitución.

Este mecanismo estará influenciado por la temperatura, cuyo efecto se manifestará en el sentido de que un aumento en el grado de agitación térmica provocará un cierto relajamiento de los enlaces que mantienen la estructura del complejo, razón por la que en todos los casos los potenciales de reducción se hacen más positivos a medida que la temperatura aumenta.

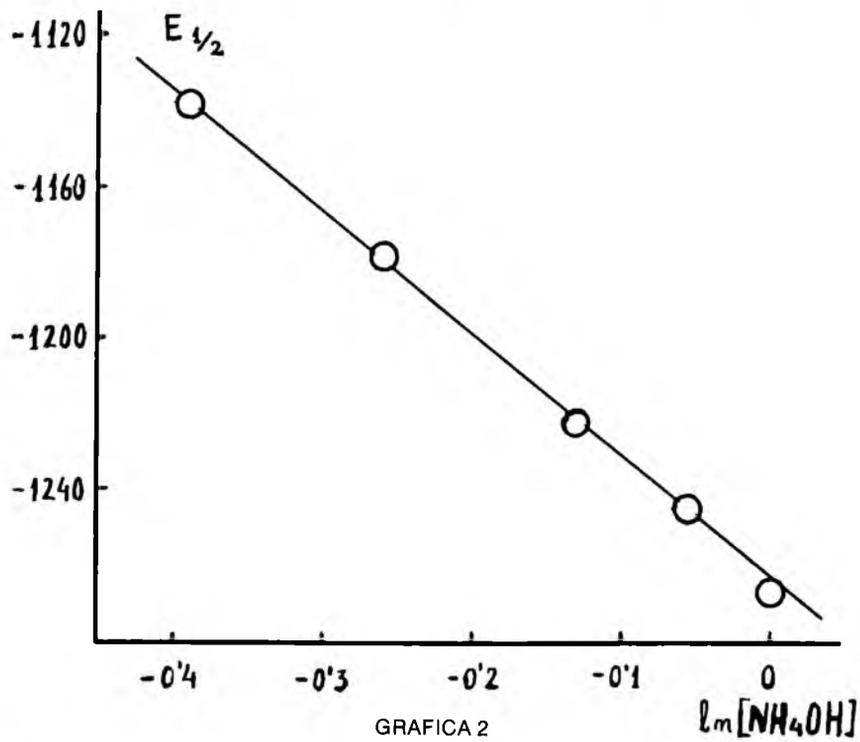
Finalmente, debe señalarse que en nuestras condiciones experimentales, la forma de los polarogramas no permite sospechar que la reducción del  $Ni^{2+}$  en el electrodo de gotas de mercurio tenga lugar a través de estados de oxidación inferiores.

## BIBLIOGRAFIA

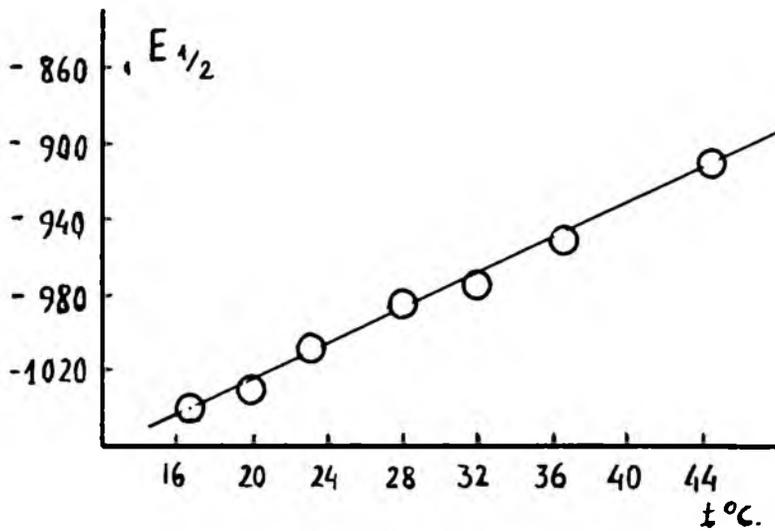
- (1) MILNER, G. W. C.—«The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Process»; Longmans, Green and Co. London, 1958.
- (2) ELROY, A. D. MC., J.—Phys. Chem, 57, 564-7 (1953).
- (3) KAMECKI, J. y SUSKI, L.—Bull. acad. polon. sci., classe III, 2, 143-6 (1954).
- (4) KAMECKI, J. y SUSKI, L.—Roczniki Chem., 28, 601-10 (1954).
- (5) ARÉVALO, A.—Anales de la Universidad de Murcia. España. 11, 137-9 (1952-53).
- (6) KAMALA ZUTSHI, J.—Electroanal. Chem. 6, 198-204 (1963).
- (7) SANBORN, B. H. y ORLEMAN, E. F.—J. Am. Chem. Soc. 78, 4852 (1956).
- (8) VLCEK, A.—Z. Electrochem. 61, 1014-19 (1957).
- (9) TAKAHASHI y SHIRAI.—J. Electroanal. Chem., 3, 313-320 (1962).
- (10) RIUS, A., LLOPIS, J. y SERRA, M.—Anales de Física y Química, 48 B. 851-60 (1952).



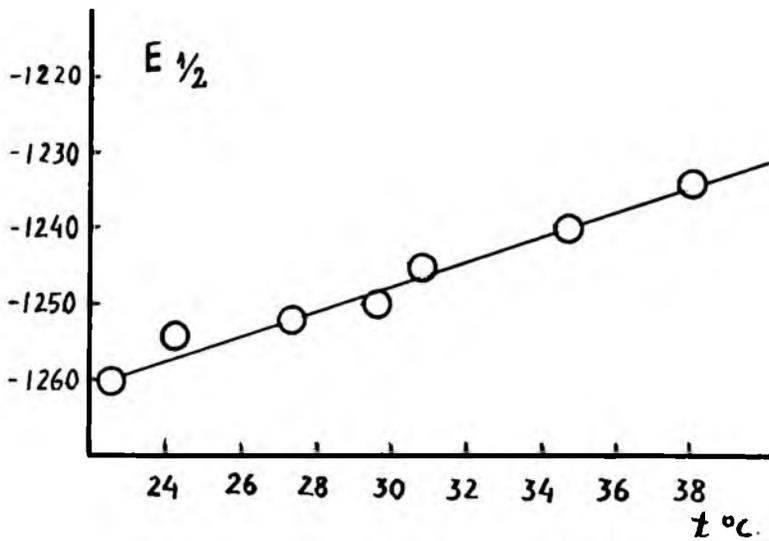
GRAFICA 1



GRAFICA 2



GRAFICA 3



GRAFICA 4

# LA ASOCIACION DE LOS FENOTIPOS DEL SISTEMA SANGUINEO ABO CON DETERMINADAS ENFERMEDADES Y SU PAPEL EN LA ALTERACION DE LAS FRECUENCIAS GENICAS EN LAS POBLACIONES

Por

J. E. EGOICHEAGA

Profesor Adjunto de Antropología  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Oviedo

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizan una serie de consideraciones generales sobre la distribución mundial de los distintos alelos del sistema sanguíneo ABO. Se señala la asociación existente entre los fenotipos ABO y determinadas enfermedades infecciosas o incompatibilidades inmunológicas. Remarcándose la importancia de estas asociaciones en el poder selectivo y consecuente alteración de las frecuencias alélicas del sistema ABO en las distintas poblaciones del mundo.

## SUMMARY

Through this work we have made a series of general considerations on the world distribution of the different alleles belonging to the blood groups ABO. We analyze and distinguish association between the phenotypes ABO and some definite infections diseases or immunologic incompatibilities. We remark the importance of the associations in the selective power and consequent alteration of the genes frequencies of the ABO blood groups in the different populations of world.

## RESUME

On a voulu présenter dans ce travail des considérations générales sur la distribution mondiale des différents allèles des groupes sanguins ABO. On y analyse l'association qu'il y a entre les phenotypes ABO et certaines maladies infectieuses ou certaines incompatibilités du type immunologiques. On remarque l'importance de ces associations dans le pouvoir de sélection qui s'en suit des fréquences géniques des groupes sanguins ABO dans les différentes populations mondiales.

Es bien sabido que existen algunas características, tales como los diversos sistemas de tipos sanguíneos, líneas dermopapilares, etc., que dependen de loci diferentes y que no están sujetos a modificación externa alguna y permanecen constantes con la edad. De aquí que sea posible calcular las frecuencias alélicas en poblaciones diferentes con respecto a esas características, y es interesante observar que esas frecuencias varían,

a veces extremadamente. En algunos casos podemos considerar, con toda lógica, que cierto carácter sea desafortunado, aunque no claramente patológico; en otros casos, no sabemos qué utilidad adaptativa comporta el carácter, si es que tiene alguna.

Es obvio que la especie humana es genéticamente politépica: las frecuencias alélicas en gran cantidad de loci difieren de una a otra población. Toda población procreadora es polimórfica; en muchos loci se encuentran dos o más alelos en proporciones que, posiblemente, se mantienen por selección. Muy pocos alelos están enteramente restringidos a las poblaciones de cualquier región. Las poblaciones vecinas es más verosímil que se parezcan entre sí respecto a frecuencias alélicas más que a otras poblaciones alejadas, aunque las migraciones conocidas por la historia debieron tender a aminorar estas diferencias.

De acuerdo con la ley de Hardy-Weimberg, los genes alélicos —caso de los grupos sanguíneos del sistema ABO— solamente pueden estar en equilibrio en poblaciones con determinadas propiedades. La población ha de ser numerosa y constante. La reproducción tiene que ser libre, es decir, debe haber ausencia de asociación matrimonial; deberá existir aislamiento genético con respecto a otras poblaciones. Igualmente, los genes de cualquier serie alélica de la población deben estar igualmente sujetos a las fuerzas de selección natural y no deben mutar para que no se alteren las frecuencias relativas de uno y otro. Finalmente, deberá estar ausente el fenómeno de la deriva genética.

Fácilmente se comprende que estas condiciones ideales raramente se cumplen en su totalidad y en consecuencia los cambios evolutivos que explican las diferencias observadas entre poblaciones que en un tiempo fueron semejantes, nacen como resultado de la alteración de una o más condiciones de las que mantenían el equilibrio genético. Los genes raramente están en verdadero equilibrio, si es que lo están alguna vez, aunque muchos se aproximen a este estado ideal durante períodos suficientemente largos. La comparación de las frecuencias de los grupos sanguíneos de las poblaciones modernas con las de las poblaciones primitivas, o con las de poblaciones alejadas, que se sabe emigraron de un tronco ancestral común, indican que tales frecuencias han existido con sólo pequeños cambios durante muchos años.

El origen de las diferencias genéticas y, en consecuencia, su posible influencia taxonómica y evolutiva en las poblaciones puede atribuirse a factores que actúan modificando las frecuencias de los genes. Se ha llegado a este concepto, principalmente, tras el magnífico trabajo matemático de WRIGHT (1940) en los Estados Unidos y de FISHER (1953) en Inglaterra. Estos investigadores han ideado métodos estadísticos para analizar la interacción de los factores que intervienen alterando el equilibrio de los genes en las poblaciones.

#### *Distribución mundial de frecuencia de los alelos del sistema ABO*

Puesto que el sistema ABO fue el primero que se descubrió y puesto que es tan importante en las transfusiones de sangre, hay más información sobre este sistema que sobre cualquier otro.

El alelo recesivo  $I^0$  se presenta con la mayor frecuencia en casi todas las poblaciones procreadoras y es mucho más común que el  $I^A$  o el  $I^B$  en la mayoría de la gente. Esto hizo pensar que el grupo sanguíneo O fuese, en algún tiempo universal en la Humanidad, pero el descubrimiento en Primates no humanos de antígenos casi idénticos a los A y B, nos lleva a suponer que el polimorfismo en ese locus es muy antiguo, probablemente anterior a la evolución de la familia Hominidae.

De acuerdo con los datos recopilados por MOURANT (1958) y otros investigadores se observa escasa presencia del alelo  $I^0$  en la región que se extiende por Egipto, la India y China, mientras que Sudamérica presenta la mayor frecuencia de este alelo. La siguen América del Norte y Australia, mientras que Europa occidental y partes de África meridional van a continuación.

El alelo  $I^A$  ocupa el segundo lugar en frecuencia mundial. Se presenta con frecuencia muy alta entre los lapones escandinavos y los indios blackfoot de las llanuras septentrionales de América del Norte, mientras que en Europa occidental, Polinesia y Australia del Sur es muy común. Sólo en algunas partes de la India, China y regiones adyacentes es menos frecuente este grupo sanguíneo que el B. El grupo sanguíneo A se presenta en dos formas:  $A^1$  y  $A^2$ . El alelo  $I^{A^2}$  es recesivo respecto del  $I^{A^1}$ , pero codominante con el alelo  $I^B$  y dominante sobre el  $I^O$ . La variante  $A^2$  es mucho más restringida en su distribución geográfica que otros alelos del sistema ABO. Casi falta completamente en Asia oriental y en las islas del Pacífico y entre los nativos de América las frecuencias son bajísimas. En el África oriental, en Arabia del sur y en algunos otros lugares a lo largo de la costa europea, la proporción relativa de  $A^2$  respecto de  $A^1$  es mayor que en ningún otro lugar. Al objeto de explicar esta irregular distribución del alelo  $I^{A^2}$ , KIRK (1962) señala la existencia de una importante relación entre la frecuencia del  $I^{A^2}$  y el alelo r del sistema Rh. Los aislamientos genéticos en las castas superiores en la India suelen tener mayores frecuencias de este alelo que las castas inferiores y ello se debe al hecho de que las castas indias son auténticas poblaciones endógamas y en las que para muchos loci se observa tanta variación como la que pudiera observarse entre poblaciones de regiones distintas.

Por su parte el alelo  $I^B$  es más común en Asia meridional, central y oriental que en otras partes del mundo. Está ausente o con frecuencias muy bajas en la mayor parte de las poblaciones nativas de América y en la mayoría de Australia, siendo raro en Europa occidental, especialmente entre vascos y lapones. Las zonas de Europa donde este alelo es más común son también las zonas que fueron más frecuentemente invadidas por pastores nómadas procedentes de Asia, como hunos, mongoles y otros muchos, tal como sugiere CANDELA (1942).

El estudio y conocimiento de la distinta distribución genética del sistema ABO tiene indudable interés en la Antropología no sólo desde el punto de vista del establecimiento de las diferencias raciales, sino también para el conocimiento del origen filético y parentesco entre las distintas razas. BOYD (1950) atendiendo a diferentes caracteres hemáticos realizó una clasificación de la Humanidad que coincide con la clásica de los grandes troncos raciales. Pero una cosa es fijar las características de los grandes

troncos y otra la de poder explicar el origen de las semejanzas o diferencias entre razas o entre variedades raciales. El poder dilucidar, por ejemplo y como se ha dicho, si los vascos son los representantes modernos de unos hipotéticos primitivos europeos o, si, por el contrario, su composición en factores hemáticos es el resultado de fenómenos de endogamia, deriva genética, mutaciones recurrentes u otros, es realmente problemático.

La selección puede fijar características que no reporten aparente ventaja alguna. Así sucede con aquellos caracteres considerados como «neutrales» desde el punto de vista selectivo, que se hallan en asociación genética con otros que sí son positivamente seleccionados. Se trata, por tanto, de respuestas correlacionadas que obedecen al proceso genético conocido con el nombre de pleiotropía, considerado en su más amplio sentido. En consecuencia, y como muy bien ha sido señalado por DOBZHANSKY (1969), toda precaución es poca cuando se trate de considerar como neutrales a determinados genes, ya que por ejemplo, los grupos sanguíneos, tenidos por neutrales desde el punto de vista selectivo, se hallan también bajo los efectos de la selección natural según se deduce de las observaciones realizadas por distintos autores en los últimos años.

#### *La selección de los alelos del sistema ABO debida a enfermedades*

Dado que un huésped no produce normalmente anticuerpos contra sus propias proteínas, tal como señala MOURANT (1954), tampoco podrá ser capaz de producirlas contra un antígeno bacteriano o vírico de reacción cruzada y por consiguiente ser más susceptible que los huéspedes con otros tipos de antígenos.

En 1958 LEVINE encontró que los hijos de madres del grupo O y rh desarrollan eritroblastosis menos frecuentemente que los hijos de madres A, B o AB rh. La explicación que se da es que los anticuerpos maternos anti-A y anti-B destruirían los eritrocitos del feto A y B antes de que puedan sensibilizar a la madre.

Por su parte VOGEL (1960) encontró que los individuos del grupo sanguíneo A son más susceptibles a la viruela que los de otros fenotipos. La explicación se encuentra en el hecho de que al contener el virus un antígeno similar al A del grupo sanguíneo del huésped, éste no fabrica el correspondiente anticuerpo o de hacerlo destruirá, al mismo tiempo, sus propios hematíes. El mismo autor y sus colaboradores encontraron igualmente que los individuos del grupo O presentan mayor resistencia a la infección por el microbio productor de la sífilis.

En 1961 VOGEL y colaboradores encontraron que el bacilo de la peste bubónica contiene un antígeno denominado H, que presenta las mismas características químicas cualitativas que las sustancias A y B, aunque se diferencian cuantitativamente en la composición de los glúcidos constituyentes de las mismas. Este antígeno H también existe en las personas del grupo sanguíneo O, de tal modo que los anticuerpos que destruyen al virus, si es que tales anticuerpos son producidos, también atacan a los eritrocitos del huésped.

CHUNG y MORTON (1961) a su vez sostienen que la incompatibilidad ABO puede dar lugar a aborto espontáneo en los primeros meses de embarazo, lo que genera una fuerte fuerza selectiva contra una continuación del polimorfismo ABO.

MCDONALD y ZUCKERMAN (1962) encontraron que los individuos del grupo sanguíneo A presentan mayor resistencia al virus de la influenza. Estos mismos autores encontraron también que los individuos del grupo A presentaban, mucho más frecuentemente de lo que era de esperar, enfermedades producidas por el adenovirus.

En un trabajo publicado en 1963, NEWCOMBE ha descrito el efecto cuantitativo de la pérdida de los fetos como muy correlacionado con el número de los antígenos principales (A, B, Rh) de que carece la madre, siendo una excepción notable las madres AB Rh-negativas.

De la misma manera se han señalado asociaciones entre la úlcera péptica y el grupo sanguíneo O y también entre el cáncer de estómago y el grupo A, aunque para estos casos el valor selectivo quizá sea menor ya que, como señala MCKUSICK (1964), es difícil creer que esta asociación haya tenido mucha influencia en la distribución mundial de los grupos ABC, dado que estas enfermedades suelen aparecer en edades en las que ya no es de suponer una gran interferencia en la reproducción.

Hechos similares de asociación se han señalado también entre determinadas enfermedades y otros factores hemáticos responsables de los distintos grupos sanguíneos, en particular para el sistema Rh.

No cabe duda, pues, de que las frecuencias alélicas del sistema ABO pudieron haber sufrido profundas alteraciones con ocasión de epidemias padecidas por determinadas poblaciones, incluso en períodos muy cortos de tiempo. Pero aun sin recurrir a estos casos de mortandades masivas (recuérdese que más de la mitad de la población de Inglaterra y aproximadamente veinticinco millones de habitantes de Europa murieron de peste a mediados del siglo XIV), el efecto selectivo de las enfermedades a lo largo del tiempo sobre determinados alelos y bajo particulares condiciones del medio ha debido producir importantes alteraciones en las frecuencias génicas de ciertas poblaciones o regiones del Globo.

De lo anteriormente expuesto se deduce que resulta altamente arriesgado en Antropología sacar conclusiones precipitadas o dar interpretaciones simplistas, dado que los distintos problemas frente a los que solemos encontrarnos son fenomenológicamente complejos y conocemos aún muy poco de los distintos mecanismos y factores implicados en los mismos. Al hablar del origen, semejanzas o diferencias filéticas entre las distintas razas hay que actuar con suma prudencia.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- AIRD, I., BENTALL, H. H., y ROBERTS, J. A. F. (1953).—«A relationship between cancer of stomach and the ABO blood groups». *Brit. M. J.*, 1 : 799.
- BOYD, W. C. (1950).—«Genetics and the Races of Man, an Introduction to Modern Physical Anthropology». Little Brown Company-Boston.
- CANDELA, P. B. (1942).—«The introduction of Blood Group B into Europe». *Human Biology*, 14 : 413-43.
- CHUNG, C. S. y MORTON, N. E. (1961).—«Selection at the ABO locus». *Am. J. Human Genet.* 13 : 9.
- DOBZHANSKY, T. (1969).—«Evolución humana». Ed. Ariel-Barcelona.
- FISHER, R. (1953).—«Population Genetic». *Proc. Roy. Soc. (London)*, 141 : 510.
- KIRK, R. L. (1961).—«Blood-group Interaction and the World Distribution of ABO Gene  $p^2$  an Rh gene  $r(cde)$ ». *Am. J. Human Genetics*, 13 : 224-32.
- LEVINE, P. (1958).—«The influence of the ABO system on Rh hemolytic disease». *Human Biol.*, 30 : 14.
- MCDONALD, J. C. y ZUCKERMAN, A. J. (1962).—«ABO blood groups and acute respiratory virus disease». *Brit. M. J.*, 2 : 89.
- McKUSICK, V. A. (1964).—«Human Genetics». Prentice-Hall, Inc-New Jersey. Publicado en castellano por UTEHA, México.
- MOURANT, A. E. (1954).—«The Distribution of Human Blood Groups». Blackwell Scientific Publications-Oxford.
- MOURANT, A. E., KOPEC, A. C. y DOMANIEWSKA-SOBCZAK, K. (1958).—«The ABO blood groups. Comprehensive tables and maps of World distribution». Blackwell Scientific Publications-Oxford.
- NEWCOMBE, H. B. (1963).—«Risk of fetal death to mothers of different ABO and Rh blood types». *Am. J. Human Genet.*, 15 : 449.
- VOGEL, F., PETTENKOFER, H. J. y HEMBOLS, W. (1960).—«Über die Populationsgenetik der ABO-Blutgruppen: 2. Mitteilung. Genhäufigkeit und epidemische Erkrankungen». *Acta. Genet. (Basel)*, 10 : 267.
- WRIGHT, S. (1940).—«The Statistical Consequences of Mendelian Heredity». Oxford University Press-New York.

# **SOBRE LA ULTRAESTRUCTURA DEL ENDOSTERNITO DE Araneus diadematus CLERCK**

Por

**GUADALUPE GONZALEZ BASCHWITZ**

Departamento de Zoología. Facultad de Ciencias.  
Universidad de Oviedo

La musculatura cefalotorácica o prosómica de Arácnidos se inserta fundamentalmente en dos tipos de formaciones. En primer lugar los apodemas, que son formaciones ectodérmicas de la cutícula, desempeñando entonces la cutícula externa el papel de auténtico esqueleto externo. La segunda formación es interna, se trata del endosternito, del cual nos ocuparemos.

El endosternito en Arácnidos es una pieza esquelética de forma triangular y plana, dividida en dos brazos en su parte anterior. En corte transversal se distingue una parte plana central y dos cuerpos laterales más gruesos. Está situado entre el tubo digestivo del cefalotórax y los ganglios subesofágicos del sistema nervioso.

Puede considerarse como la pieza clave de la musculatura cefalotorácica de Arácnidos, ya que en él se insertan la mayoría de sus músculos. En Arácnidos son los siguientes:

1) Los músculos del intestino anterior: dos compresores del labio y los dilatores de la faringe.

2) Los músculos propios del endosternito:

Suspensores dorsales (en n.º de 4 pares).

Suspensores ventrales.

Suspensores posteriores.

3) Los músculos de los apéndices. Los músculos insertados en el endosternito que van a los apéndices, regulan el movimiento de las caderas. Esta pieza está pues en relación directa en la locomoción y agilidad de movimientos de los Arácnidos.

Desde el punto de vista morfológico e histológico, el endosternito ha sido material de estudio de varios autores: MILLOT (1943), SCHIMKEWITCH, W. (1893), (1895), BERNARD. H. M. (1894), LECENDRE (1969-70), POCOCK, R. J. (1902). GILTAY (1926). Sin embargo, hasta la fecha, su ultraestructura es un tema prácticamente desconocido, tan solo G. SICHEL y P. ALICATA (1918), han hecho una notificación sobre

la ultraestructura de *Pholcus phalangioides*. Hemos pues considerado de interés realizar un trabajo de investigación que aclare la ultraestructura de esta pieza tan fundamental en Arácnidos con ayuda del microscopio electrónico.

Considerado embriológicamente, existen dos puntos de vista sobre el origen del endosternito:

La primera teoría sobre su origen es la de I. R. LANKASTER (1884), el cual tras haber realizado diversos trabajos embriológicos en Arácnidos llegó a la conclusión de que el endosternito proviene de una hoja mesodérmica por transformación o esclerificación de fibras musculares. Posteriormente L. J. POCKOCK (1902), se pronunció por la hipótesis mesodérmica y J. MILLOT (1949), también apoyó esta teoría.

La segunda teoría es la de H. M. BERNARD (1894), el cual dice que el endosternito de los Arácnidos es un derivado ectodérmico procedente de la fusión de apodemas hipodérmicos pertenecientes a los escleritos coxales.

El problema del origen tiene la suficiente importancia para que nos hayamos decidido al estudio de esta pieza que es además singular de los Artrópodos Quelicerados.

Este trabajo ha abordado el problema principalmente por el método de estudio de las ultraestructuras.

## MATERIAL EMPLEADO Y METODOLOGIA

El trabajo se realiza sobre abundantes ejemplares de la especie *Araneus diadematus* (C) antes denominada *Epeira diadema* o araña común de jardín, recogidas en las cercanías de Oviedo (Fuso de la Reina) durante el mes de septiembre de 1972.

Se han utilizado las siguientes técnicas histológicas:

Fijación del material para su observación en microscopio óptico:

— Alcohol 70 %.

— Formol 4 % en solución amortiguadora Millonig.

Fijación para microscopía electrónica:

— Formol 4 % en solución amortiguadora Millonig.

— Glutaraldehído al 5 % en solución Millonig durante un tiempo variable (alrededor de 10 h), al curso del cual las piezas han sido trasladadas a una solución lavadora de sacarosa 6,84 % en solución Millonig.

Inclusiones en Parafina y Celoidina-Parafina (método de Peterfi) para microscopio óptico.

Tinciones empleadas para cortes de parafina:

— Hematoxilina-Eosina.

— Hematoxilina-Orange G.

— Tricrómico de Cajal (fuchina, ácido pícrico y carmín de índigo).

— Modificación de Gallego.

— Variantes de impregnaciones argénticas de F. Castro y Ramón y Cajal y tinción con Azul de Toluidina para cortes en Durcupan A. C. M.

Para estudio de la ultraestructura, procedimos a una impregnación en tetróxido de osmio y posterior inclusión de las piezas en Durcupan A. C. M. Cortes con ultramicrotomo L. K. B. y observación de los mismos en microscopio electrónico Philips 300 M.

## RESULTADOS

Histológicamente, la estructura del endosternito aparece como un tejido consistente de apariencia fibrosa y homogénea en el que se abren cavidades ocupadas por grupos de gruesas células de aspecto globoso y grueso núcleo. Millot ha calificado estas células como de naturaleza condroide (fig. 1). Podemos considerar el endosternito como un tendón plano, resistente y elástico al que se unen numerosos músculos.

Con aumentos suficientes al microscopio electrónico, la estructura aparentemente homogénea, se resuelve en una fina trama de fibras entrecruzadas. Estas fibras son de naturaleza claramente colágena, tipo nativo (GROSS, 1961), presentan un período típico en el que aparecen alternativamente bandas horizontales claras y oscuras; el período en conjunto tiene siete listas claras alternadas con otras siete oscuras, dos de éstas muy finas y próximas (que corresponden a la banda clara), la figura 2 ilustra claramente sobre ello. El período tiene una longitud de 600 Å aproximadamente y las fibras un grosor comprendido entre 700 Å y 1.800 Å. En la zona laminar del endosternito (parte central) la disposición de estas fibras es más paralela y en los cuerpos laterales las fibras se sitúan entrecruzadamente. En medio de esta trama de fibras colágenas se encuentran los núcleos algo alargados con gránulos en su interior, sin mostrar una diferenciación especial (fig. 3).

Dentro de la estructura del endosternito hemos diferenciado un segundo tipo de fibras colágenas (fig. 4) que teniendo el período de igual longitud a las descritas, son, sin embargo, mucho más finas, de aspecto delicado; su período es igualmente de unos 600 Å pero su grosor es de 250 Å aproximadamente. Estas fibras están dispuestas formando una especie de cápsula que rodea las cavidades lagunares del endosternito.

La figura 5 nos muestra un paso gradual de las gruesas fibras de colágena que forman el tejido denso del endosternito a las finas fibrillas que constituyen la envoltura de las células alojadas en las cavidades lagunares centrales. Dentro de estas cavidades se alojan el segundo tipo de células que hemos mencionado, grandes, redondeadas, con citoplasma de apariencia granular constante y con un grueso núcleo. Cada una de estas células está rodeada por una cápsula de fibrillas colágenas que separan unas de otras (fig. 6), recordando la estructura fibrosa de la cubierta de los adipocitos en los vertebrados. En su interior aparecen a veces unos cuerpos en forma de gránulo que por su aspecto pudieran ser lisosomas, pero no podemos afirmar con precisión su significación (fig. 7).

Es de destacar que las fibras de colágena constituyentes del tejido denso del endosternito presentan una disposición preferentemente entrecruzada, aunque las más gruesas tienden a llevar una cierta dirección, mientras que las fibrillas colágenas finas

se disponen paralelamente tanto en la envoltura de las células condroides como en las inserciones musculares.

En la superficie del endosternito y próximas al punto de inserción muscular (fig. 8) aparecen unas células con núcleos bien diferenciados de tamaño mediano. Mientras que G. Sichel y P. Allicata en sus estudios en células similares del endosternito de *Pholcus phalangioides* no encuentran casi estructuras citoplásmicas en ellas, nosotros en células equivalentes de *A. diadematus* hemos visto abundancia de estructuras: dictiosomas, abundante condrioma y unos grandes gránulos de secreción o bien de digestión. En la superficie de contacto de estas células con la masa de endosternito aparece una zona de granulaciones densa. Estas células requerirían una mayor atención y posterior estudio.

Las inserciones musculares en el endosternito tienen lugar de un modo casi directo. Las fibras musculares que llegan al endosternito se ven rodeadas de numerosas fibrillas colágenas en disposición paralela. Estas fibras son similares a las que rodean a las células condroides y se encuentran en el punto de inserción entre el músculo y el tejido del endosternito propiamente dicho (fig. 8). Nos proponemos continuar estudiando estas inserciones en trabajos sucesivos.

Completamos este estudio con un análisis sumario de la estructura muscular. Las fibras musculares que se insertan en el endosternito de *Araneus* son de forma cilíndrica; en la parte central se encuentra el núcleo y el citoplasma indiferenciado con sus estructuras celulares, tales como el condrioma. Hacia la periferia se disponen radialmente campos miofibrilares diferenciados, esta estructura es semejante a la que presentan los músculos somáticos de Escorpídos. (M. AUBER).

Las fibras musculares poseen una estriación longitudinal paralela muy fina todo a lo largo de los haces musculares la cual es interrumpida cada 5 micras por una banda horizontal más densa que concede al haz muscular una periodicidad como corresponde a una fibra muscular estriada (figs. 9 y 10). Los núcleos de las células musculares son alargados en el sentido del haz muscular y de contenido granular. Aparecen en las fibras musculares gran abundancia de mitocondrias muy ricas en crestas tubulares de disposición radial que ocupan todo el estroma de la mitocondria (fig. 11). Serán objeto de estudio más detallado posterior.

## CONCLUSIONES

El tejido conectivo fibrilar en los Artrópodos no Quelicerados está muy poco desarrollado, limitado casi exclusivamente a la pared del mesénteron. En los Quelicerados la estructura del endosternito es claramente fibrilar y formada por fibras de colágena típicas; lo que aparta totalmente esta estructura de los enditos o apodemas que sirven de inserción a los músculos en su parte distal.

El hecho de que el endosternito sea de naturaleza colágena ayuda a aclarar el problema del origen embriológico de esta pieza. Dado que las fibras colágenas se presentan fundamentalmente en tejidos de origen mesodérmico, su presencia en el

endosternito de *Araneus diadematus* (Araneido) confirmaría su procedencia mesodérmica, de acuerdo con la teoría de I. R. Lanckaster. Para mejor confirmación continuamos trabajando en el origen embriológico de esta estructura.

No cabe la menor duda de que la estructura encontrada no tiene nada que ver con la quitina, que es siempre de origen ectodérmico en los Artrópodos. Resulta interesante que una misma fibra muscular se una en sus dos extremos a estructuras de origen embriológico distinto. Resultando de gran interés la aclaración en detalle de estas conexiones, en las cuales continuamos trabajando.

#### BIBLIOGRAFIA

- M. AUBER, in «The Ultrastructure of the animal cell», L. T. Threadgold (1967) Pergamon Press.
- BERNARD, H. M. (1894).—«The endosternite of Scorpio compared with the homologous structures in other Arachnida». Ann. Maj. nat. Hist., 13, pp. 18-20, plate III.
- BROWN, B. (1939).—«The musculature of Agelena naevia» Journ. Morph. vol. 64, 115-154, pl. 1-12.
- EDMUND, B. SANDBORN.—«Microscopie Photonique et electronique de tissus et de cellules».
- GILTAY, L. (1926).—«Notes sur la morphologie du squelette cephalothoracique de *Galeodus Carpius*». Bir. Ann. Soc. Zool. Belg., 56, pp. 27-32.
- GROSS, J. (1961).—Scient. Amer, 204 : 5, 120.
- LEGENDRE, R. (1969-70).—«Les variations de l'importance relative de l'endosternite mésodermique en rapport avec l'éthologie chez les Araignées». Bull. Mus-Hist. nat. 2.° rév, 4 (suppl 1): 14-17.
- MILLOT (1949).—Morphologie générale et anatomie interne des Arachnides in P. P. Grassé, traité de Zoologie, 6, Masson, Paris.
- POCOCK, F. J. (1902).—«Studies on the Arachnid Endosternite». Quart. f. micr. Sc, 46 pp. 225-262.
- S. RAMÓN y CAJAL y F. DE CASTRO.—«Elementos de técnica de micrografía del sistema nervioso». Tipografía Artística, Madrid.
- B. ROMEIS.—«Guía-formulario de técnica histológica». Editorial Labor, S. A.
- R. G. SANTANDER.—«Técnicas de Microscopia Electrónica en Biología». Aguilar.
- SCHIMKEWITSCH, W. (1893).—«Sur la structure et sur la signification de l'endosternite des arachnides». Zool. Ann., 16 : 300-308.
- SCHIMKEWITSCH, W. (1895).—«Lleber Bau und Entwicklung des Endosternits der Arachnidess». Zool: Jahrb. Anat. Ont, 8 : 191-216 planchas 10 y 11.
- SICHEL, G. ALICATA, P. (1968).—«Sull'ultrastruttura dell'endosternite degli Aracnidi. L'endosternite di *Phlocus phalangioides*». Boll. Zool. 35 (1/2); 143-146.

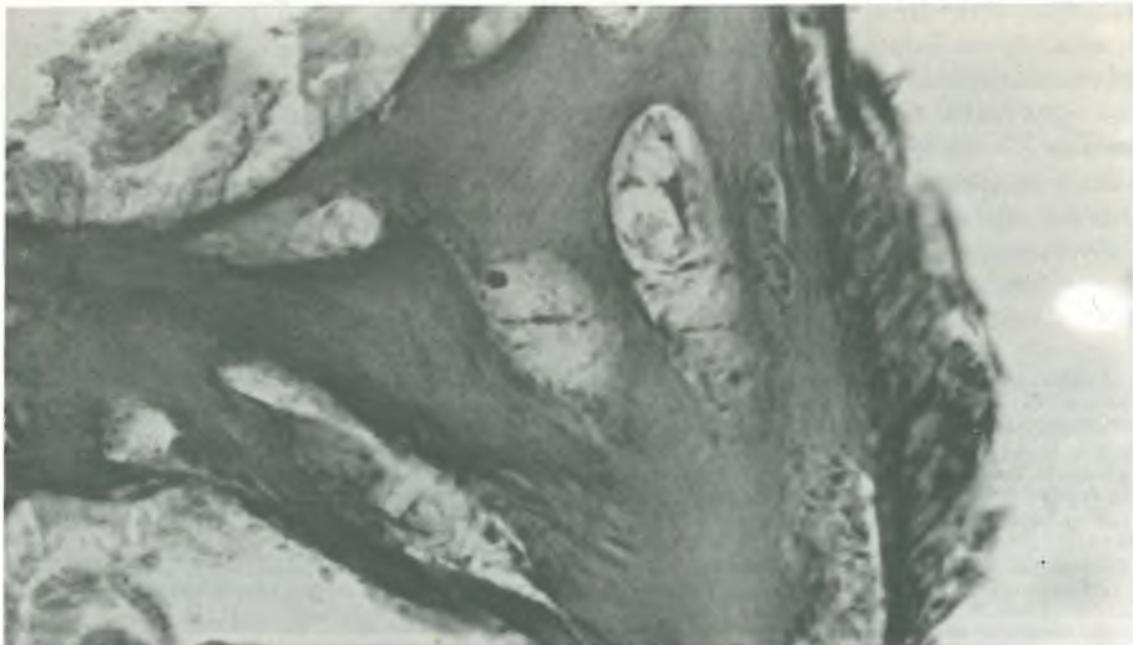


Fig. 1.—Corte transversal de endosternito de *A. diadematus*. Tejido fibroso homogéneo, presentando cavidades en las que se alojan grupos de células de aspecto globoso;  $\times 800$ .

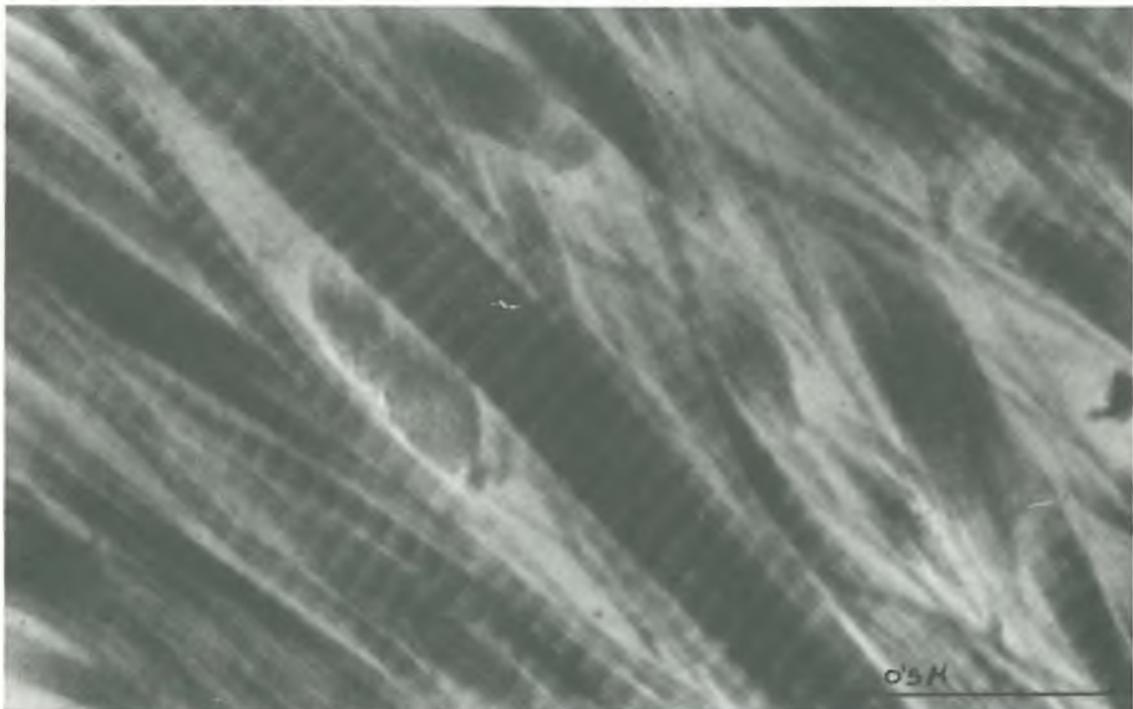


Fig. 2.—Trama de gruesas fibras colágenas, tipo nativo; que constituyen el tejido fundamental del endosternito, presentan una estriación típica, con un período de 600 Å aproximadamente.



Fig. 3.—Núcleo de forma ovalada y consistencia granular situado entre la trama de gruesas fibras colágenas del endosternito de *A. diadematus*.



Fig. 4.—Fibrillas colágenas finas, período 600 Å y grosor 250 Å aproximadamente que forman la cubierta o cápsula de las cavidades lagunares del endosternito.



Fig. 5.—Tránsito de las gruesas fibras colágenas que forman el tejido denso del endosternito a las finas fibrillas, también colágenas, que constituyen la envoltura de las células alojadas en las cavidades lagunares centrales.

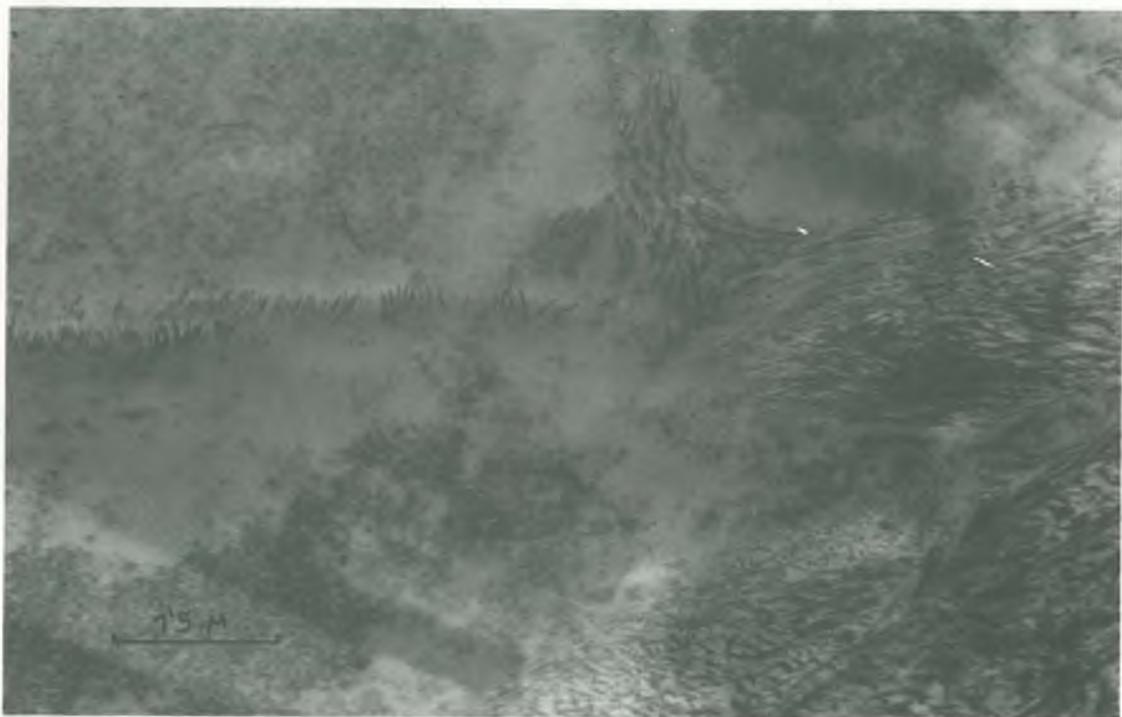


Fig. 6.—Tabiques de finas fibras colágenas, en disposición paralela, separando entre sí cada una de las células de naturaleza condroide del endosternito;  $\times 16.400$ .

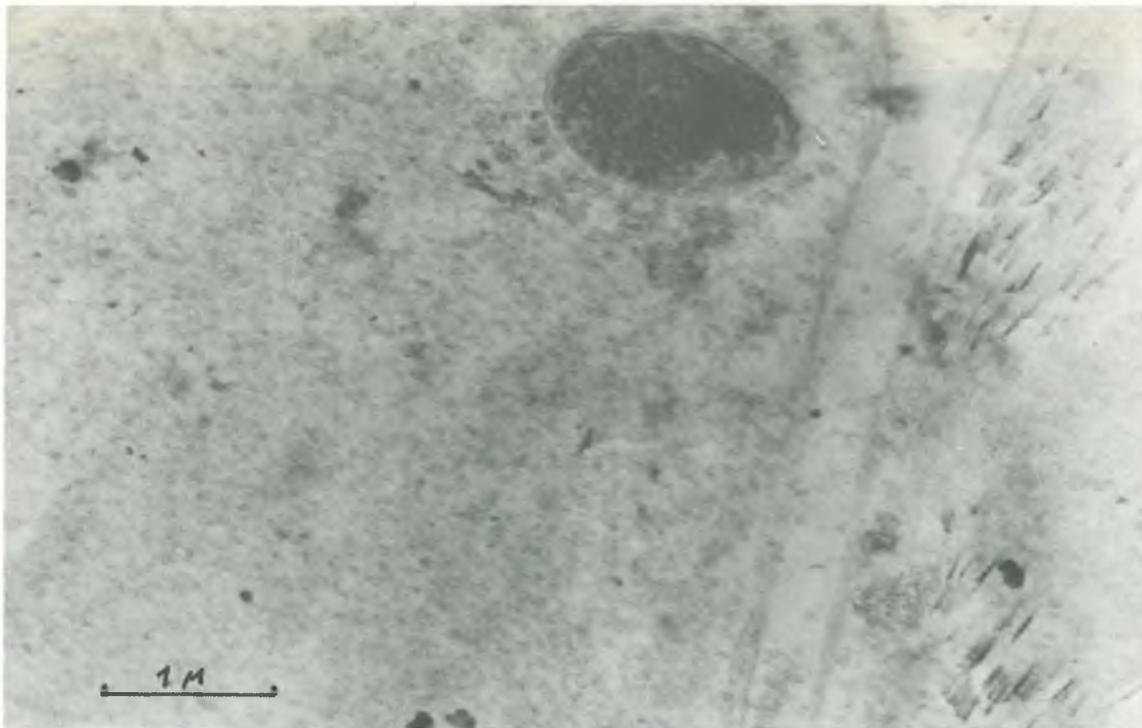


Fig. 7.—Citoplasma granuloso y homogéneo de las células vesiculosas o condroides del endosternito, en su interior aparece un cuerpo en forma de gránulo de aspecto lisosómico.

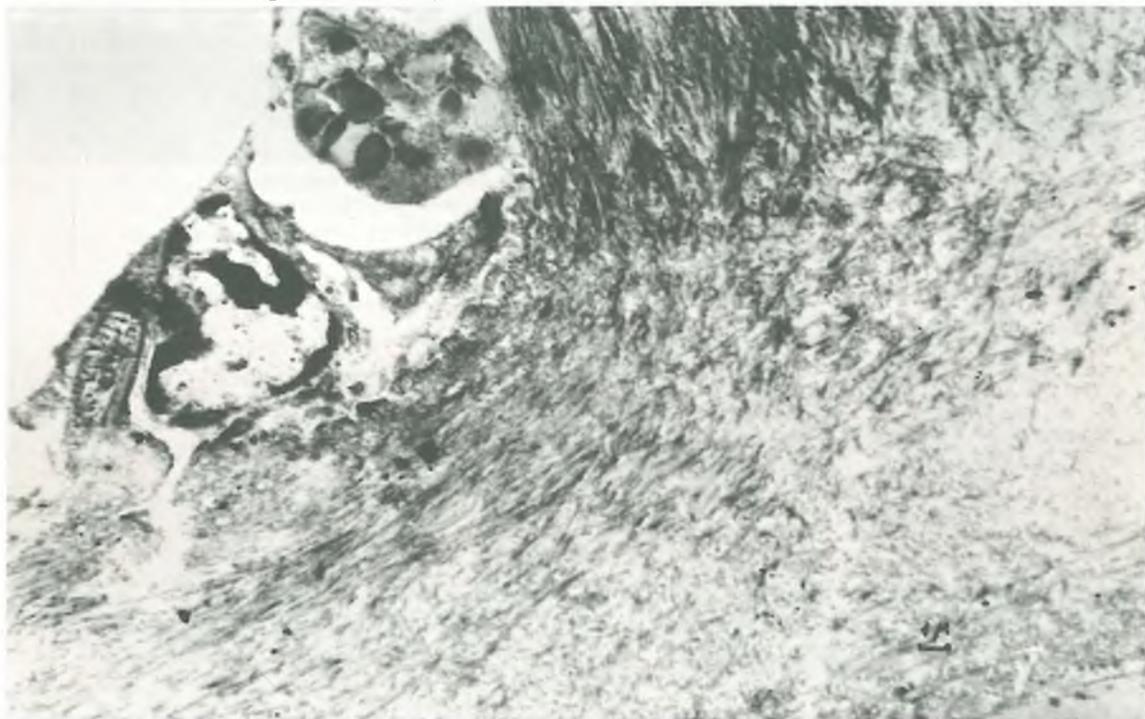


Fig. 8.—Corte del endosternito de *A. diadematus* a nivel de la inserción muscular. En la parte superior de la foto se observan las fibrillas colágenas dispuestas paralelamente que se encuentran en el punto de inserción muscular. A la izquierda, células superficiales del endosternito con núcleo granular mediado y ricas en estructuras citoplásmicas.



Fig. 9.—Fibra muscular de *Araneus diadematus*; presenta una banda transversal cada 5 micras aproximadamente. En su eje central se disponen longitudinalmente los núcleos alargados y las mitocondrias.

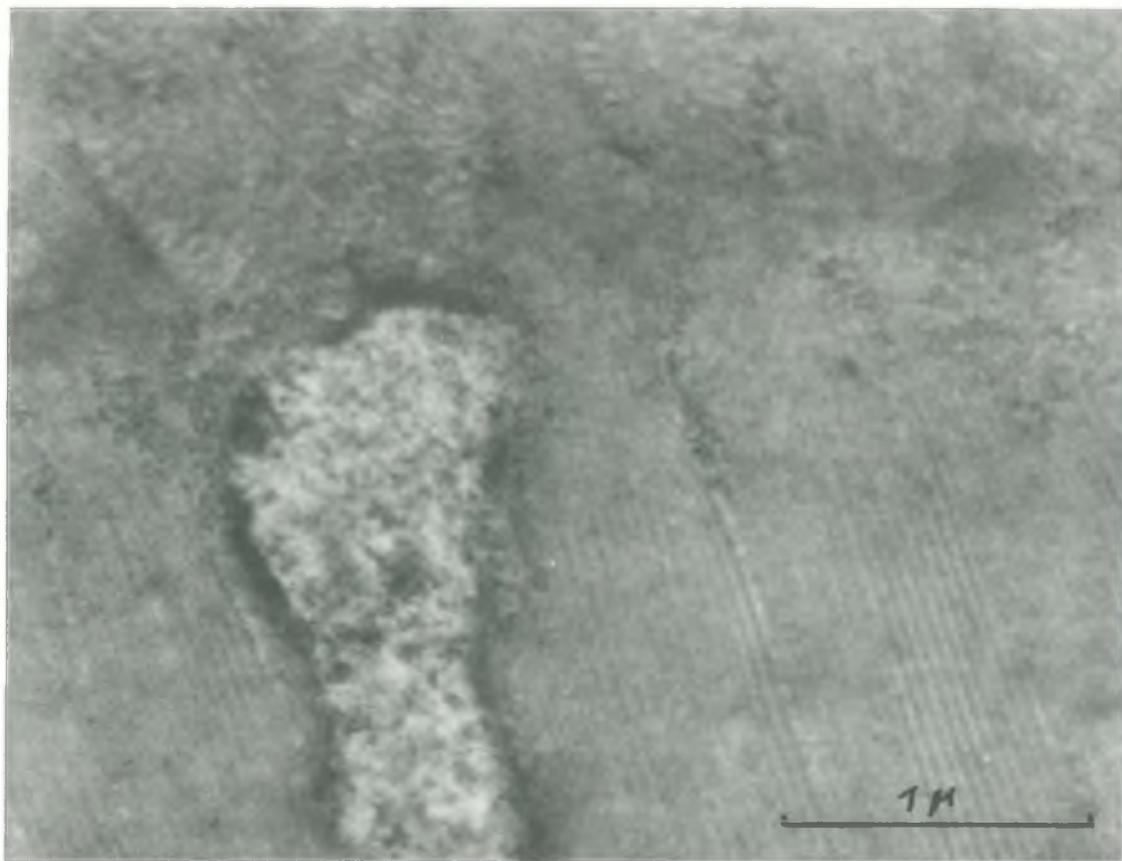


Fig. 10.—Finísima estriación longitudinal de las fibras musculares de *A. diadematus* interrumpidas transversalmente cada 5 micras por una banda opaca. A la izquierda se puede apreciar el extremo de un núcleo del músculo de interior granuloso.

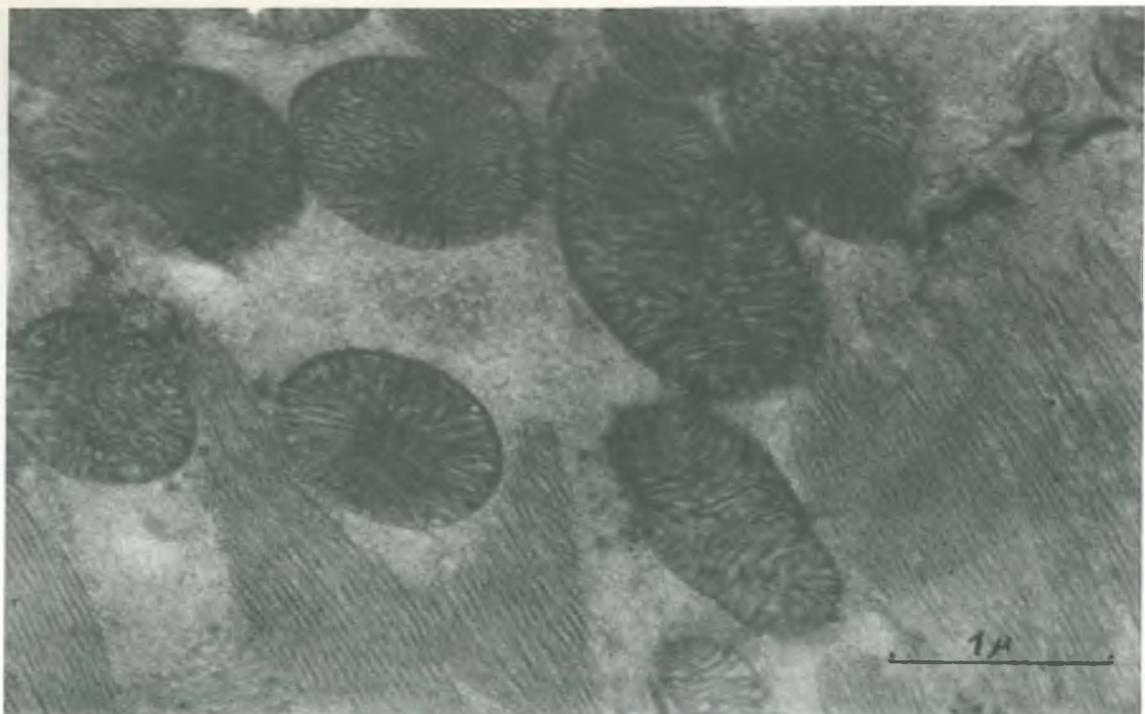


Fig. 11.—Mitocondrias del tejido muscular, ricas en crestas tubulares de disposición radial que ocupan todo el estroma de la mitocondria.

# LECCIONES, PARA LOS ESTUDIOS MONOGRAFICOS DEL DOCTORADO, SOBRE “FUNDAMENTOS DE LAS DESIGUALDADES SOCIALES”

Por

Prof. Dr. M. REPRESA

Cátedra de Dirección de Empresas

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo

## 1. GRUPOS HUMANOS Y ESTRUCTURA SOCIAL

*El concepto de grupo.*—El hombre no vive aislado sino que se relaciona y se asocia con otros semejantes con los que coopera y comparte su existencia. Un mismo individuo pertenece simultáneamente a varias asociaciones humanas, en la familia, con los amigos, durante el trabajo..., pudiendo entrar o salir de algunas de ellas en el transcurso del tiempo. El estudio de las situaciones extraordinarias en que algún hombre se ha desarrollado marginalmente a la compañía de sus congéneres —tipo *Tarzán*— pone de manifiesto experimentalmente la importancia que tiene la sociedad humana en las características del comportamiento individual (1). Claro que éste no es el caso de los sujetos extrañados de la sociedad después de recibida una educación en el seno de la misma —tipo *Robinsón*—.

Para explicar la estática, o modo de ser, y la dinámica, o modo de actuar, de las asociaciones humanas se introduce en sociología el concepto de «grupo». El grupo humano es un conjunto de individuos, con cierta estabilidad espacio-temporal, que tienen intereses comunes y entre los que existe un intercambio preferente de información, es decir un sistema de comunicaciones propio. Los grupos humanos degeneran en simples «reuniones», que pueden ser conjuntos o colectivos respecto a determinado criterio, cuando se debilita una de las dos condiciones con que se han caracterizado: La comunidad de objetivos o la esfera de interacción.

*Sociedades.*—Concretamente la «sociedad» de un sujeto está constituida por la intersección de los grupos a que pertenece. El término «sociedad» en sentido abstracto se aplica a los grandes grupos que incluyen al individuo en su seno. Una sociedad proporciona a sus miembros valores, normas de comportamiento, actitudes y creencias propias, lo que constituye su «cultura». Conviene distinguir a veces entre «cultura»

y «civilización», reservándose el primer vocablo para designar el ideario común y el segundo para referirse a los medios materiales de que dispone una cultura, una sociedad, en orden a poder funcionar conforme a sus ideas.

Hay grupos pequeños, con pocos miembros, o «microgrupos» que pueden tener fines muy específicos, como sería el caso de una Empresa. Otros grupos son muy grandes, los «macrogrupos», en los que los fines sociales derivan de cierta comunidad de destino de sus miembros, como podría ser el caso de una nación. La nación cabe considerarla como un macrogrupo o sociedad, porque los súbditos tienen un área de problemas propios en razón de su historia, del asiento geográfico, de los recursos económicos, de su lenguaje, de la aportación a las cargas colectivas y, en general, de la acción del recinto de soberanía en que viven. De tales razones geopolíticas surgen los objetivos comunes y el sistema preferente de comunicaciones.

*Roles y «status» de los miembros de un grupo.*—Cuando los fines de un grupo son algo complejos, para poder dirigirse eficazmente hacia su consecución, los miembros tendrán que cooperar con diferentes actividades. La distribución de los planes de conducta supone adjudicar a ciertas personas determinados papeles o «roles».

Como contrapartida de los deberes exigidos por el ejercicio de un rol, se confiere a los individuos que han de representar los papeles, por la comunidad o por sus delegados, ciertos derechos correlativos más o menos específicos, lo que da lugar a una cierta «situación» de los individuos en el grupo. Se llama «status» de un miembro del grupo a la situación que ocupa en relación con los otros como contrapartida del papel que ejerce en la sociedad.

*Organización y estructuras.*—La distribución de actividades entre los miembros de un grupo y la regulación de sus funciones en la tarea colectiva, constituye la «organización» de dicho grupo. La asignación de «status» y de roles a los individuos da lugar, por una parte, a que los miembros tengan ciertas expectativas sobre el comportamiento de sus prójimos y, por la otra, a que, en relación con tales expectativas, nazcan juicios de valor sobre la importancia de las personas, adscribiendo a cada «status» un «prestigio» que afecta al individuo que le ocupa.

La organización de un grupo, y el consiguiente establecimiento de escalas de prestigio, origina una «estructura» en las sociedades. Esta estructura es en parte lógica, en cuanto que resulta necesaria y suficiente respecto a los fines del grupo, pero puede ser en parte psicológica (no lógica) en relación con los deseos de prestigio propio y la estimación subjetiva de los prestigios ajenos.

*Estratificación de los grupos.*—El proceso de nacimiento y desarrollo de los grupos nos ilustra sobre la aparición en el seno de los mismos de subgrupos caracterizados por intereses propios, aun dentro de los comunes que aceptan todos los miembros de la sociedad. Así se produce siempre una estratificación concéntrica en torno a las figuras del líder y del jefe, apareciendo su camarilla de refuerzo, los ejecutivos, los ejecutantes y algunos periféricos o desviados que acabarán alienándose. Las fronteras de estos subgrupos forman parte de la estructura, apareciendo un gradiente de atracción centrípeta que da estabilidad al conjunto.

En los macrogrupos las estructuras llegan a ser muy complicadas, habida cuenta del tamaño de la sociedad y de la complejidad de sus fines, pero el fenómeno de estratificación subsiste y, junto a otras estructuras formales e informales, aparece una sucesión de capas caracterizadas por cierta equivalencia de roles y cierta similitud de prestigio de los «status» correspondientes.

*Clases sociales.*—En la estructura concéntrica de los macrogrupos, la «clase social» puede definirse como el subgrupo caracterizado por la equivalencia de deberes y derechos del sistema rol-«status» de sus miembros. La clase social será una capa, que puede estar, a su vez, formada por estratos más finos, dentro de la estructura concéntrica regulada por la disminución de prestigio.

*Refuerzo y supresión de las clases sociales.*—Las clases sociales aparecen en los macrogrupos como consecuencia de su organización, pero al margen de la estructura formal deliberada para la consecución de sus objetivos. Los sociólogos —y los políticos!— se han planteado la cuestión de si debería tenderse a reforzar o a debilitar la estratificación de las sociedades para perfeccionarlas. Los antecedentes históricos extremos sobre esta cuestión corresponden a la India y a Rusia.

En la India, desde hace cerca de 3.000 años, las clases sociales están muy marcadas y constituyen barreras impermeables, de manera que los «status» individuales vienen determinados por la herencia (status de adscripción) practicándose una endogamia que sólo permite los matrimonios intraclase (2). A este tipo social tan cerrado se llama «régimen de castas» y comprende principalmente, como es sabido, los sacerdotes (Brahmins), los guerreros (Ksahatriya), los mercaderes (Vaisya), los trabajadores y campesinos (Sudra) y los expulsados de su casta por quebrantar tabús, que se llaman descastados o intocables (Haridans). El régimen de castas, pese a haber mostrado en este caso tan gran estabilidad temporal, parece intolerable a nuestra cultura occidental y, por otra parte, no ha resultado eficaz en el desarrollo del país.

En Rusia se abolieron deliberadamente las clases sociales a raíz de la revolución bolchevique, lo que constituyó un ensayo tan desgraciado que hubo de ser corregido antes de los 20 años, porque la sociedad sin clases (oficiales) era estéril. «Debemos crear escalas salariales en las que se tenga en cuenta la diferencia entre los obreros no cualificados y los especialistas; entre el trabajo duro y el fácil. Es intolerable la situación en la que el especialista de una planta siderúrgica obtiene de su trabajo los mismos ingresos que una limpiadora». Este párrafo fue escrito nada menos que por STALIN (3).

Teniendo en cuenta la experiencia histórica y el origen organizativo que antes se ha considerado, se concluye que las clases sociales no pueden eludirse. Para unos sociólogos constituyen la esencia de la organización de los macrogrupos. Para otros se trataría simplemente de estructuras parásitas irreducibles.

## 2. EL DINERO COMO INDICADOR DE LA CLASE SOCIAL

*Identificación de las clases sociales.*—Según nuestros conceptos, una clase social quedaría identificada por la variación del gradiente de prestigio. Pero es cosa bien

diferente explicar un fenómeno mediante un modelo y la «praxis» de medir los estados de las variables correspondientes. Así para determinar las clases de una sociedad se utilizan estos tres métodos:

— El objetivo, que consiste en estudiar el conjunto de variables ligadas a cada «status». A cada clase social corresponderá un intervalo multidimensional, un paralelotopoide cuyas aristas son los valores de que se trate en cada caso. Pero las variables de «status» no se presentan como independientes, sino que aparecen intercorrelacionadas, de manera que es posible la inferencia estadística de los estados de unas en función de las otras y así referir sólo a algunas la identificación de la clase. En este orden de ideas se basan los cuestionarios tales como las escalas de CHAPIN, de WERNER, de SEWELL y otras análogas más modernas (4).

— El método subjetivo consiste en explorar entre los miembros del propio grupo que se estudia su sentido o sentimiento del nivel que ocupan en la estratificación concéntrica.

— El método de los juicios de prestigio consiste en hacer una prospección, en el propio grupo, de los prestigios que los miembros conceden a los diferentes «status».

*Renta y «status».*—Para identificar las clases sociales se utilizará en esta exposición el método objetivo, eligiendo como variable-indicador el derecho a percibir determinadas rentas en relación con el «status» que se disfruta.

El dinero es el denominador común de los valores económicos que constituyen una buena parte de los bienes materiales e inmateriales a que se puede aspirar como derechos de «status». Pero ni el dinero es valor de cambio de todos los bienes, ni el dinero «presente», en concepto de renta actualmente percibida, es signo de «status» del grupo de procedencia, que puede ser dominante a estos efectos sobre el grupo de pertenencia. Quiere esto decir que el indicador dinero no tendrá valor absoluto y menos individual para el pronóstico de la clase social. Es un indicador estadístico que, como más tarde se verá, tiene con «la clase» un coeficiente de correlación del orden de + 0,9, de forma que la comunidad de conceptos, expresada por el cuadrado de dicha correlación, puede estimarse hacia el 81 %.

No se tiene siquiera la pretensión de que la renta percibida sea «el mejor» indicador de la clase social del perceptor: La inteligencia general o la profesión, por ejemplo, tienen correlaciones más altas y, desde el punto de vista de la rigidez del enlace con la variable que se trata de medir, serían más eficaces. La preferencia manifestada por el dinero como indicador de clase deriva principalmente de su universalidad como signo de «status» y de la naturaleza muy evidente de su distribución.

*Diversificación de rentas percibidas.*—ADAM SMITH, el economista precursor del liberalismo capitalista, reducía las fuentes de renta a la tierra, a los capitales y a los salarios. MARX fundamentó teorías muy diferentes distinguiendo, de forma todavía más simplista, dos categorías de perceptores: Los burgueses, dueños de los medios de producción, y los proletarios, que crean la riqueza manejando como asalariados aquellos medios. En los macrogrupos modernos y muy civilizados en que estamos inmersos —y nos parece de un idealismo ingenuo ponerles el calificativo de «capitalistas»— la

TIERRA	ARRENDAMIENTOS	
	CENSOS	
	EXPLOTACION DIRECTA	AGRARIA
	EXPLOTACION DIRECTA	FORESTAL
	EXPLOTACION DIRECTA	GANADERA
F. URBANAS	ARRENDAMIENTOS	
	USO Y DISFRUTE	
VALORES Y DINERO	DIVIDENDOS, CUPONES BENEFICIOS	
	INTERESES	
	CONCESIONES PROPIEDAD INTELECTUAL	
	ARRENDAMIENTO O CENSOS SOBRE NEGOCIOS	
NEGOCIOS	COMERCIALES	
	INDUSTRIALES Y MINEROS	
TRABAJO	SUELDOS Y SALARIOS	
	PARTICIPACIONES POR GESTION	
	HONORARIOS DE PROFESIONES, ARTESANOS, OPERARIOS, ARTISTAS	
	PROPIEDAD INTELECTUAL	
VARIOS	PLUS VALIAS E INGRESOS ATIPICOS	
	PENSIONES Y HABERES PASIVOS	
	RENTAS EXTRANJERO	
	DONACIONES, NEGOCIOS DE COYUNTURA Y ESPECULACION	
ILICITOS	CONTRABANDO, MERCADO NEGRO, DEFRAUDACION	
	JUEGO, ETC. ETC.	

Fig. 1

división entre burgueses y proletarios no resiste una crítica seria. Es evidente que en la sociedad hay hijos de Marta e hijos de María, pero no es nada fácil concretar qué marbete conviene a cada uno de nuestros prójimos. Si se suponen dos familias de 8 miembros cada una, con percepciones idénticas limitadas a la renta nacional «per cápita», consideremos dos situaciones. La primera familia, fuertemente solicitada por la sociedad de consumo, gasta todo su dinero. La segunda ahorra 100.000 pesetas al año en valores industriales. Es fácil comprobar la rápida divergencia de ingresos en un futuro previsible. Uno de los alumnos de esta clase (5) ha realizado los cálculos oportunos al ritmo de crecimiento de los valores más cotizados de nuestra Bolsa en los últimos años. La familia ahorradora podría duplicar su renta a partir del 9.º año; triplicarla a partir del 12.º y multiplicarla por 14 en el año 20, en el que dispondría de un capital de cerca de 43 millones de pesetas.

Concretándose al trabajo como fuente de ingresos, las situaciones posibles son múltiples. Los catálogos ocupacionales registran varios millares de profesiones para ser ejercidas por los individuos socialmente activos. En la figura 1, como una simple muestra de su diversidad, se reúnen las principales fuentes de rentas en nuestra sociedad, a cuya variedad de orígenes, en relación con el «status», hay que unir las circunstancias de empleo por los perceptores (viviendas idénticas, por ejemplo, pueden tener alquileres en relación 10 a 1 y aun mayores, según estas circunstancias).

Como consecuencia de la pluralidad de causas incidentes, como situación de hecho irremediable de nuestra sociedad, en los macrogrupos de tamaño nación fácilmente se pasa de los  $10^5$  grupos perceptores con cuantías diferentes. Se verá seguidamente el papel que juega este índice de diversidad  $N \geq 10^5$  en las diferencias de cuantía de las rentas.

*Curva de cuantía de las percepciones.*—Si ordenamos los  $N$  grupos perceptores de una sociedad (macrogrupo de tamaño nación) por orden creciente de las cuantías, por ejemplo anuales, y se hace corresponde a cada una de ellas, como abscisa, los ingresos líquidos correspondientes, como ordenadas, se obtendrá una nube de puntos que, según comprueba la experiencia, es susceptible de muy buenos ajustes por perezcuatrices de la forma  $y(N + 1 - x)^p = A$ , siendo  $N$  el número de grupos perceptores diferentes y  $p$  y  $A$  constantes.

Este tipo de curvas fueron introducidas por el economista W. PARETO (1897) y encontradas luego en la descripción de otros fenómenos sociales por G. K. ZIPP (1949).

En la figura 2 se representa la curva ZP correspondiente a las cuantías de rentas en un macrogrupo, ofreciendo sobre ella una escala convencional de clases sociales con 7 puntos. La razón  $\frac{BD}{OC} = \alpha$  se llama «apertura del abanico de cuantías» y es inmediato comprobar que  $\alpha = N^p$ . En la tablita de la propia figura 2 se dan los valores de  $\alpha$  para diversos valores de  $p$  y de  $N$ .

La derivada de la curva ZP es  $\frac{dy}{dx} = p \frac{y}{N + 1 - x}$  y la segunda derivada

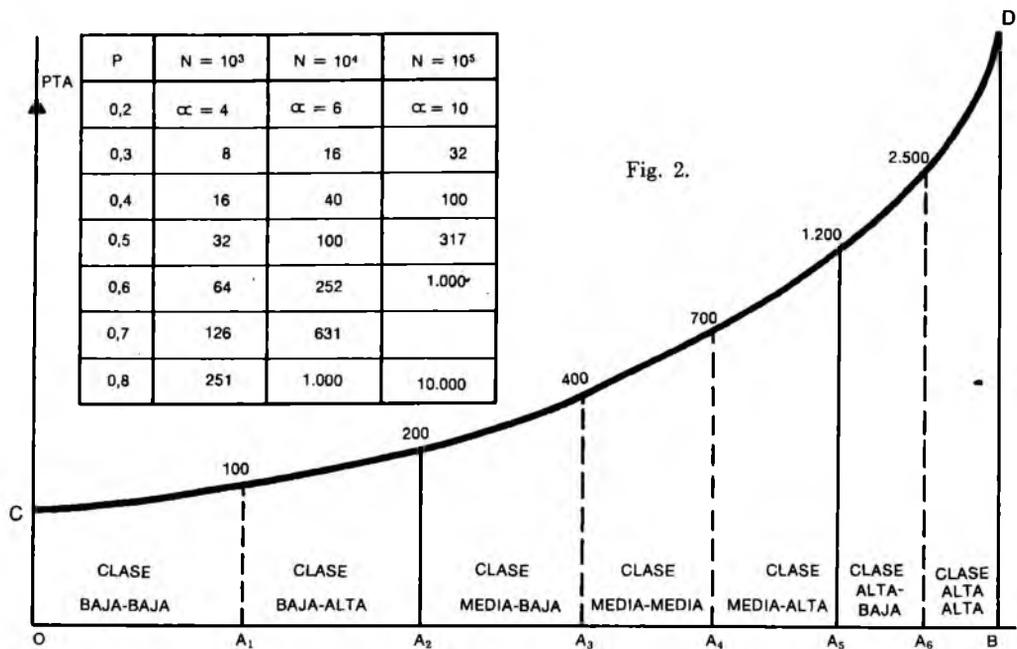


Fig. 2.

$\frac{d^2y}{dx^2} = p(1+p) \frac{y}{(N+1-x)^2}$ . Al ser ambas positivas en el intervalo que nos interesa, la curva ZP es cóncava y los incrementos de renta resultan crecientes al pasar de cada grupo perceptor al siguiente.

*Curva de densidad de perceptores.*—El número de personas que perciben la remuneración correspondiente al subgrupo  $x$  varía según una curva normaloide (figura 3), de manera que las retribuciones extremas son menos frecuentes que las medias y tanto más raras cuanto más se apartan de éstas. La distribución figurada se refiere a la sociedad norteamericana actual (1971) (6) cuya comparación se ofrece, en la propia figura, con otros estudios sociológicos muy conocidos realizados antes en aquel país (7).

Si  $y = N(x)$  es la curva acumulativa correspondiente a una distribución, la renta total de los miembros del macrogrupo vendrá dada por la integral de STIELTJES

$$RT = \int \frac{N}{(N+1-x)^p} dN(x) = f(A,p,N).$$

*Consecuencia de los ajustes anteriores.*—A). *Origen de las curvas ZP.*—Estas curvas se presentan como situación de equilibrio entre sollicitaciones opuestas para la distribución de una característica en un grupo. Veamos el ejemplo de «la torre de Babel»: Cada participante en la construcción desearía, por una parte, entenderse con los demás en el lenguaje propio, exclusivo, pero, por otra parte, comprende la conveniencia de que todos los colaboradores tengan un idioma común. El resultado es una

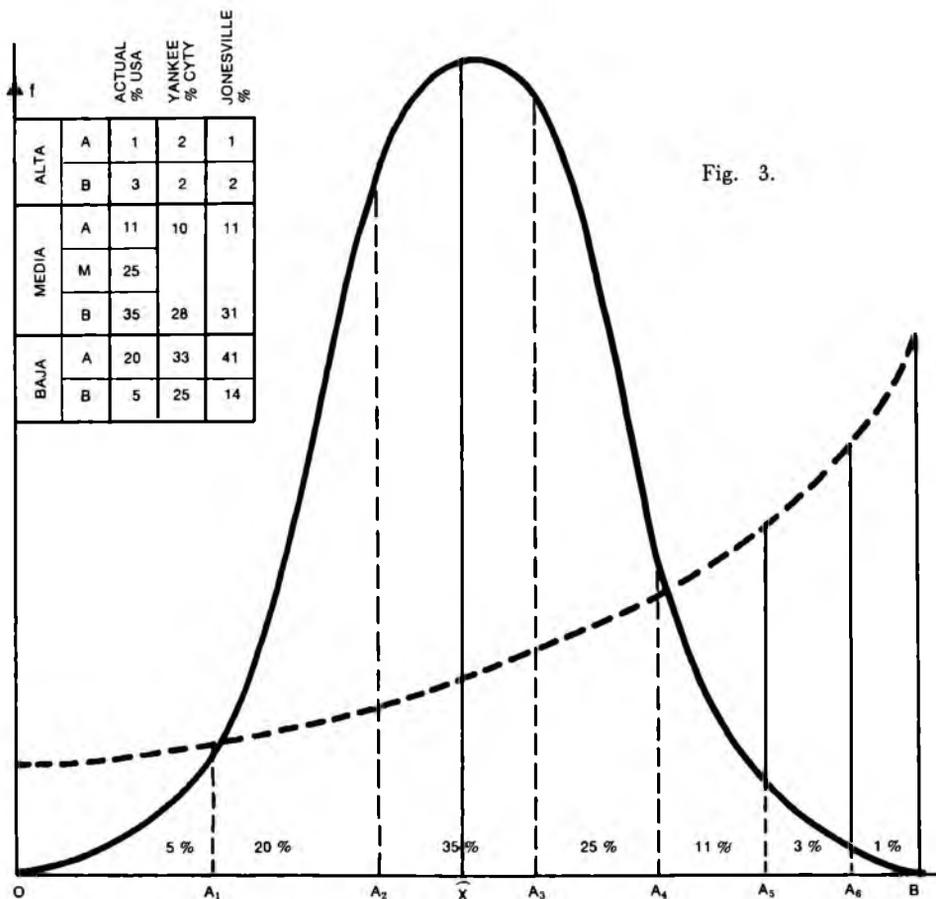


Fig. 3.

distribución de las lenguas según el modelo ZP. En el caso del dinero, el equilibrio entre la rapacidad egoísta individual y el deseo de justicia distributiva conduce al mismo tipo de perecuatriz de ajuste.

B) *Concavidad de las curvas ZP.*—Las cuantías de las percepciones se organizan según una curva cóncava por el principio praxeológico del mínimo económico, al concentrarse el mayor número de perceptores en el centro del intervalo. Por ser el dinero un bien económico, y por tanto escaso, otro tipo de curvas con los mismos extremos corresponderían a políticas mucho más caras y que, por tanto, no resultarían estables. Por otra parte en ellas de no aumentar el incremento de percepción con las responsabilidades de «status», la motivación para el ascenso a los altos puestos de la sociedad sería escaso. Si se pagara al hombre simplemente en proporción inversa al número de sujetos capaces de actuar al nivel  $N + 1 - x$ , para una distribución uniforme, se tendría hipérbola ordinaria, mucho más duras que las curvas ZP ordinarias en las que  $p < 1$ .

C) *Solicitud para ascender de status.*—El crecimiento de las curvas ZP viene regulado por la ecuación diferencia que antes se vio,  $\frac{dy}{dx} = p \frac{y}{N + 1 - x}$ .

Para un  $\Delta x = 1$  el «incremento de clase social», al ascenderse al escalón inmediato, es directamente proporcional a la situación que ya se disfruta e inversamente proporcional a la distancia al vértice de la sociedad. Esta formulación podría justificar la teoría de la envidia al escalón próximo y la de la ambición creciente cuando se van satisfaciendo necesidades de jerarquía inferior.

D) *El parámetro regulador de las desigualdades socio-económicas.*—La renta total disponible,  $RT = f(A, p, N)$ , dependerá de la constante A que variará fundamentalmente con los bienes disponibles; de la N, muy difícil de regular, y, sobre todo, de p, auténtico parámetro responsable del gradiente social. Cuanto menores sean los valores de p en una sociedad, menores serán las diferencias de percepciones interestrato. Para  $p = 0$  todos los miembros del macrogrupo recibirían la misma renta y no habría desigualdades. Pero, a la vez, el valor de p se ha comprobado que regula la actividad económica del macrogrupo: En una misma sociedad en las épocas de prosperidad p aumenta y en las de depresión p decrece. El valor histórico más bajo conocido en una nación, próximo a  $p = 0,3$ , correspondía a la Rusia postrevolucionaria y hubo de ser corregido, para acelerar el desarrollo del país. De la misma manera que la masa de las estrellas tiene que encontrarse entre límites determinados para que no se autodestruyan por los efectos antagónicos de la gravedad y de las fuerzas centrífugas, así ocurre con las sociedades en las que si p es bajo resultan estériles y se debilitan y, si p es alto, son inestables ante el exceso de discriminación que ahoga el macrogrupo en los anillos de sus clases.

E) *Efectos sobre la percepción de la variación de las constantes.*—Es inmediato, como se comprueba hallando las derivadas parciales de las ordenadas ZP respecto a cada una de las constantes, que, en el intervalo a que nos referimos, una percepción dada, correspondiente al grupo x, aumenta al aumentar A y disminuye al aumentar N o p. El fenómeno no es tan simple, sin embargo, porque realmente las tres variables no son independientes, como se ha visto al expresar  $RT = f(A, N, p)$ .

### 3. INTERCORRELACIONES ENTRE LAS VARIABLES DE STATUS E INDIVIDUALES.

*Definición de la clase social de un individuo.*—El dinero, ya se dijo, no puede identificarse con la clase social, sino que es sólo «un termómetro» de la misma. Un termómetro que mide el estado medio del cuerpo social y no el de cada molécula, al modo como se comporta un termómetro ordinario introducido en el seno de un gas.

La clase social de un sujeto depende de un conjunto de variables de «status» entre las que se pueden destacar, aparte de la renta percibida que se ha utilizado como indicador, el poder o derecho a dictar la conducta de otros miembros de la sociedad; la profesión o el prestigio ocupacional estimado; el número de años de maduración

exigidos para los «status»; el coeficiente intelectual; la propia sociedad del individuo, o sea el subgrupo de amistades y conocimientos que constituyen sus relaciones»; el conservatismo; los signos externos de su nivel de vida; el tamaño de la familia dependiente (que en Estados Unidos arroja correlaciones negativas); la pertenencia subjetiva a determinada clase; la pertenencia por prestigio a determinada clase; la profesión; etc., etc.

Son muchos los psicólogos que han estudiado estas variables (8) que aparecen intercorrelacionadas tal como se muestra en la figura 4 (9). A partir de cuadros análogos puede comprobarse que «la clase social» puede constituir un concepto consistente, mediante una investigación factorial en la que lleguen a explicarse todas las correlaciones en una única dimensión. Un eje, convenientemente orientado, representará «la clase social objetiva». Estos análisis se han realizado muchas veces (10) encontrándose las mayores correlaciones entre clase e inteligencia práctica ( $> +0,93$ ); entre clase y prestigio profesional ( $> +0,92$ ); entre clase y poder ( $> +0,91$ ) y entre clase y dinero ( $> +0,90$ ).

*Valores individuales y valores sociales.*—Se han justificado los mecanismos por los que en una sociedad se encuentran miembros con los derechos de «status», especialmente el dinero, en la proporción 1:1.000 y aún mayores. Parece cuestión esencial para enfocar el problema de la justicia distributiva en los macrogrupos preguntarse: ¿Son las desigualdades sociales imagen fiel de las desigualdades entre seres humanos? Se considerará esta cuestión en forma sistemática.

A) *Desigualdades entre los hombres.*—Tanto las variables humanas observables que son susceptibles de medidas físicas (como la talla, el peso, el número de glóbulos rojos por mm<sup>3</sup> de sangre, la velocidad de respuesta a los estímulos sensoriales,

		1	2	3	4	5	6
RENTA	1	1	0,65	0,51	0,76	0,65	0,90
PODER AUTORIDAD	2	0,65	1	0,57	0,79	0,47	0,92
CONSERVATISMO	3	0,51	0,57	1	0,56	0,49	0,61
PRESTIGIO PROFESIONAL	4	0,76	0,79	0,56	1	0,69	0,93
PERTENENCIA SUBJETIVA	5	0,65	0,47	0,49	0,69	1	0,67
PERTENENCIA OBJETIVA	6	0,90	0,92	0,61	0,93	0,67	1

Fig. 4.

etc., etc.), cuyo estudio constituye la antropología, como aquellas otras variables humanas que no son magnitudes físicas y se ponen de relieve mediante pruebas psicométricas (como la inteligencia general, la aptitud para el manejo de números, la aptitud para la lógica o para la música, etc., etc.), acusan diferencias muy apreciables de unos individuos a otros, distribuyéndose, por lo general, normalmente como ocurre con los items de una producción industrial en serie.

En las variables antropológicas se encuentran niveles en la proporción 1:1,5 y hasta 1:3 en algunas características. Por ejemplo, la talla media de los «akkas» (11) es de 1,38 m y la de los escandinavos es de 1,75 m, con razón de medias 1:1,27, lo que fácilmente supone encontrar relaciones 1:2 entre individuos.

En psicometría corrientemente no puede definirse la igualdad y la suma de estados de las variables que se utilizan (no son magnitudes físicas) por no existir en las escalas correspondientes cero absoluto. No hay, por ejemplo, ser vivo de inteligencia práctica nula: La raíz de una planta «se muestra inteligente» a través del geotropismo que la conduce hacia el medio en que puede prosperar. Se obtendrán, en el mejor de los casos, las llamadas «escalas de intervalos» sin que sea lícito establecer razones entre las medidas y, por consiguiente, carecería de sentido decir que un hombre es dos veces más inteligente que otro. No obstante, la analogía con el resto de las variables que tienen origen parecido y las medidas indirectas a través de los rendimientos, permiten suponer indiciariamente que las variables psíquicas mostrarán distribuciones parecidas a las encontradas para las variables antropológicas. En este sentido admitiremos proporciones de 1:1,5 y hasta de 1:3.

Las desigualdades entre los hombres proceden de la herencia y del medio en que se han desarrollado. El azar, obrando sobre los elementos del patrimonio hereditario, determina las cualidades innatas, mientras que el medio, desde el cuidado de la madre gestante hasta todo tipo de aprendizaje, madura aquellas potencialidades y hasta puede admitirse que haga nacer otras. El «mitchurinismo» ruso (1948-1952) (12) negaba los efectos de la herencia mientras que otros fanáticos del ultramendelismo prescindían por completo de los efectos del medio. Ambos extremismos se reconciliaron para siempre (?) en el campo, apolítico y frío, de los modelos matemáticos, cuando se estudiaron sistemáticamente las correlaciones de las variables, antropológicas y psicométricas, entre hermanos gemelos, criados juntos o por separado, y entre padres, naturales y adoptivos, con sus hijos educados en diferentes condiciones. Los datos disponibles ponen de manifiesto la influencia de ambos factores con pesos parecidos (ligeramente inclinados hacia la acción de la herencia) determinados por covarianzas que van, según las características de que se trate, de 0,1 a 0,3.

Desgraciadamente las fluctuaciones individuales sobre el prototipo humano son mucho mayores de lo que nos tiene acostumbrados la industria en sus productos, donde no se da el caso, por ejemplo, de que en dos automóviles de la misma serie uno corra el doble que el otro. El prototipo humano, sometido como único control de calidad a la supervivencia del ser, ofrece sujetos inútiles para la vida en la sociedad activa (descontado, naturalmente, el efecto de la edad) en más del 8 %. En la figura 5 se

C.I.	INTELIGENCIA	%	FUERZA FISICA	F. <sup>o</sup> MANUAL
< 70	DEFICIENTES MENTALES LLEGAN A HABLAR	3	DEFICIENTES FISICOS LLEGAN A ANDAR	> 15 Kg
70 85	TORPES, LLEGAN A NIVEL BACHILLERATO	12	DEBILES NO LLEGAN A IZAR SU CUERPO A LOS 16 AÑOS	> 25
85 115	NORMALES, LLEGAN A NIVEL UNIVERSITARIO	70	NORMALES, LLEGAN A IZAR SU CUERPO	> 35
115 130	LISTOS, PROFESIONALES BRILLANTES	12	FUERTES DEPORTISTAS HABLES	> 40
> 130	SUPERDOTADOS. DESTACAN COMO INTELLECTUALES Y CIENTIFICOS	3	ATLETAS. OBTIENEN MARCAS DEPORTIVAS	> 50
$\bar{X} = 110, \quad \sigma = 20$		$\bar{X} = 30 \quad \sigma = 9$		

Fig. 5.

ofrece como ejemplo un esquema muy simple sobre las diferencias interindividuales en inteligencia y fuerza física.

B) *Valor social de los hombres.*—Las «capacidades» de los hombres o, si se quiere, sus rendimientos y la eficacia de sus conductas en los diferentes roles sociales, depende de los niveles de las variables psicológicas y antropológicas a que nos hemos referido, como puede ponerse de relieve experimentalmente. Así, pues, los valores individuales pueden contemplarse como origen de los valores sociales y, en consecuencia, para apreciar estos habrá que partir de aquellos.

Es relativamente fácil comparar dos sujetos en una variable y, en tal sentido, admitir hasta relaciones de 1 : 3 en los estados que presenta. Si las cualidades deseables fueran independientes podría ensayarse adjudicar un «valor» al hombre multiplicando los valores de los niveles que presentase. Pero la mayoría de las cualidades humanas muestran entre sí correlaciones positivas (13) y, por ello, el método resultaría inaceptable. Las situaciones vitales ordinarias muestran los análisis factoriales que tienen de 3 a 6 dimensiones principales incorreladas. Admitiendo razones de 1:2 en cada uno de estos factores se obtendrían relaciones de «valores» de 1 : 2<sup>3</sup> a 1 : 2<sup>6</sup>, o sea, hombres 8 veces y aun 64 veces más valiosos socialmente que otros. En las medidas de rendimientos realizadas directamente llegan a distinguirse, por ejemplo, entre sujetos profesionalmente homogéneos (edad, experiencia, conocimientos, entrenamiento) relaciones de 1 : 3 entre cantidades y calidades de producción; entre accidentes e incidentes laborales; en absentismo; etc., etc. Para que en el trabajo pudieran estimarse proporciones de «valor» 1 : 64 habría que conceder a algunas tareas  $\frac{64}{3} = 21,3...$  veces más «importancia» que a otras. Piénsese que, de hecho, menos de un hombre de cada 20 es capaz de resolver un problema de 2.º grado.

C) *Valor social y valor concedido por la sociedad.*—Se ha llegado a admitir que puede haber hombres con valores sociales diferentes en la proporción 1: 64, o si se quisiera 1:100 (14), mientras que los indicadores de las desigualdades existentes en la sociedad acusan relaciones 10 y más veces mayores. Decir, por ello, simplemente que la estructura social es «injusta» resultaría demasiado sencillo. Hay que registrar el hecho y tratar de explicar la causa. Entretanto puede contestarse, en relación con la pregunta formulada al comienzo de este párrafo, que el valor concedido por la sociedad a los miembros no es una imagen fiel de los valores sociales de que son portadores los hombres, sino una proyección homotética con una razón muy alta.

Los motivos de la amplificación de valores por la sociedad procede de un fenómeno de «resonancia» de la personalidad en el seno del macrogrupo. Aun extrayendo seis factores incorrelados queda un amplio «residuo» en el espectro vital del hombre que produce la resonancia de algunos valores. Posiblemente un gran financiero, un experto proyectista, un buen director de la industria, o un profesional competente puedan constituir una élite 1:64, pero no 1:1.000. Por otro lado hay individuos que prestan servicios a la humanidad que difícilmente podrían valorarse (y que normalmente se valoraron mal): ¿Qué valor se asignaría al descubridor de los antibióticos o al hombre que mostró el camino para transformar la materia en energía?

#### 4. PSICOLOGIA DE LAS CLASES SOCIALES

*Esquema de la conducta e influencia en ella de la clase social.*—Podemos suponer que el hombre funciona como un ordenador (figura 6):

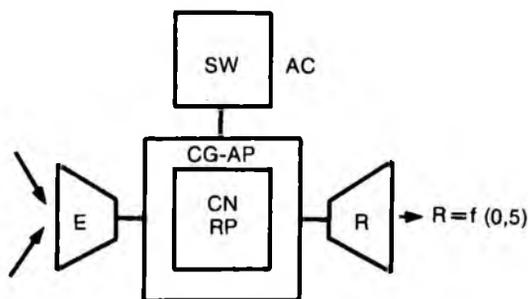


Fig. 6.

- Posee una entrada de información E constituida por los sentidos.
- Tiene un mecanismo para elaborar las sensaciones en el que se distinguen dos secciones:
  - Un «área cognoscitiva» CG en la que predominan las relaciones lógicas.
  - Un «área connativa» CN, psicológica pero no lógica, para elaborar las respuestas emocionales, agregando al área cognoscitiva el sentimiento y la pasión.

— En el tratamiento de la información por los elementos CG + CN intervienen ciertos programas SW disponibles en «la máquina» (un «software» en el lenguaje de la informática técnica), inscritos en el ser por las impresiones de su vida anterior, e incluso por las experiencias ancestrales de la especie, que constituyen las tendencias, hábitos, costumbres y prejuicios de valor.

— Como último elemento, el resultado de la elaboración es la conducta o respuesta  $R = f(0, I)$ , siendo 0 el conjunto de variables que determinan CG, CN y SW e I la información recibida.

En relación con el esquema anterior en el psiquismo humano cabe distinguir tres niveles:

— El nivel de «*aptitudes*» AP o posibilidades de modos de hacer, procedentes mayormente del área CG. Por ej. la inteligencia o la aptitud para la música.

— Otro nivel más profundo, el de los «*rasgos de la personalidad*» RP, responsables de los sentimientos, el humor, el genio, el carácter y, en general, otras variables del área CN.

— Todo el conjunto AT + RP está distorsionado por las «*actitudes*» AC, de las que son responsables los programas SW y que representan facilitaciones para la respuesta a determinados estímulos sobre los que el sujeto tiene experiencia.

La clase social polariza la información I recibida por los individuos, influye en la maduración de todas las variables del psiquismo y aporta programas propios a los sujetos con roles y «status» en algún modo equivalentes. La uniformidad de entrada, la acción de un aprendizaje en gran parte patrimonio del estrato en que se vive y la comunidad de reacciones de subgrupo a estímulos que se perciben en condiciones parecidas, trae como consecuencia una impronta en las respuestas, que es la acción de la clase social sobre el comportamiento. La propia «*permisividad*» social es mayor en las clases más altas y así, cuando se explora la actitud crítica manifiesta, se encuentra un mayor conformismo en las clases más bajas aunque la estructura latente sea muy distinta. No conocemos correlaciones entre estereotipos de la conducta y clase de procedencia y de pertenencia, pero se admite a menudo que los sesgos de clase son más manifiestos en la conducta de la mujer que en la del varón.

*Perfiles.*—En la figura 7 se ha ensayado una descripción de las clases sociales en función de algunas de las variables que parecen más afectadas por el nivel social. Se trata, naturalmente, de relaciones estadísticas y, por otro lado, los intentos de cuantificación de cualidades, aparte del convencionalismo que puede haber en este caso, tienen siempre el riesgo de hacer perder la esencia del fenómeno.

#### A) *Aptitudes.*

— La inteligencia general crece con el nivel social de los sujetos y sólo en los estadios más altos hay síntomas de que vuelva a decrecer ligeramente (15). Se achaca a menudo este resultado a que los tests empleados no están exentos de las influencias culturales correspondientes a las clases de la mitad superior de la escala.

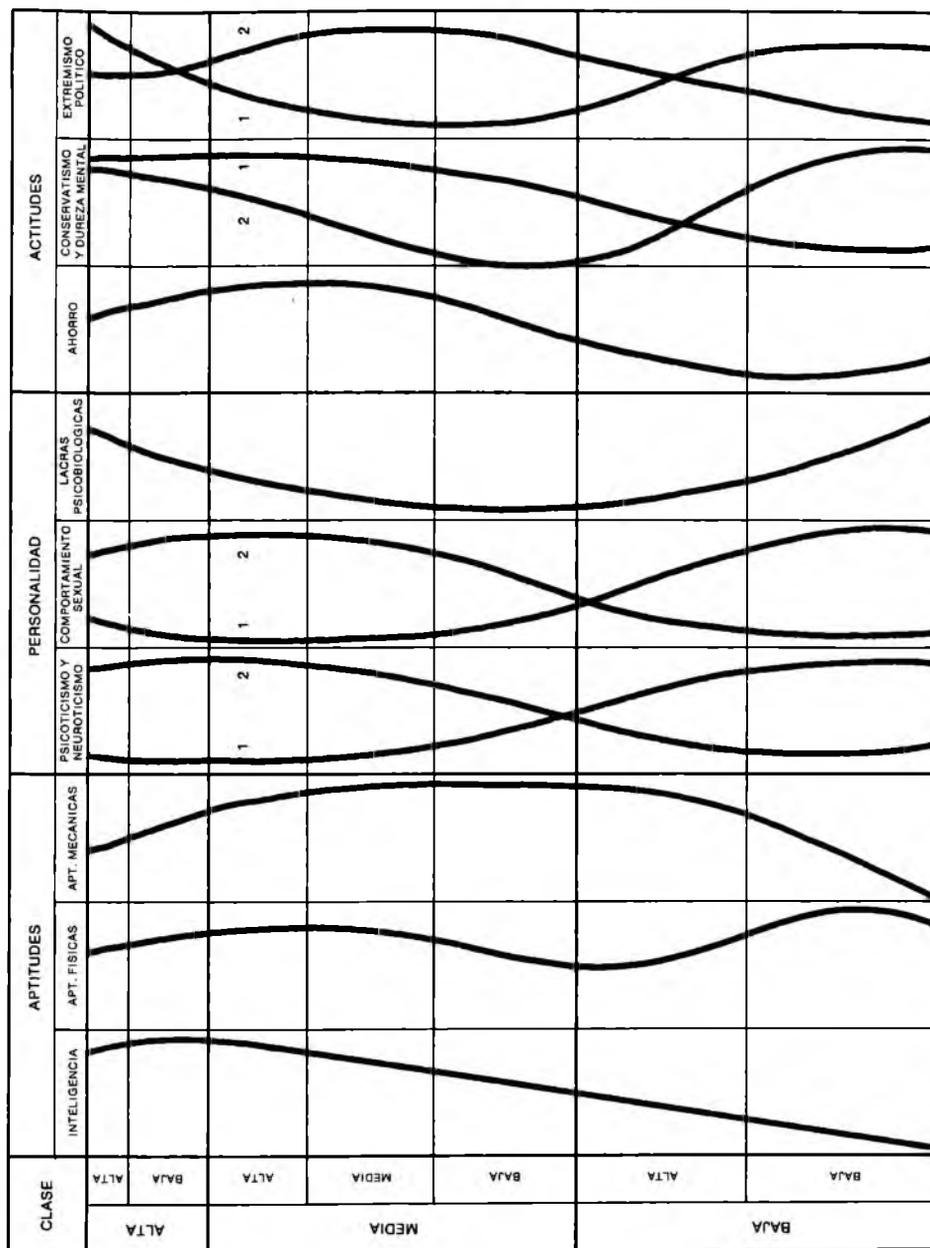


Fig. 7

— Las aptitudes físicas, fuerza y resistencia a la fatiga fundamentalmente, presentan un máximo en los estadios medios de la clase baja —trabajadores eficaces no especializados— y otro en la zona de las clases medias y altas —deportistas y atletas universitarios.

— Las aptitudes mecánicas presentan una evolución sencilla, creciendo rápidamente desde la base de la sociedad con máximo desarrollo entre las clases bajas altas y medias bajas, comenzando luego a decrecer. (En los tests de mecánica-física hemos obtenido muchas veces mejores puntajes en grupos de Ingenieros Técnicos que en grupos de Ingenieros Superiores.)

#### B) *Personalidad*

— Los desajustes personales acusan correlaciones muy claras con la estratificación social. Las clases bajas son más propensas a sufrir psicosis (1) mientras que en las altas predominan las neurosis (2) (16). Se objeta a estas conclusiones la diferente capacidad para los tratamientos hospitalarios de las diferentes clases.

— El comportamiento sexual de los niveles sociales es también muy claro: (17) Según se asciende en la escala aumenta la masturbación (2) y disminuyen las relaciones extramatrimoniales precoces (1). Parece que los estratos inferiores son más espontáneos, se encuentran menos inhibidos frente a los tabús sexuales.

— Las lacras biopsicológicas (excluidos los desajustes) disminuyen en el centro del intervalo, donde ya se atiende a las medidas higiénicas y a los regímenes dietéticos y hay, en cambio, menos tendencia a las prácticas de la endogamia social.

#### C) *Actitudes* (18)

— La actitud ahorrativa es virtud de los estratos medios mejor situados. La contrahuella de esta curva correspondería a la «solicitud de la sociedad de consumo», que sería máxima en las clases bajas desde los estadios medios, lo que quieren y no pueden, y vuelve a crecer en las clases privilegiadas que buscan el refinamiento en el consumo. Entre los desamparados de la fortuna, que nada tienen, ceden hasta los deseos de consumir. En las clases de economía débil hay muestras de una especie de «desesperación de ahorro» que les induce a un consumo menos selectivo en las ocasiones que pueden abordarlo.

— La actitud conservadora crece con la clase social y sólo, paradójicamente, en los estadios más altos del macrogrupo aumenta algo el radicalismo (1). La «dureza mental» (2) es máxima en los extremos y mínima en el centro del intervalo. La clase media es conservadora y «blanda» y, por ello, religiosa y humanitaria. Las clases altas y bajas son socialmente más crueles.

### 5. ESTABILIDAD DE LAS CLASES SOCIALES

*Variables estructurales y evolución de las sociedades.*—Las estructuras de las sociedades vienen, aparentemente, exclusivamente determinadas por su política, pero, aparte de la influencia de razones histórico-geográficas, son en esencia los factores demográficos, económico-tecnológicos y de educación, los condicionantes de dichas estructuras y a ellos, necesariamente, tienen que plegarse las políticas estables. En los

países más adelantados se tiende a frenar la natalidad, que no debe bajar de 2, 3 hijos por pareja si se quiere que no regrese el pueblo, a aumentar los niveles de educación ciudadana y a desarrollar los recursos económicos mediante tecnologías muy avanzadas. Las disponibilidades alimenticias medias de las llamadas «sociedades opulentas» se aproxima a las 3.400 KC/día, próximamente las necesidades de un adulto sometido a una actividad física severa, mientras que en macrogrupos menos avanzados desciende hasta 1.800 KC/día. Los países avanzados muestran, pues, economías de superproducción.

Las sociedades modifican en el tiempo sus estructuras mediante evoluciones o revoluciones. Estos últimos conflictos de los macrogrupos alteran convulsivamente las estructuras para dar nacimiento de manera súbita a otras nuevas, que se instauran siempre con mayor rigidez y cerrazón que las que existían —¡las eternas intransigencias de los «nuevos órdenes»!— e incluso postergando a determinados grupos minoritarios. Las evoluciones, en cambio, son modificaciones paulatinas de las estructuras, que tienen lugar en el transcurso del tiempo según van desarrollándose los macrogrupos.

La evolución de las sociedades de occidente ha sido considerada por muchos sociólogos, encontrándose como líneas de ajuste del desarrollo demográfico y, en general humano, curvas «logísticas» o curvas en S (19) de ecuación general

$$y = \frac{B}{A + C \cdot x} = x.$$

Basándose en el aumento de la población RIESMAN (20) distingue

tres fases en las tendencias evolutivas de nuestros macrogrupos, tal como se ilustra en la figura 8:

— En la primera fase las tasas de natalidad y de mortalidad son altas, y en consecuencia, el crecimiento de la población, moderado. La organización de estas sociedades se basa en una economía fundamentalmente agrícola y familiar. Las relaciones están dictadas por el respeto a la tradición.

— La segunda fase se caracteriza por el descenso rápido de la tasa de mortalidad, dándose lugar al crecimiento rápido de la población. Es ésta la época de las industrializaciones —la era de los ingenieros de producción— con economía de empresas de creación de bienes. La organización social se fundamenta en las actitudes individuales, que han de ser reguladas mediante «una disciplina» para la vida en común. El buen ciudadano es, ni más ni menos, que un egoísta moderado.

— En la tercera fase se han reducido notablemente los índices de natalidad y de mortalidad, con lo que se frena la explosión demográfica iniciada anteriormente. La producción de bienes es desplazada por la producción de servicios en una economía de consumo. De las máquinas-fuerza se ha pasado a las máquinas-control. Es la era de la mercadotecnia —la del ingeniero comercial— y la organización se realiza teniendo en cuenta las expectativas de los otros: Al egoísmo en la opinión sustituye la permisividad.

Un indicador del desarrollo es la disponibilidad de energía a disposición del hombre, que se ha incrementado desde 1700 en una proporción de  $10^4$  CV. En las sociedades adelantadas hay un exceso de bienes persistiendo su distribución en los ma-

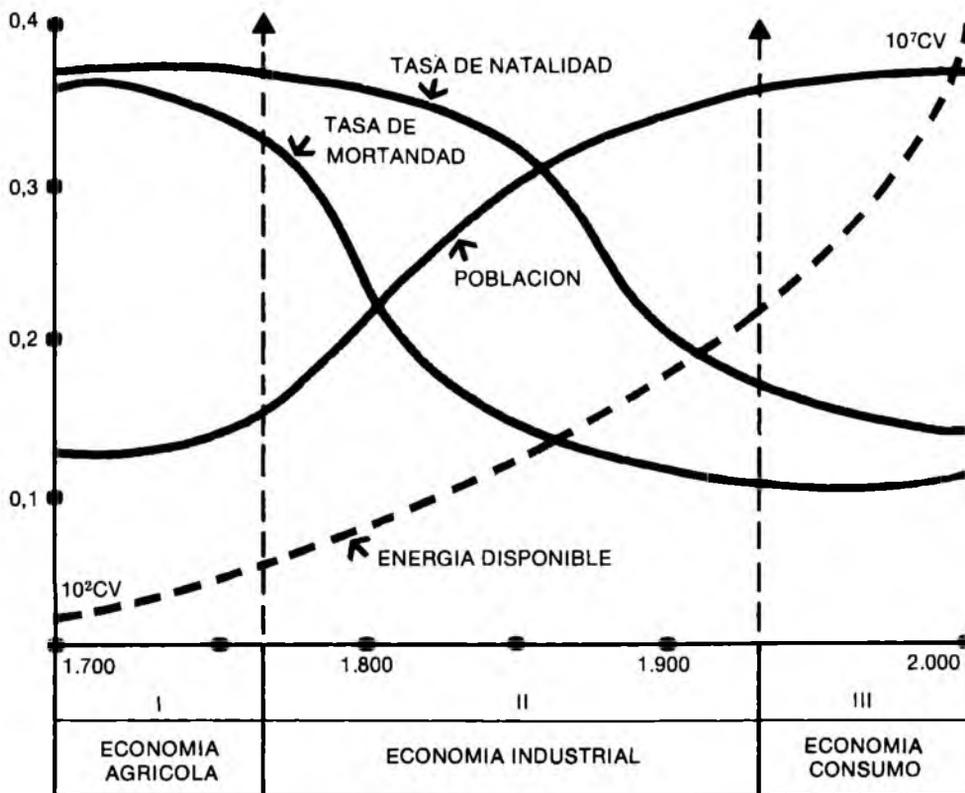


Fig. 8

crogrupos por curvas ZP, reajustándose p hacia los valores más estables. La curva de densidad de perceptores de rentas (de bienes), que comienza teniendo una fuerte asimetría positiva, va desplazando su moda hacia la derecha y hacia arriba a la vez que se hace más platokúrtica, aumentando las clases medias, todo ello en contra de otras previsiones político-teóricas (21). El dinero mismo puede ser tomado también como indicador del desarrollo por su proceso constante de depreciación frente a otros bienes tipo (como el gramo de oro, el kg. de trigo o la hora de trabajo humano). Las elucubraciones pesimistas temen que, en el futuro, la civilización choque con la cultura y se preocupan del porvenir del hombre en relación con las contaminaciones de su habitat y la creciente presión de la información a que está sometido. Las optimistas piensan que estos problemas serán superados, como otros que se presentaron en estadios anteriores del desarrollo (p. ej. malthusianismo-abonado de las tierras), y esperan que los avatares tecnológicos y científicos conduzcan a un mundo mejor para la convivencia humana. La sociología únicamente toma partido en cuanto que se observa una tendencia creciente hacia la alienación de los valores tradicionales y que índices como los de suicidios y criminalidad juvenil aumentan en los países mejor desarrollados.

*Distancias sociales y actitud discriminativa.*—Hace cerca de 50 años que

comenzó a estudiarse sobre las «distancias» existentes entre los estratos sociales y otros subgrupos de la humanidad, mediante cuestionarios de discriminación con la recogida de opiniones sobre preguntas-clave como la serie: (21) — (1) ¿Admitiría a XX en relación de parentesco-matrimonio?; (2), ¿íd. íd. como amigo?; (3), ¿íd., íd. como vecino?; (4), ¿íd., íd. como compañero de trabajo?; (5), ¿íd., íd. como conciudadano?

Los porcentajes de respuestas a estos cuestionarios marcan «perfiles de distancia» de los interrogados con XX. En la figura 9 se reproducen los resultados de una encuesta de este tipo obtenidos en una muestra británica (23). Resultados muy parecidos se encuentran entre subgrupos semejantes a los estratos o clases sociales.

Un concepto sociométrico más moderno sobre distancias sociales se ha obtenido partiendo de la observación de las influencias mutuas entre dos centros urbanos  $i$ ,  $j$ , con  $h_i$  y  $h_j$  habitantes y distantes entre sí  $d_{ij}$ , que vienen expresadas en una primera aproximación por fórmulas del tipo  $KI = (h_i h_j) : d_{ij}$ , siendo  $K$  una constante de proporcionalidad. Si, por analogía con la anterior estructura formal, entre dos grupos de  $h_i$  y  $h_j$  miembros se representa por  $I_{ij}$  el flujo de información entre  $i$  y  $j$ , tomando  $K = 1$  en un sistema de unidades adecuado, se define la distancia social entre dichos grupos por la fórmula  $d_{ij} = (h_i h_j) : I_{ij}$ . Aquí puede ser  $I_{ij} \neq I_{ji}$  y, por tanto tenerse distancias  $d_{ij} \neq d_{ji}$ . Los flujos de información pueden sustituirse por el número de comunicaciones u otros índices sencillos de interacción.

La distancia entre las clases sociales nace de la propia definición de estos subgrupos de una sociedad (comunicaciones preferentes inferiores) aunque aquél tenga poca estructura. No se conocen todavía correlaciones claras entre las  $d_{ij}$  de los estratos de una sociedad y los valores del parámetro  $p$ , aunque en los países más adelantados las distancias se muestran menores y más simétricas que en los poco evolucionados. La actitud discriminativa es consecuencia de la distancia en cuanto que, al tener poca información, se desarrollan estereotipos sobre la manera de ser del prójimo (alejado). Por otra parte la actitud discriminativa hacia abajo nace psicológicamente como reacción a encontrarnos discriminados desde arriba. Los individuos tendemos a la adopción del rol subsidiario de destacar nuestro ego en una sociedad discriminativa que obra según clichés: De aquí que, con la tendencia a «aparentar», aparezcan en el trato la reserva, la altivez, el orgullo, la soberbia y el desprecio. Los signos externos (ropas, coches, uso de modismos en el lenguaje...) constituyen la puesta en escena de los lazos que unen entre sí a los elementos del mismo estrato. La actitud discriminativa creemos que es el indicio más claro que podemos dar de nuestra propia posición superior.

*Movimientos horizontales y oblicuos.*—Entre las fronteras de clase de un macrogrupo se inscriben otros muchos subgrupos, desde los de trabajo hasta los dictados por la vecindad o la geografía. Los movimientos horizontales en una sociedad, o entre dos sociedades, tratan de las migraciones individuales de uno a otro de estos subgrupos sin salir de las fronteras de la clase social del sujeto.

En los movimientos oblicuos se trata de mejorar de clase mediante un desplazamiento horizontal, por aquello de que «nadie es profeta en su tierra». Sin embargo,

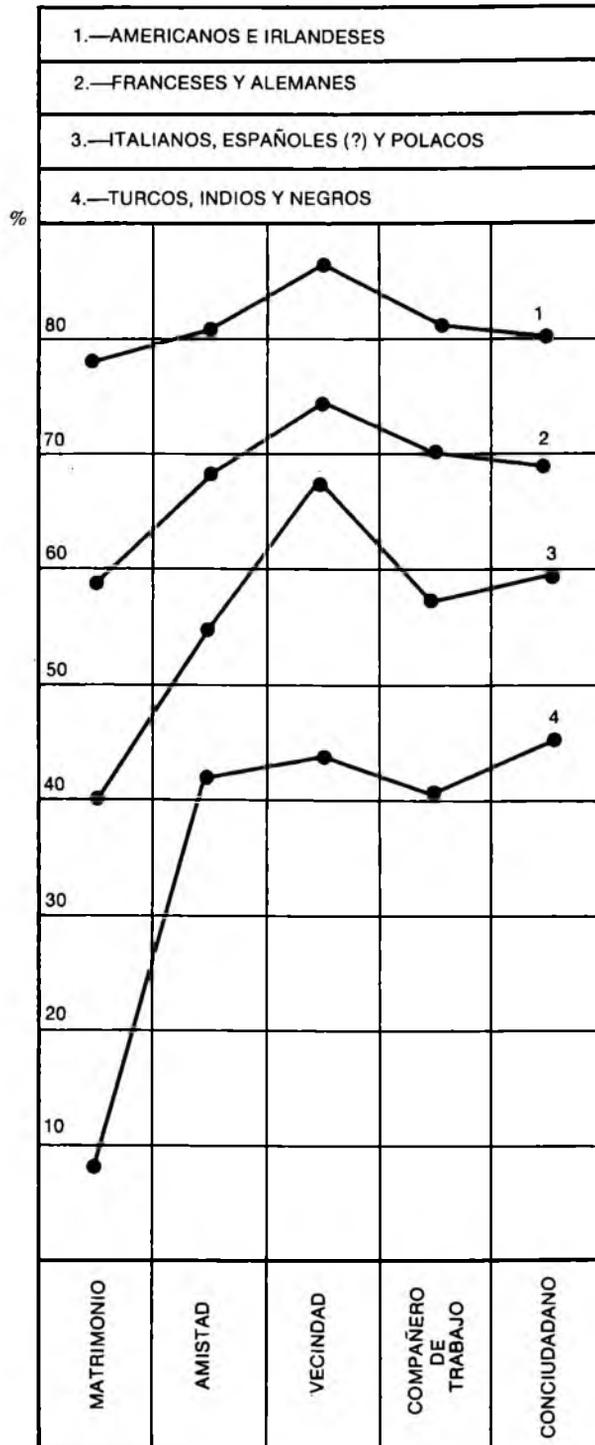


Fig. 9

las observaciones y experiencias muestran bastante estabilidad respecto a la clase como grupo de pertenencia. No obstante, en experiencias realizadas principalmente con gallinas domésticas (24), en las que «la jerarquía del picotazo» es muy fácil de establecer, se han encontrado buenas asimilaciones, con adaptación y ajuste, hasta en 5 subgrupos con diferentes categorías, lo que explicaría en parte la suerte variable del emigrante.

En ocasiones, pequeños subgrupos enteros, muchas veces profesionales, realizan desplazamientos oblicuos en la sociedad en virtud de la ley de oferta y demanda de sus actividades o bien por un marcado proteccionismo de privilegios unidos a ciertos signos de «status» del subgrupo.

*Movimientos verticales.*—Determinados sujetos consiguen mejorar su «status» de procedencia subiendo claramente a otra clase social, mientras que otros bajan en la sociedad que les incluye. En un intervalo de tiempo corto y en los procesos de evolución de los macrogrupos, el balance de los movimientos verticales es próximamente nulo, con corrientes iguales en ambos sentidos. A plazo largo, en las sociedades que se desarrollan, aumentan las clases medias a expensas de las extremas. En nuestras sociedades adelantadas, de un 25 a un 30 % de personas procedentes de los oficios manuales pasa a ejercer otras profesiones no manuales (25).

Estudiando los individuos que cambian de clase y las características diferenciales que pueden presentar, encuentran los psicólogos (25) como muy significativo lo que MERTON ha llamado «síndrome de socialización anticipada», de modo que las actitudes, valores y creencias de estos sujetos remedan o mimetizan las propias de la clase de destino.

Parecería, en principio, como deseable la mayor apertura social para una «facilitación de oportunidades» en la adopción de «status» superiores al de procedencia. Pero una multitud de estudios y observaciones sobre la cuestión (27) demuestran que la satisfacción individual de la promoción a niveles sociales superiores es mayor, y la personalidad de los sujetos resulta mejor ajustada, cuanto mayores son las dificultades de ascenso. Nos inclinamos a opinar que la igualdad de oportunidades no consiste, en modo alguno, en disminuir las barreras inter-clase o las barreras legítimas para la adquisición de los «status», sino en que puedan educarse quienes realmente tienen valores para adquirir niveles sociales, o «status», superiores al de procedencia.

Las clases sociales, aunque todas hipócritamente reclamen «igualdad de oportunidades», se defienden del asalto a sus fronteras mediante actitudes discriminativas. No sólo se rechaza al «parvenu», sino que también se segrega al «declasé». Especialmente los estratos más altos de cada clase se muestran celosos de la vigilancia de la pureza de sus subgrupos, cuyos derechos no quieren en modo alguno compartir con los arribistas. Una consecuencia inmediata de estas actitudes es el aumento de inestabilidad de los recién llegados: Muchas veces el hijo del inmigrante vertical vuelve a su clase de origen, como si ello fuera determinado por una herencia atávica inexorable. Especialmente los descendientes de los grandes triunfadores, que no suelen tener las virtudes de aquéllos, están muy expuestos a una permanencia precaria en la clase a que accedieran sus padres.

*Psicología de la autorrealización.*—El ansia de autorrealización comprende un grupo de necesidades que tienden a madurar la propia personalidad promocionándola en el marco de la sociedad del sujeto: Es, por así decir, el motor de los movimientos verticales. En el ansia de autorrealización se sueldan las necesidades egocéntricas y las necesidades gregarias, al desear el sujeto identificarse con la sociedad pero consiguiendo un «status» prominente en ella (deseo de «standing»).

Sea (R) el referencial constituido por todos los incentivos de «status». (\*) El sujeto sólo es consciente, sólo es motivado por los incentivos  $(A) < (R)$  que conoce —figura 10—: (A) es el «conjunto de egoimplicación». El propio sujeto cree que sólo será capaz de alcanzar con su conducta los incentivos  $(B) < (A)$ , siendo (B) su «conjunto de aspiraciones». Pero los elementos de este conjunto, las aspiraciones, constituyen opiniones subjetivas de capacidad y ocurrirá que, por lo general, el «conjunto de eficacia» (C) del individuo será  $(C) \neq (B)$ , presentándose estas situaciones:

— Si se dirigiera a puntos  $(B) < (C)$  tendría éxito, pero no le tendrá, aunque el sujeto lo crea, cuando se dirija a otros puntos de (B).

— También tendría éxito, aunque el sujeto no se atreva a intentar la conducta correspondiente, en los puntos de  $(A) < (C)$  que son exteriores a (B).

— Finalmente, también obtendría los incentivos de (C) exteriores a (A), pero desconoce su existencia.

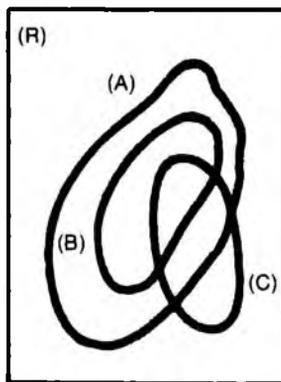


Fig. 10.

El conjunto (A) de ego-implicación se segrega de (R) mediante el conocimiento personal del mundo y la imaginación que posea el sujeto. El conjunto (B) de aspiraciones dependerá del ajuste de su personalidad, de la razón y de la imaginación, así como de las actitudes que la vida haya impreso antes en la personalidad del individuo: Hay sujetos «modestos», que subvaloran sistemáticamente sus posibilidades y hay sujetos «inmodestos» con aspiraciones desmedidas en relación con sus posibilidades. En la percepción de la frontera de (B) cuentan los resultados de la conducta

(\*) Para mayor sencillez tipográfica, la unión de conjunta se indica con +, la intersección con  $\times$  y la inclusión con  $<$ .

histórica del individuo y las actitudes triunfalista o derrotista de «su sociedad». La frontera de (C), su conjunto de eficacia, se establece, finalmente, en función de los rendimientos posibles, mediante el cultivo de las aptitudes que posee y de la experiencia que ha reunido en su curriculum.

La educación amplía (A) y (C), pero puede también desplazar (B) en los menos equilibrados. Es perjudicial que el conjunto de aspiraciones (B) sea muy reducido o demasiado amplio y, desde luego, en todo lo que se parte de (C). La selección y la orientación profesional debe atender a suministrar una información realista de las fronteras de todos estos conjuntos, sin olvidar que las herramientas disponibles para esta selección y orientación no son demasiado fiables y están a menudo muy mal manejadas: Los consejos sobre selección u orientación dogmáticos, iluminados o técnicamente defectuosos pueden constituir un «crimen social».

*Psicología de la realización ajena.*—La observación del comportamiento humano respecto a la riqueza (u otros derechos de «status») nos induce a pensar en el escaso valor operativo del aparente consenso universal sobre la necesidad y ventajas de «una buena distribución de las rentas», el cual, seriamente analizado, descubre en los individuos un trasfondo de «rapacidad egoísta». Por razones psicológicas el ansia de justicia, que admitimos objetivamente en el plano distributivo, adolece de graves sesgos tan pronto pasamos de la simple enunciación de un principio general a la práctica de nuestra conducta. Hay indicios claros de tal desacuerdo que se pone de relieve por el divorcio entre la teoría y la práctica al abordar la cuestión del reparto de la renta.

Por de pronto, en una larga historia de la humanidad, el ejercicio de las virtudes laborales no ha constituido tradicionalmente el origen del bienestar material del hombre, siendo postpuestas a otras virtudes raciales, políticas, crematísticas, heroicas, religiosas... Así, también, nos adherimos, más o menos conscientemente, a tendencias claramente viciosas de los postulados de la equidad: Citemos, como simples ejemplos ilustrativos, la tolerancia de altísimas retribuciones, al margen de cualesquiera valores que puedan considerarse, para determinados profesionales o para las figuras del estrellato artístico y social, cuando aquéllos han conseguido determinada posición o éstos encuentran resonancia en el gran público; frecuentemente nos sentimos encantados por la injusticia social objetiva que supone la caridad practicada —al estilo de los bandidos generosos— con cargo a terceros y con criterios personales inadmisibles; acatamos satisfactoriamente la suerte con la intervención del azar en la distribución de riquezas a través de rifas y de loterías, cuyas ganancias en muchos países gozan de mayor consideración que las propias rentas de trabajo, viendo un mecanismo reivindicativo a ultranza en un proceso que carece de causalidad.

*¿Justicia social?*—En el curso de estas lecciones se ha intentado poner de relieve la aterradora complejidad social. Algunas de las características de los macrogrupos han surgido de las variables condicionantes casi con la rigidez de leyes de la naturaleza. Es de temer que la sociedad es «así» y no basta querer modificarla para conseguir que cambie. Las fórmulas simples, las soluciones arbitristas de demagogos y de dictadores, de resentidos y de iluminados, aparecen con muchas probabilidades de fraca-

sar. El deseo de abrir muchos caminos para pensar en estos problemas hace muy difícil buscar una «moraleja» a esta exposición, limitándonos a destacar algunos puntos de meditación:

Las estructuras clasistas son muy estables y sólo pueden cambiarse constructivamente, para que realmente mejore la sociedad, dirigiendo la evolución con profundo conocimiento de los mecanismos y variables estructurales de los macrogrupos.

Respecto al acceso a los «status» sociales ha de proscribirse la adscripción y debe regularse la adquisición con una auténtica igualdad de oportunidades, lo que no supone en modo alguno la supresión de controles, sino hacerlos más serios, responsables, idóneos y eficaces.

La regulación de los derechos de «status» tenderá a que estos sean específicos pero inscritos en los derechos institucionales que deben de extenderse a todos los miembros de la comunidad como trascendentes a la condición social del hombre. En otro sentido, el reconocimiento por la autoridad política de la autoridad funcional, y la dignidad de ésta a través de los derechos de «status» y nunca de privilegios clasistas, conducirá a que, al mirar hacia arriba, pueda sentirse más respeto que envidia.

El desarrollo económico-tecnológico tiene que ser mantenido para que las sociedades cuenten con riquezas excedentes a las necesidades del macrogrupo, de manera que mejore la distribución de perceptores y no se sacrifiquen los límites aceptables en las cuantías correspondientes a los estratos inferiores.

Ha de pensarse en la importancia del mejoramiento progresivo de los niveles educacionales, sensatamente, sin triunfalismos perturbadores ni ensayos de técnicas problemáticas por muy de moda que estén en sociedades heterogéneas. La orientación y la selección del personal, aunque son problemas técnicamente no resueltos, deben auxiliar —y nunca impedir— todo lo que sea posible para encajar cada hombre en el «status» más alto para el que sea eficiente.

Los límites de la discriminación serán reducidos en cuanto tienen de prejuicio irracional respecto al prójimo y en todo cuanto sirven como marco injusto para resaltar la personalidad del sujeto por medios bastardos.

Muchos otros tópicos podrían deducirse, pero tampoco nos satisfarían. El conjunto presenta un aspecto desalentador. Creemos que en las sociedades desarrolladas ni siquiera planes de socialismo científico (28) (¡no digamos de socialismo «iluminado»!) son susceptibles de tener éxito en el mundo en que vivimos. El carácter irreducible de las desigualdades en las sociedades opulentas requiere una atención especialísima: No pudiendo actuarse directamente sobre el parámetro  $p$  convendrá recurrir a un sistema de impuestos directos y objetivos, que devuelvan a la comunidad parte de los excedentes de las clases más altas: Debería formarse una conciencia ciudadana en este sentido partiendo del postulado de que esta riqueza retraída a «la fórmula ZP» re-vertida en forma eficaz y no suntuaria al bien común. Ni aún así la sociedad nos gusta: Las desigualdades trascienden a límites atroces: La esperanza de vida al nacer en países socialmente adelantados es de 5 a 10 años mayor en las clases privilegiadas que en los trabajadores manuales y se detecta un incremento del 3 al 6 % en la tasa

de mortalidad (entre los 15 y los 64 años) entre los «altos funcionarios» y los «obreros no especializados» (29). Pero estos aspectos requieren ser tratados fuera de nuestro campo, en el plano de los valores éticos, ennobleciendo las soluciones sociológicas, desgraciadamente escasas, con los valores religiosos de que somos portadores.

#### NOTAS Y BIBLIOGRAFIA

- (1) Hay muchos trabajos sobre niños-lobos y hombres salvajes, como SINGH, J. A. L. y ZINGG, R. M., «Wolf-children and feral men», H. a. B., Nueva York, 1942 (Hay una traducción al español de editorial Paidós.)
- (2) Sólo excepcionalmente se permite la «hipergamia» al unirse un hombre con mujer de nivel más bajo. En general hay discriminación «connubium et convivium». La noticia de la India está tomada de CHUVOY, E., «La Sociedad», «Una introducción a la Sociología», Fondo Cult. Ec., México, 1961. Este es un libro recomendable.
- (3) STALIN, J., «Problems of Leninism», Moscú, 1940, tomado a través de HOFSTÄTTER, P. R., «Einführungs in die Sozialpsychologie», A. Kröner, Stuttgart, 1958. (Hay una traducción, «Introducción a la Psicología Social», Miracé, Barcelona, 1963). Todos los libros de este autor son interesantes y de ellos se han tomado muchas ideas.
- (4) Hay infinitos ensayos desde la escala de TAUSSING. La escala de CHAPIN es del primer cuarto del siglo y se revisó en 1936. La de WERNER, muy utilizada, trata de medir siete coeficientes ponderados (ocupación, ingresos brutos, forma de ingresos, zona habitada, educación, tipo de casa y respetabilidad de la familia). La de SEWELL, que nació hacia 1950 y fue revisada por BERCHER en 1961, es una escala disyuntiva de signos objetivos (teléfono, automóvil, libros en la casa, alfombras...).
- (5) El ingeniero señor LOBATO, del Laboratorio de contaminación ambiental.
- (6) Se trata de una interpretación nuestra, de escaso rigor, realizada sobre una documentación incompleta.
- (7) Nos referimos a los estudios de WARNER y LUNT (1941) en algunas pequeñas ciudades norteamericanas y que son muy conocidos y citados: WARNER, W. L., MEEKER, M. y EELLS, K., «Social Class in America», Chicago, 1949.
- (8) Por ejemplo CENTERS, R., «The Psychology of social classes», Princeton Univ. Pres., Nueva Jersey, 1949.
- (9) Es un arreglo meramente didáctico de una tabla de CENTERS.
- (10) HOFSTÄTTER, P. R., véase (3).
- (11) Los «akkas» constituyen una tribu de pigmeos del Congo, que se asienta en la región de Mombotto.
- (12) El «mitchurinismo» fue un disparate de nuestro tiempo con sus «héroes científicos», LYSSENKO y OLGA LEPECHINSKAIA. Puede verse ROSTAND, J. «Ciencia falsa y falsas Ciencias», Salvat, 1971.
- (13) El mito del niño tonto que sufre porque nota que lo es difícilmente tendrá realidad. Los deficientes mentales son llamados «oligofrénicos», que quiere decir pobres de sentimientos.
- (14) Como se comprenderá estos cálculos son simplemente orientativos de una tesis, careciendo de cualquier otro valor.
- (15) El aumento de la inteligencia con el nivel social es citado en casi todos los textos. Véase, p. ej., ALVAREZ VILLAR, A. «Psicología Genética y Diferencial», Aguilar, Madrid, 1965 o la obra más extensa de ANASTASI, A., «Psicología Diferencial», Aguilar, Madrid, 1964.
- (16) Hay un estudio muy documentado de HOLLINGSHEAD, A. B. y REDLICH, F. C., «Social class and mental illness», W. a. s., Nueva York, 1958.
- (17) KINSEY, A. C., PIMERROY, W. B. y MARTIN, C. E., «Sexual behavior in the human male», Saunders, Filadelfia, 1958. Los trabajos de KINSEY, al margen de las polémicas que suscitaron, son muy importantes aunque se han señalado algunos sesgos en el muestreo. Mientras que las relaciones matrimoniales alcanzaban, en los Estados Unidos, el 86,2% en el grupo con 9 años de estudios, bajaban a 53,9% para los de más de 12 años. Hay quien piensa que estas cifras son exageradas pero no su diferencia.
- (18) Las interpretaciones son nuestras, pero se recomienda el libro de EYSENCK, H. J., «Psicología de la decisión política», Ariel, Barcelona, 1964 (la obra original es de 1960).
- (19) Los estudios de crecimiento de población de R. PEARL y L. J. REED les condujeron a aceptar como curva de ajuste la logística, que tiene ventaja en buena parte de fenómenos so-

- bre las curvas de GOMPERZ. PEARL, R., «Introduction to medical Biometry and Statistics», Saunders, Filadelfia, 1923.
- (20) Es muy conocida la obra de RIESMAN, D., «The lonely crowd», de la que hay una traducción al castellano de PAIDOS.
- (21) Por ejemplo, no se cumplieron en absoluto las predicciones de KARL MARX: La clase media aumenta en los países industrializados; las clases «proletarias» no se han depauperado, sino que han mejorado de condición; la propiedad no se ha concentrado en muy pocas manos y los países más adelantados del mundo no son comunistas. MARX, K., «El Capital. Crítica de la Economía Política», México, 1964. Videt. el libro recomendado en (2).
- (22) Son los primeros ítems del cuestionario BOGARDUS. BOGARDUS, E. S., «Measuring social distance», Rev. «J. app. Soc.», 1925.
- (23) Tomado del libro de EYSENCK (18).
- (24) DOUGLIS, M. B., «Social factors influencing the hierarchies of small flocks of the domestic hen. Interaction between resident and pas-time members of organized flocks» (1948).
- (25) LIPSET, M. y BENDIX, R., «Social mobility in Industrial Society», Univ. of California, Berk., 1959.
- (26) MERTON, R. K. y KITT, A. S., «Contributions to the theory of reference group behavior», en un libro editado por MERTON y LAZARSFELD, III. Free Press., 1950.
- (27) STOUFFER, S. A. y COLABORADORES, «The american soldier. Adjustment during army life», Univ. Princeton, Nueva Jersey, 1949. Estos psicólogos hicieron un documentado estudio en el que se comprueba que el ajuste personal de los promocionados era mucho mejor en los cuerpos de difícil ascenso que en la aviación donde había mejores posibilidades para ascender.
- (28) En la teoría de juegos se han hecho profundos e interesantísimos estudios sobre modelos de competencia en las sociedades. Aquí nos referimos concretamente a la aplicación de la estrategia SAVAGE a las preferencias expresadas, como puede verse en LANGE, O., «Teoría general de la programación», Ariel, Barcelona, 1971. En sus aplicaciones prácticas todos estos métodos han jugado el mismo papel que el viejo superestado de PLATON.
- (29) Tomado de SIMONIN, S., «Medicina del Trabajo», Ed. Médico-Científica, Barcelona, 1960 (págs. 23 y sgts. tomo I).

# ELECTRODEPOSICION DE MERCURIO EN DISOLUCIONES ALCALINAS DE SULFURO DE SODIO

Por

RICARDO OBESO ROSETE Y EMILIANA POSADILLA SANTOS

Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias: Universidad de Oviedo

## ABSTRACT

Effect of mercury and sulfide concentration, ratio  $S^{2-}/Hg$  (II), current intensity and time of electrolysis on electrolytic reduction of Hg (II), dissolved in aqueous  $Na_2S-NaOH$  obtained from cinnabar leaching, was studied. Best conditions of this process are established.

## INTRODUCCION

Desde hace varios años se ha venido estudiando en distintos países, principalmente en U.S.A., la posible puesta a punto de una metalurgia de mercurio por vía húmeda, con el fin de eliminar los principales inconvenientes del método clásico que, actualmente y de una forma general, se aplica para obtener este metal. Tales inconvenientes son: la elevada toxicidad de los vapores de mercurio que se desprenden al descomponer térmicamente el sulfuro de mercurio, y en muchas ocasiones, rendimientos poco satisfactorios del proceso debidos a la pérdida de mercurio por volatilización y a la formación de «hollines» que es necesario reciclar o tratar con óxido de cal para su aprovechamiento.

En estudios económicos comparativos sobre ambos métodos, vía seca y vía húmeda, se ha puesto de manifiesto que éste último puede llegar a ser incluso más rentable que el primero (1), lo cual es ya una razón importante para estudiar los factores que en él intervienen con el fin de que pueda llegar a aplicarse en las condiciones que resultan óptimas.

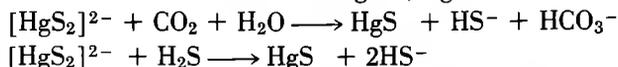
El tratamiento hidrometalúrgico de un mineral de mercurio requiere un primer

proceso mediante el cual pueda formarse un compuesto de mercurio soluble en agua y así, en forma de disolución acuosa, sería extraído este elemento. Un segundo proceso necesario como consecuencia del primero, habrá de ser el que permita precipitar mercurio metálico de la disolución previamente obtenida.

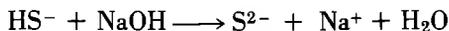
El primer proceso es el que ha sido más ampliamente estudiado y, concretamente la lixiviación de cinabrio con disoluciones de  $\text{Na}_2\text{S}$  -  $\text{Na OH}$  fue estudiado ya por R. OBESO e I. PÉREZ; la disolución resultante contiene el ión complejo  $(\text{HgS}_2)_2^-$  a partir del cual ha de obtenerse el mercurio metálico.

La obtención de mercurio a partir del complejo soluble puede realizarse siguiendo tres métodos diferentes:

1) Precipitándolo previamente como sulfuro de mercurio con sustancias ácidas como dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno, según las reacciones:



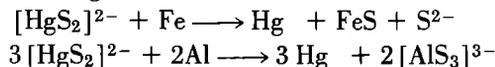
formándose así una disolución de  $\text{HS}^-$  que tratada con un exceso de hidróxido de sodio daría lugar al ión sulfuro:



que podría emplearse para lixiviar nuevas cantidades de mineral.

De este modo se obtiene un sulfuro de mercurio que habría que someter a posterior tostación con todos sus inconvenientes.

(2) Utilizando sustancias que precipiten el Hg (II) del complejo en estado elemental. Las más estudiadas han sido hierro y aluminio que con el  $[\text{HgS}_2]^{2-}$  reaccionan del modo siguiente:



resultando más eficaz el aluminio por ser su potencial y capacidad reductores mayores que los del hierro y además da lugar a un tioaluminato soluble que no impurifica al mercurio obtenido. Este método tiene un rendimiento económico favorable.

3) Otro proceso posible es la reducción electroquímica, en la que la energía eléctrica actúa como agente reductor, siendo de fácil manejo y control y, generalmente, barata.

Hasta ahora, los estudios sobre la reducción electroquímica dieron resultados favorables para disoluciones concentradas, y los resultados negativos para las disoluciones diluidas no excluyen la posibilidad de ser sometidas a este proceso en condiciones adecuadas. Lixiviando minerales de baja ley en sulfuro de mercurio, se obtienen disoluciones diluidas en mercurio, de ahí la conveniencia de concentrar el mineral antes de someterlo a lixiviación, que haría posible la obtención de disoluciones más concentradas en mercurio.

El estudio de este tipo de reducción, objeto de este trabajo, se realizó a escala de laboratorio ya que así con solo 500 gramos de mineral y menos de 3 litros de disolución lixivante, es posible realizar un número aceptable de pruebas para establecer una serie de condiciones favorables.

Los primeros trabajos conocidos sobre precipitación de mercurio en disoluciones alcalinas de sulfuros estudian la reducción química; ya en 1915 THORNHILL hace referencia a la precipitación con aluminio (2), y DONOVAN, en 1921, estudia el empleo de la corriente eléctrica (2). Investigadores posteriores utilizan corriente eléctrica con una tensión entre 1 y 2,5 voltios, según las concentraciones de mercurio y sodio en la disolución (3). El empleo de ánodos de carbón no llegó a dar buenos resultados (3). En 1958, OBERBILLING, FYFE, AITKENHEAD y JACKEL (4) emplearon un ánodo de carbón Acheson, encontrando que el rendimiento energético es mayor en las disoluciones de mayor concentración en mercurio, siendo conveniente que la concentración inicial esté comprendida entre 150 y 200 g/l, dándose por terminada la electrólisis al llegar a una concentración de 20 g/l.

TOWN, LINK y STICKNEY (3), además de un detallado estudio de la reducción de Hg (II) con Al, Zn, Fe y Cu, estudian también su electrodeposición en disoluciones de concentración comprendida entre 50 y 150 g. de Hg/l, empleando ánodos de carbón, mercurio o hierro, y comprobaron que los resultados eran más satisfactorios con estos dos últimos.

BUTLER (5) indica que se obtiene un buen rendimiento de corriente para disoluciones muy concentradas, que disminuye a medida que avanza el proceso debido, en parte, a la electrólisis del agua.

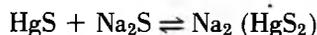
Los mejores resultados fueron obtenidos por TOWN y STICKNEY (1), empleando cátodos de níquel o platino y ánodos de hierro, con una concentración inicial en las disoluciones de 10 a 150 g. de Hg/l.

## DISCUSION DE RESULTADOS

### A) *Preparación de las disoluciones.*

Partiendo del hecho ya conocido hace tiempo de que el sulfuro de mercurio es soluble en disoluciones de sulfuros alcalinos, se prepararon las disoluciones correspondientes para actuar como electrolitos en el proceso a seguir en el presente trabajo.

Con dicho objeto se lixivió un concentrado de flotación de ley 63,24 empleando una disolución lixivante de sulfuro sódico e hidróxido sódico en la proporción 4/1. De esta forma se obtuvo una disolución en la que el mercurio se encuentra formando un complejo incoloro y estable en condiciones ambientales. La reacción que tiene lugar es:



y el hidróxido sódico se emplea para favorecer que el ión sulfuro permanezca en la disolución y no pase a reaccionar con el agua con lo cual disminuiría su concentración en dicha disolución impidiendo por tanto la disolubilidad del complejo.

Como se va a seguir un proceso de reducción electroquímica en el que se intenta recuperar en lo posible el mercurio que existe en la disolución, es necesario saber la concentración de la misma en ese elemento. Podría deducirse teóricamente la con-

centración inicial de la disolución de partida ya que se conoce el peso y la ley del mineral lixiviado, la cantidad de agente lixivante y el tiempo de agitación magnética de ambos. Sin embargo, para mayor exactitud, se hizo un análisis gravimétrico tal como se describe posteriormente.

De esta forma, se determinó que la disolución inicial tenía una concentración en mercurio aproximada de 38 g/l cantidad que permaneció prácticamente inalterada durante el tiempo de realización del trabajo, ya que se repitió la operación analítica a fin de hacer constar una posible variabilidad de las condiciones iniciales.

También se analizó graviméricamente el contenido en ión sulfato de la disolución inicial, precipitando en el líquido filtrado, una vez extraído todo el mercurio, con cloruro de bario. Se realizó la misma operación al final del ensayo 1 en que la extracción fue bastante favorable y se conoció el aumento en la concentración de sulfatos durante el proceso electrolítico debido a que los polisulfuros tienen carácter reductor y se oxidan parcialmente a sulfato y tiosulfato, obteniendo de este modo una información más exacta acerca de dicho proceso.

Las restantes disoluciones se obtienen por un simple proceso de dilución con agua a partir de aquella inicial, expresándose sus concentraciones en las tablas correspondientes. Todas estas disoluciones se preparan en el momento de iniciar las pruebas de electrólisis a fin de evitar con una preparación previa la posible precipitación de sulfuro de mercurio por acidulación con el dióxido de carbono del aire; los resultados obtenidos no corresponderían a la realidad al considerarlos respecto a la concentración de la disolución inicial que es la de partida.

Es lógico deducir que el rendimiento sería mayor y por tanto más favorable, cuanto mayor fuese la concentración del elemento en el electrolito, por lo que hubiera sido mejor partir de una disolución más concentrada lo cual podría conseguirse lixivando un mineral de ley más alta o bien aumentando el tiempo de agitación magnética del mismo con la disolución lixivante.

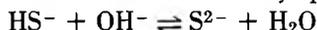
Sin embargo, lo que aquí se pretende es extraer la mayor cantidad posible de mercurio pero de disoluciones poco concentradas a fin de comprobar si podría ser rentable este proceso para disoluciones obtenidas de lixiviar minerales con bajo contenido en mercurio como pueden ser los asturianos.

Para cada disolución y antes de dar comienzo a la electrolisis correspondiente se midió el pH, obteniendo los valores que se indican en las tablas. Cabía suponer en una primera aproximación, que estos valores siguiesen una disminución progresiva ya que las disoluciones van siendo cada vez más diluidas. Sin embargo, experimentalmente, comparando los valores obtenidos, se ve que aumenta un poco a medida que aumenta la dilución y llega a un valor 12 en que permanece invariable para el resto de las disoluciones consideradas. Se puede explicar este fenómeno considerando que la disolución lixivante está formada por  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{NaOH}$  y este hidróxido sódico está disociado según:



A su vez en la disolución también tenemos disuelto  $\text{Na}_2\text{S}$  en concentración alta, aumen-

tando su grado de disociación con la dilución, y, por tanto, en el medio básico en que tiene lugar, hace que aumente la concentración de  $S^{2-}$  y que el equilibrio:



se desplace hacia la izquierda, aumentando la cantidad de iones  $OH^-$ . La disolución de la concentración de  $OH^-$  como consecuencia de la mayor dilución, queda en buena parte compensada por el aumento del número de estos iones, lo que explicaría la pequeña variación observada en el pH al variar la concentración. Dada la pequeña constante de disociación del complejo  $(HgS_2)^{2-}$ , el aumento del número de iones  $S^{2-}$  procedentes de él, no afecta prácticamente al valor del pH; además el grado de dilución alcanzado no es lo bastante elevado como para que llegue a producirse la precipitación de  $HgS$ , por hidrólisis del complejo, y que modifique sensiblemente la concentración de  $S^{2-}$ . Por tanto, al resultar el pH prácticamente constante, no influirá en el valor del potencial redox del sistema  $Hg^{2+}/Hg$ .

Conocida de esta forma la concentración de  $H^+$  y teniendo en cuenta el potencial del sistema  $Hg^{2+}/Hg$  (6), se aplicó la ecuación del Nernst con el fin de saber el potencial inicial para cada prueba.

$$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg \quad E^0 = 0,79$$

$$E = 0,79 \text{ v} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[H^+]} = 0,43 \text{ v}$$

Este potencial fue variando a medida que transcurría la electrólisis, ya que disminuía la concentración de la disolución aumentando entonces la resistencia y aumentando como consecuencia la diferencia de potencial según la ley de Ohm, para una intensidad constante.

### B) *Ensayos de electrólisis.*

La fuente de alimentación eléctrica lleva acoplados un amperímetro y un voltímetro que nos dan directamente la intensidad y voltaje de la corriente que entra en el circuito y que se puede modificar mediante unos mandos. Sin embargo, se ha creído conveniente introducir en dicho circuito otro amperímetro y otro voltímetro acoplados como se indica en el circuito (fig. 1) que nos dan con mayor exactitud la intensidad y la diferencia de potencial existente entre electrodos.

El voltaje leído sobre este voltímetro acoplado, es siempre algo menor que el correspondiente a la fuente durante una misma prueba y para todas ellas. Esto, es debido a que dentro de la celda electrolítica, el sistema electrolito/electrodos funciona a su vez como una pila generando una corriente con un potencial que se opone al que entra en el circuito directamente de la fuente.

Las pruebas se realizaron en la misma celda electrolítica de material plástico y de dimensiones fijas por lo que se mantuvo constante en todas ellas la distancia entre electrodos, eliminando de esta forma la influencia de un factor cuya variabilidad modificaría el estudio sistemático de otros factores.

Los electrodos empleados tienen asimismo dimensiones iguales, siendo el cá-

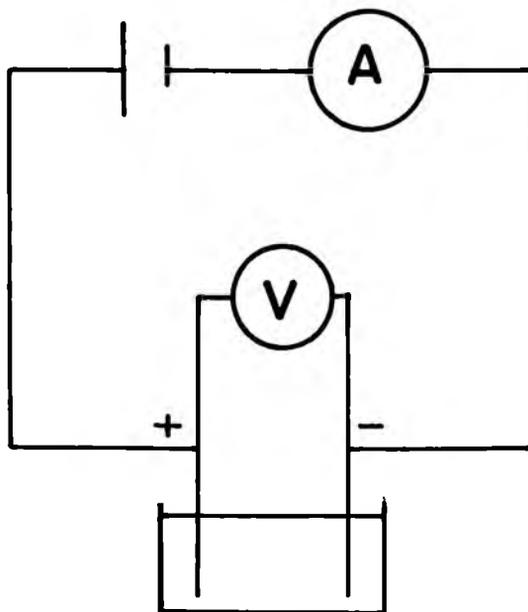
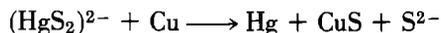


Fig. 1.

todo de oro y el ánodo de platino. Se escogieron estos metales en parte por comodidad en el trabajo, ya que como el mercurio forma amalgama con el oro, es posible pesar en cualquier momento este electrodo y por tanto saber la cantidad de elemento extraído.

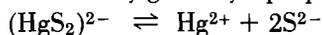
Dado que la mayor cantidad de mercurio se deposita en los primeros momentos del paso de corriente eléctrica, puede considerarse que el cátodo es prácticamente de mercurio ya que el resto de elemento que se sigue depositando en cada intervalo de tiempo, lo hace sobre la amalgama formada. La determinación del mercurio depositado en el cátodo se hace por diferencia de pesada de dicho electrodo de intervalos de tiempo que aumentan progresivamente a medida que va disminuyendo la concentración en mercurio del electrolito. Estos tiempos se han elegido teniendo en cuenta las dimensiones del cátodo de forma que durante ellos se deposita una cantidad no excesiva de elemento, con el fin de evitar que el mercurio depositado gotee sobre el fondo cuando la concentración del electrolito es grande.

En cuanto al ánodo, se hizo una prueba preliminar con un electrodo de cobre, pero por ser este elemento menos noble que el mercurio, era atacado por el Hg (II) contenido en el electrolito según la reacción:



por lo que se creyó conveniente utilizar un elemento más noble para evitar estas posibles reacciones. Como ya se disponía de un electrodo de platino, se adaptó a las dimensiones del cátodo y se utilizó como electrodo positivo. Un ánodo de material resistente a las sustancias de la disolución, como grafito, acero inoxidable, etc., podrían utilizarse del mismo modo.

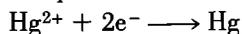
El complejo que se encuentra en la disolución y del que forma parte el mercurio como ión  $\text{Hg}^{2+}$ , tiene una estabilidad muy grande ya que para la reacción:



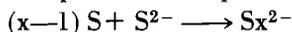
La constante de disociación tiene un valor del orden de  $1,9 \cdot 10^{-55}$  (6) de donde se deduce que en la disolución habrá muy pocos iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ . Como se observa experimentalmente que al comenzar el paso de la corriente se empieza a depositar mercurio en el cátodo, tiene que ocurrir algún proceso que aumente la concentración de dicho ión libre.

El compuesto posee una estructura en la que el mercurio se encuentre unido a dos azufres por enlaces coordinados:  $(\text{S—Hg—S})^{2-}$ . Para un proceso de reducción electroquímica como el que se sigue en el presente trabajo, en el que el ión mercúrico pasa a mercurio elemental, tendría que tomar  $2e^-$  para poder depositarse en el electrodo correspondiente formando la amalgama. Teniendo en cuenta que la reducción se verifica en el cátodo, solamente será posible reducir los cationes que se encuentren en la disolución:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  y el poco  $\text{Hg}^{2+}$  que se libere en la disociación del complejo, no resultando probable que la reducción del Hg (II) tenga lugar en el propio complejo que se desplaza hacia el ánodo.

El hecho es, que el proceso de deposición de mercurio en el cátodo tiene lugar, por lo que ha de admitirse que a pesar de la estructura del complejo y de su bajo grado de disociación, es éste grado suficiente para permitir que el complejo se vaya destruyendo de una manera continua debido al proceso:



El progreso anódico que tiene lugar simultáneamente a la reducción del Hg (II) es el siguiente: el ión sulfuro de la disolución se oxida en el ánodo ( $\text{S}^{2-} - 2e^- \longrightarrow \text{S}$ ), e inmediatamente, el azufre formado, reacciona con el exceso de sulfuro en el medio alcalino, existente en la disolución para formar el polisulfuro:



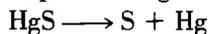
y, en consecuencia, la oxidación de un ión sulfuro procedente del ión  $(\text{HgS}_2)^{2-}$  hace que precipite sulfuro de mercurio de color negro, que se aprecia fácilmente en las disoluciones más concentradas y en las proximidades del ánodo; pero este precipitado se disuelve rápidamente por agitación, debido al mismo proceso en que se basa la lixiviación de cinabrio:



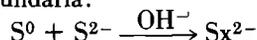
regenerándose el mismo complejo que había inicialmente pero en menor concentración a medida que transcurre el tiempo de electrólisis, porque se va depositando en el cátodo una parte del mercurio de ese complejo, en un número de equivalentes igual al de iones  $\text{S}^{2-}$  oxidados en el ánodo y como en el electrolito existe suficiente concentración

de  $S^{2-}$  y  $OH^-$ , cualquier precipitado de sulfuro de mercurio que se forme se redisolverá fácilmente.

En resumen, la reacción total que tiene lugar es:



teniendo lugar una reacción secundaria:



Se comprobó experimentalmente la formación de polisulfuro, porque la disolución iba tomando color amarillo cada vez más intenso, y el acidular una muestra con ácido clorhídrico precipita un polvo amarillo claro, casi blanco, de azufre elemental a la vez que se detecta, por su olor característico, el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno según la reacción:



si en el electrolito sólo existiera ión sulfuro, al acidular no precipitaría azufre elemental.

Asimismo, al pasar la corriente eléctrica por la disolución, se observa en el cátodo, un burbujeo característico de desprendimiento de hidrógeno que se intensifica a medida que va disminuyendo la concentración de mercurio. Este hecho se debe a que la corriente eléctrica no se emplea totalmente en depositar el mercurio que hay en la disolución, sino que parte de ella se utiliza en descomponer el agua según la reacción total:



En un principio se estudia la influencia de la concentración en ión mercúrico del electrolito respecto a la cantidad de electricidad gastada. Para ello se mantienen constantes el volumen de dicho electrolito, la distancia entre electrodos, dimensiones de los mismos y la intensidad de la corriente.

En pruebas preliminares, se intentó llegar a una extracción límite aumentando considerablemente hasta 10 horas el tiempo del ensayo, pero se comprobó que la cantidad de electricidad gastada era excesiva y por tanto nada rentable el proceso a partir de una determinada extracción, por lo cual se estimó conveniente realizar dichas pruebas en un tiempo máximo de 6 ó 7 horas con lo que resulta un rendimiento aceptable para un gasto menos elevado.

Durante las primeras fases de la electrólisis el rendimiento es superior al 90 % en los casos en que se parte de disoluciones más concentradas, sufriendo el rendimiento un continuo descenso a medida que aumenta el tiempo de electrólisis, es decir, que a mayor concentración de mercurio en el electrolito mayor rendimiento, que está referido a la cantidad de mercurio depositado, resultado lógico teniendo en cuenta que ha de cumplirse la Ley de acción de masas. Esto supone que han de existir también otros procesos electrolíticos simultáneos a la reducción del Hg (II), que ya se han indicado anteriormente y, en este caso, también tiene lugar la descomposición del agua del electrolito, comprobada por el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, siendo tanto más intensa dicha descomposición cuanto mayor sea el tiempo transcurrido, hasta que llega un momento en que prácticamente sólo se realiza este último proceso sin que la cantidad de mercurio depositada en el cátodo aumente sen-

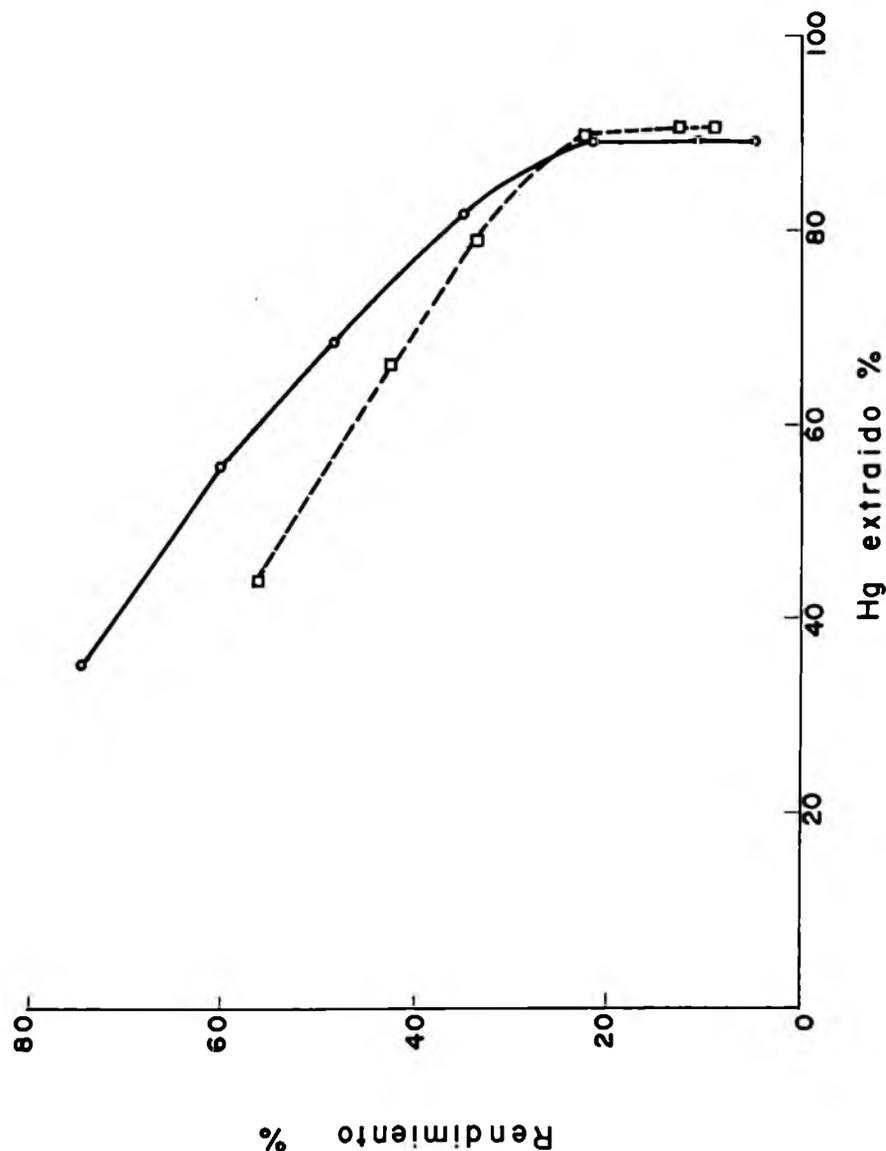


Fig. 2.

siblemente, como puede comprobarse en la representación gráfica del rendimiento frente al porcentaje de mercurio extraído (fig. 2): al llegar a un punto próximo al 90 % de extracción de mercurio, el rendimiento desciende casi verticalmente, lo que indica que se continúa gastando energía eléctrica pero no en reducir mercurio, cuya cantidad depositada permanece casi invariable.

El rendimiento no sólo varía, del modo ya indicado, durante el transcurso de un proceso electrolítico, sino que también depende del valor inicial de la concentración de mercurio en el electrolito, siendo la variación del mismo tipo, es decir, que

a mayor concentración inicial corresponde mayor rendimiento, como puede comprobarse en la figura 3, en donde se toma como referencia la misma cantidad de mercurio: 0,34910 g., depositada de todas las disoluciones de diferente concentración inicial.

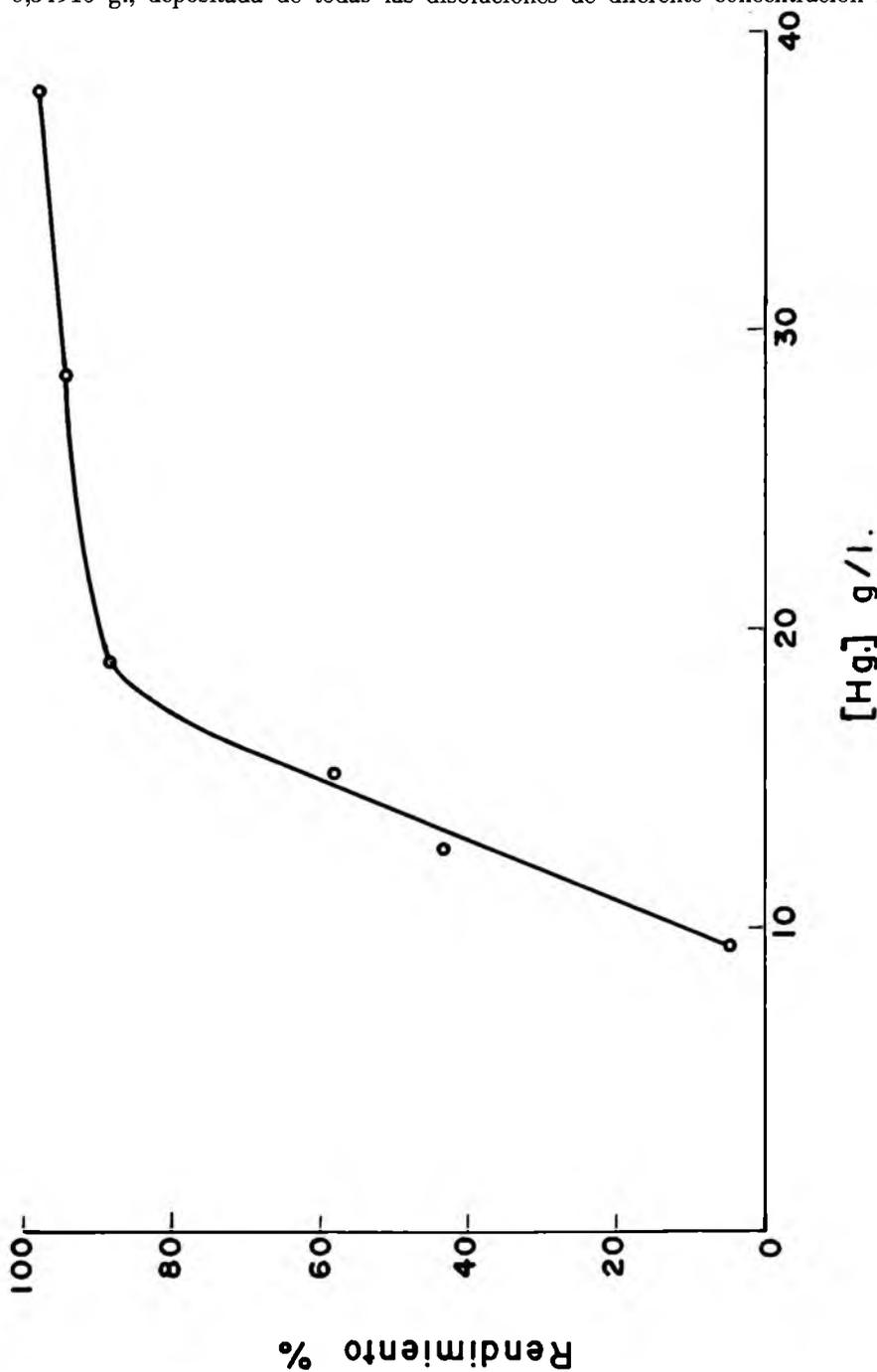


Fig. 3

Se encuentra, para todas las disoluciones estudiadas, que el tanto por ciento límite de mercurio depositado (llega un momento en que ya no es prácticamente posible, en las condiciones en que se han realizado los ensayos, aumentar la cantidad de mercurio electrodepositada excepto a lo largo de un tiempo demasiado elevado) tiene, aproximadamente, el mismo valor 91 % para todas ellas, lo cual equivale a que, cuanto más diluida sea la disolución inicial, tanto menor es la concentración residual de mercurio en el electrolito, de modo que siendo las concentraciones iniciales de: 38; 28,5; 19; 15,2; 12,66 y 9,5 g. de Hg/litro, y considerando que en cada una de ellas se ha extraído todo el mercurio posible (91 %), la concentración final (residual) es, respecti-

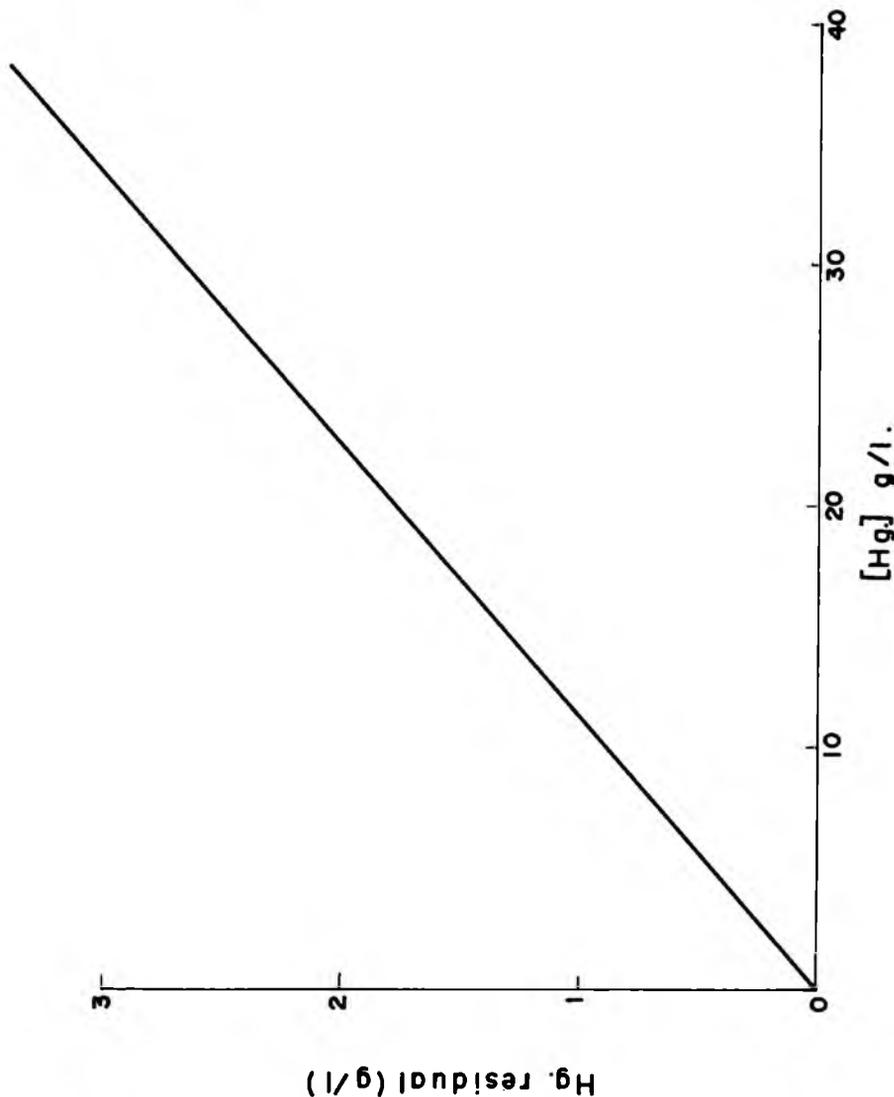


Fig. 4

vamente de: 3,4200; 2,5650; 1,7100; 1,3680; 1,1394 y 0,8550 g/l (estos son valores muy próximos a los obtenidos experimentalmente).

La relación existente entre ambas concentraciones es, por tanto,

$$(\text{Hg})_f = 0,09 (\text{Hg})_i$$

y su representación será una receta que parte del origen de coordenadas y con una pendiente de 0,09 (fig. 4).

Aunque independientemente del valor de la concentración inicial, el límite de extracción (en %) es el mismo para las diferentes disoluciones, los porcentajes parciales de mercurio depositados, durante un tiempo fijo inferior al límite (generalmente menos de cuatro horas), dependen de la concentración y son tanto mayores cuanto menor sea la concentración, aunque ya a partir de concentraciones inferiores a unos 20 g/l las diferencias son muy pequeñas. En la representación gráfica de los resultados de las electrólisis correspondientes a las tres disoluciones de mayor concentración (fig. 5) puede comprobarse cómo es mayor la pendiente del primer tramo de curva cuando la concentración inicial es menor.

Otra variación observada en el transcurso de todas las pruebas realizadas, con una intensidad constante, ha sido la del aumento de la diferencia de potencial entre electrodos a medida que transcurría el tiempo, como consecuencia de la continua disminución de la concentración iónica en el electrolito y, por tanto, aumento de la resistencia y, de acuerdo con la ley de Ohm, para mantener constante la intensidad, al aumentar la resistencia eléctrica, ha de aumentarse la diferencia de potencial. Análogamente, cuando disoluciones de la misma concentración inicial (misma resistencia eléctrica) se sometieron a electrólisis a diferentes intensidades, éstas resultaron directamente proporcionales a las diferencias de potencial medidas.

La explicación lógica de estas observaciones experimentales puede tenerse volviendo a las consideraciones que se han hecho acerca del posible mecanismo de la reducción electroquímica del Hg (II) en el compuesto  $(\text{HgS}_2)^{2-}$ . Según esto, cuanto más diluida sea la disolución, mayor será el grado de disociación del complejo y menor la concentración final al cabo de la electrólisis, pero el rendimiento será cada vez menor. Si no hubiese implicados otros factores como la concentración del ión sulfuro, la concentración final habría de ser muy parecida en todos los casos, pero debido a que en la disolución no existe solamente el ión sulfuro producto de la disociación del complejo, sino también, y en proporción muchísimo mayor, el aportado por el exceso de sulfuro sódico, necesario para estabilizar el complejo, que no se modifica durante las electrólisis, en las disoluciones de mayor concentración inicial es donde la concentración de ión sulfuro será más alta y el equilibrio  $(\text{HgS}_2)^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{S}^{2-}$ , será más desplazado hacia la izquierda, lo cual explicaría por qué las disoluciones más diluidas inicialmente son las que quedan con una menor concentración final de mercurio.

Finalmente, ha sido estudiado el efecto de corrientes eléctricas de diferente intensidad; 0,1; 0,3; 0,5 y 0,9 amperios, sobre una disolución de concentración en mercurio de 15,2 g/l cuyos resultados se detallan en las Tablas 4, 7, 8 y 9.

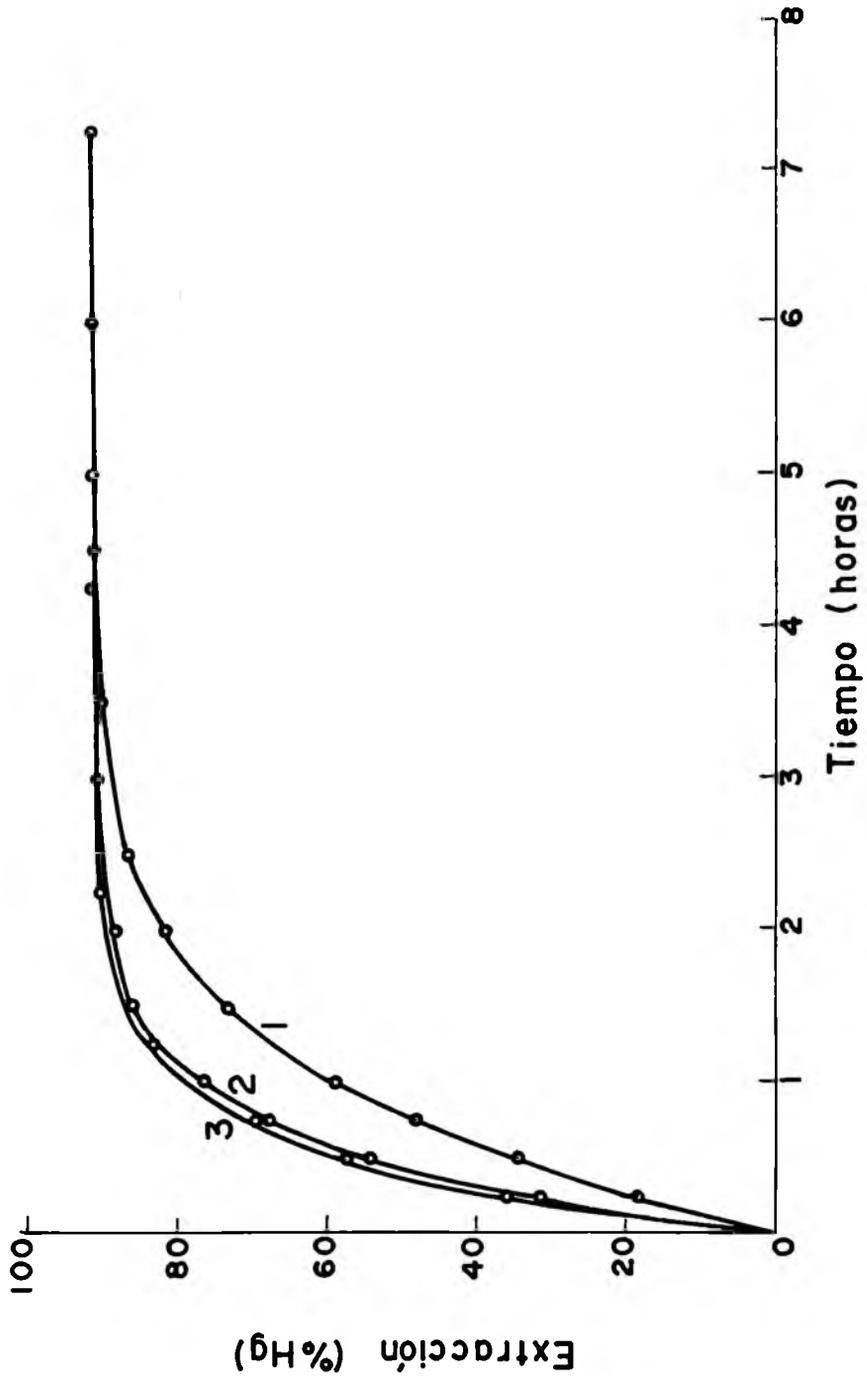


Fig. 5

Como ya se ha indicado anteriormente, a mayor intensidad corresponde mayor diferencia de potencial entre electrodos. El efecto que más destaca, es la relación inver-

sa que existe entre la intensidad y rendimiento, que queda demostrado gráficamente (fig. 6) tomando como referencia una cantidad constante de mercurio depositada para todas las intensidades; comprobado para tres valores diferentes de mercurio depositado: 58,50 % 70,50 % y 82,00 %, se ha encontrado el mismo tipo de variación, siendo la disminución de rendimiento más acusada en las zonas correspondientes a la menor intensidad.

Solamente para el valor más alto de intensidad, 0,9 amperios, se ha conseguido rebasar sensiblemente el valor límite de un 91 % de mercurio depositado, que, en este caso, llega a algo más del 94 %.

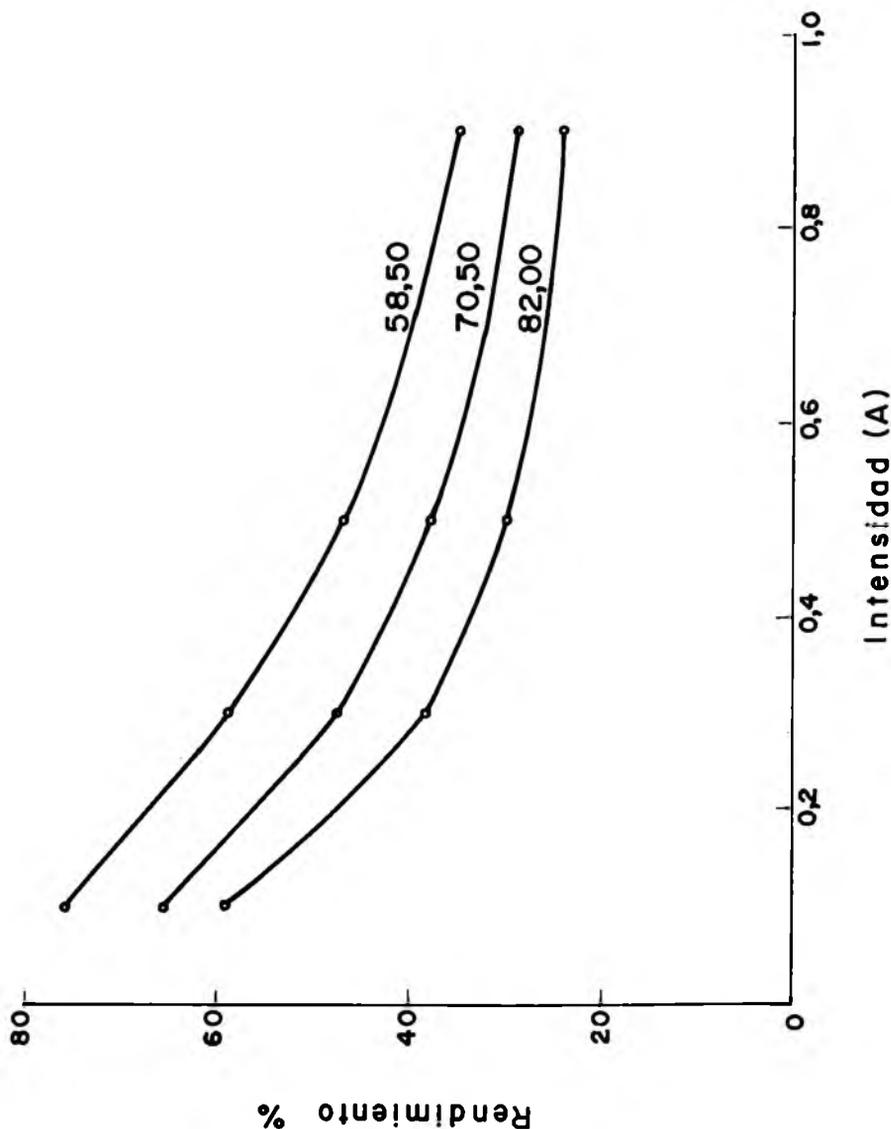
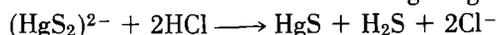


Fig. 6

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

La disolución de partida se prepara lixiviando 50 gramos de mineral, del 63,24 % en mercurio, con 500 ml. de disolución de  $\text{Na}_2\text{S}$  (219,2 g/l) y  $\text{NaOH}$  (18,24 g/l), agitándose durante una hora, al cabo de la cual, se filtra la suspensión formada y se recoge la disolución que contiene el complejo estable  $(\text{HgS}_2)^{2-}$ .

La concentración en mercurio de la disolución obtenida se determinó del modo siguiente: se tomaron 20 ml. de disolución y se acidularon con 100 ml. de disolución (1:1) de  $\text{HCl}$ , precipitando todo el mercurio en forma de  $\text{HgS}$  negro:



una vez precipitado todo el mercurio se mantuvo en caliente, sobre baño de arena, durante 30 minutos para favorecer la aglutinación de partículas finas de sulfuro de mercurio y facilitar su posterior separación por filtración; esta filtración se realizó en embudo de placa filtrante, lavándose el precipitado con agua caliente hasta la eliminación total de cloruros (reacción negativa con nitrato de plata en medio nítrico). Finalmente, el precipitado lavado y dentro del embudo se secó en estufa a 100-110°C hasta peso constante. El peso del embudo vacío era de 21,81850 g. y con sulfuro de mercurio de 22,70310 g. para la primera muestra analizada, y de 22,69820 g. para la segunda, que corresponde respectivamente, a concentraciones de 38,14 y 37,93 tomando como referencia el valor medio resulta ser de 38 g/l aproximadamente.

También se determinó gravimétricamente el contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  de la disolución inicial, precipitándolo con  $\text{BaCl}_2$  del líquido procedente de la filtración del  $\text{HgS}$ . Esta concentración en  $\text{SO}_4^{2-}$  resultó ser de 0,58 g/l, correspondientes a los 0,03740 gramos de  $\text{BaSO}_4$  procedentes de una muestra de 25 ml., en tanto que para un volumen idéntico de disolución después de realizada la electrólisis procedente del ensayo (i), dio un peso de  $\text{BaSO}_4$  de 0,2091 gramos, que equivale a una concentración en  $\text{SO}_4^{2-}$  de 2,15 g/l, es decir, la cantidad de  $\text{S}^{2-}$  que en esas condiciones, se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$  es de 2,15 g/l — 0,58 g/l = 1,57 g/l.

### A) *Esquema*

Todos los ensayos se han realizado en una celda electrolítica de material plástico y de las siguientes dimensiones: 5 cm. × 5 cm. × 2,5 cm. Se empleó corriente eléctrica rectificadora procedente de una fuente de alimentación PROMAX, modelo FAC 15/4, y tal como se indica en el esquema (fig. 1), en el circuito se intercalan un amperímetro para conocer la intensidad de la corriente y un voltímetro para medir la diferencia de potencial entre los electrodos.

### B) *Ensayos de electrólisis*

En todos los ensayos de electrólisis realizados se han empleado disoluciones con una concentración en mercurio de 38 g/l. (obtenida tal como se indicó anterior-

mente) o inferior, que se obtenían diluyendo con agua la disolución más concentrada en el momento de realizar la electrólisis. Las diferentes concentraciones de estas disoluciones se indican en las tablas correspondientes.

Los factores que siempre se han mantenido constantes son los siguientes: volumen de disolución 40 ml., cátodo de oro en forma laminar de dimensiones 4,5 cm. × 3 cm. y 26,39020 gramos de peso y ánodo de platino de las mismas dimensiones, colocados de modo que quedan separados por una distancia de 2,2 cm. La temperatura se ha mantenido entre 18 y 19°C.

La cantidad de mercurio depositado en el cátodo se determinó por diferencia de pesadas del cátodo limpio y seco después de efectuar la electrólisis durante un tiempo determinado en que se saca dicho electrodo de la celda que contiene, en forma de amalgama, todo el mercurio metálico depositado; se lava con agua destilada en primer lugar y después con éter dietílico y se deja secar. Una vez pesado el cátodo con el mercurio vuelve a dejarse limpio calentándolo con un mechero Bunsen, quedando dispuesto para continuar empleándolo en sucesivas electrólisis.

Un fenómeno observado en todas las pruebas realizadas es el desprendimiento de burbujas de hidrógeno en el cátodo, que aumenta a medida que disminuye la concentración de mercurio en el electrolito.

El rendimiento del proceso se calcula en función de la cantidad de electricidad gastada, suponiendo que toda ella se emplease en reducir el Hg (II) a mercurio elemental, de lo que resulta que el rendimiento R expresado en tanto por ciento será:

$$R = \frac{M \cdot 96.490}{I \cdot t \cdot 100,3} \cdot 100$$

siendo:

M = masa de Hg depositado, en gramos.

I = intensidad de la corriente en amperios.

t = tiempo en segundos.

### C) *Efecto de la concentración inicial.*

La influencia de la concentración se determina empleando disoluciones cuya concentración en Hg (II) inicialmente es, respectivamente, de: 38; 28,5; 19; 15,2; 12,65; y 9,5 g/l., manteniendo una intensidad constante de corriente de 0,30 amperios, además de las condiciones fijas señaladas anteriormente. Los resultados para diferentes tiempos de electrólisis se indican en las tablas siguientes.

TABLA I

Concentración de Hg(II): 38 g/l.  
pH inicial de la disolución: 11,70

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio %	Rendimiento %
0,25	2,10	0,27930	18,37	99,54
0,50	2,20	0,52580	34,59	93,67
0,75	2,30	0,72980	48,01	86,67
1,00	2,50	0,89390	58,81	79,62
1,50	2,20	1,11190	73,15	66,03
2,00	2,20	1,24050	81,61	55,25
2,50	2,30	1,31800	86,71	46,96
3,50	2,40	1,37040	90,15	34,87
4,50	3,20	1,38620	91,18	27,44
6,00	3,20	1,39270	91,62	20,67

TABLA 2

Concentración de Hg(II): 28,5 g./l.  
pH inicial de la disolución: 11,90

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio %	Rendimiento %
0,25	2,20	0,27645	24,25	98,50
0,50	2,30	0,47750	41,88	85,06
0,75	2,30	0,67860	59,52	80,59
1,00	2,40	0,81240	71,26	72,36
1,50	2,40	0,90820	79,62	53,93
2,00	3,00	0,98730	86,60	43,97
3,00	3,40	1,03290	90,60	30,66
5,00	3,50	1,03820	91,07	18,49

TABLA 3

Concentración de Hg(II): 19 g./l.  
pH inicial de la disolución: 11,90

Tiempo horas	V Voltios	Gramos	Mercurio %	Rendimiento %
0,25	2,20	0,27440	36,10	97,77
0,50	2,30	0,43730	57,54	77,98
0,75	2,35	0,52770	69,43	62,67
1,25	2,40	0,63035	82,94	44,92
2,25	3,10	0,68685	90,37	27,11
4,25	3,10	0,69755	91,78	14,62
7,25	3,90	0,69830	91,88	8,58

**TABLA 4**

Concentración de Hg(II): 15,2 g/l.  
pH inicial de la disolución: 12,00

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio		Rendimiento %
				%	
0,25	2,30	0,21455		35,29	76,44
0,50	2,40	0,34085		56,05	60,72
0,75	3,40	0,41240		67,83	48,98
1,25	3,60	0,49610		81,60	35,35
2,25	3,70	0,53660		88,25	21,24
4,25	3,80	0,54240		89,21	11,37
7,25	4,00	0,54300		89,31	6,67

**Tabla 5**

Concentración de Hg(II): 12,66 g./l.  
pH inicial de la disolución: 12,00

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio		Rendimiento %
				%	
0,25	2,60	0,18890		37,30	67,30
0,50	2,80	0,29375		58,00	52,33
1,00	3,20	0,39855		78,70	35,50
2,00	3,90	0,44270		87,42	19,72
4,00	4,00	0,45150		89,16	10,05
7,00	4,40	0,45365		89,60	5,77

**TABLA 6**

Concentración de Hg(II): 9,5 g./l.  
pH inicial de la disolución: 12,00

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio		Rendimiento %
				%	
0,25	3,00	0,14700		38,70	52,37
0,50	3,20	0,22345		58,80	39,81
1,00	3,85	0,30115		79,25	26,82
2,00	3,80	0,34440		90,63	15,34
3,50	3,90	0,34860		91,73	8,87
6,50	4,50	0,34910		91,87	4,78

D) *Efecto de la intensidad de corriente*

Se realizan ensayos con disoluciones de la misma concentración inicial, 15,2/g/l., e igual pH inicial, y con intensidades de 0,10, 0,30; 0,50 y 0,90 amperios. Los resultados correspondientes a la intensidad de 0,30 amperios ya se han detallado en la Tabla 4, y los restantes son los siguientes:

TABLA 7

Intensidad de corriente: 0,10 amperios

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio %	Rendimiento %
0,25	1,40	0,08360	13,75	89,36
0,50	1,75	0,16410	26,99	87,70
0,75	1,85	0,23630	36,86	84,19
1,25	1,95	0,35570	58,50	76,04
1,75	2,10	0,42900	70,56	65,51
2,25	2,20	0,49940	82,13	59,31
3,25	2,40	0,54360	89,40	44,69
5,25	3,10	0,55800	91,77	28,40
8,25	3,20	0,55990	92,00	18,13

TABLA 8

Intensidad de corriente: 0,50 amperios

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio %	Rendimiento %
0,25	2,85	0,26090	42,91	55,77
0,50	2,95	0,39950	65,70	42,70
0,75	3,45	0,47170	77,58	33,61
1,25	3,90	0,53640	88,22	22,93
2,25	4,10	0,56070	90,57	13,08
3,25	4,20	0,55180	90,75	9,07

TABLA 9

Intensidad de corriente: 0,90 amperios

Tiempo horas	V voltios	Gramos	Mercurio %	Rendimiento %
0,166	3,70	0,24930	41,00	44,41
0,416	3,80	0,41920	68,94	29,86
0,666	4,50	0,51820	85,23	23,08
1,166	4,70	0,56590	93,07	14,40
2,166	4,90	0,57240	94,14	7,84

## CONCLUSIONES

1) La máxima extracción de mercurio, que se obtiene electrolíticamente de disoluciones alcalinas de sulfuro de sodio, a temperatura ambiente, es del orden del 91 % del mercurio total existente en el electrolito al comienzo del proceso, cuando las concentraciones en mercurio son inferiores a 40 g/l. y en sulfuro inferiores a 220 g/l con intensidades de corriente comprendidas entre 0,1 y 0,9 amperios y diferencias de potencial entre electrodos de 1,40 a 4,90 voltios, habiéndose empleado cátodo de oro y ánodo de platino.

2) Si una disolución de las características anteriores se diluye con agua, el tanto por ciento de mercurio electrodepositado, en una extracción límite (máxima), respecto al mercurio total, permanece constante.

3) La concentración de sulfuro en el electrolito está en razón inversa con respecto a la concentración final de mercurio en la disolución, después de haberse extraído la máxima cantidad posible del metal, por ser la constante de disociación del ión  $(\text{HgS}_2)^{2-}$  muy baja. Por esto los máximos rendimientos y extracciones se alcanzarán con las disoluciones de mayor concentración posible en mercurio y mínima relación  $\text{S}^{2-}/\text{Hg}^{2+}$ .

4) Para una intensidad constante, el rendimiento del proceso electrolítico disminuye con la concentración de mercurio en la disolución, tanto si la dilución se realiza por adición de agua como si es debida a la continua electrodeposición de mercurio sobre el cátodo, favoreciéndose, simultáneamente, la electrólisis del agua debido al aumento de la diferencia de tensión que corresponde al aumento de la resistencia electrolítica de las disoluciones más diluidas.

5) Para una concentración de mercurio constante, el rendimiento es inversamente proporcional a la intensidad de la corriente empleada.

6) Siempre que pueda realizarse en las condiciones óptimas, anteriormente establecidas, la electrólisis de disoluciones alcalinas de mercurio en sulfuro de sodio ofrece unos resultados que la hacen adecuada para la obtención de mercurio metálico por vía hidrometalúrgica, a escala industrial, necesitándose un tiempo de electrólisis no superior a cuatro horas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) J. W. TOWN, W. A. STICKNEY. «Cost estimates and optimum conditions for continuous-circuit leaching of mercury» U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6459 (1964).
- (2) W. DONOVAN. «Thornhill's sodium sulfide process for the recovery of mercury as applied to cinnabar ore from Puhipuhi» New Zealand Su. and Tech. 4, 129-134 (1921).
- (3) J. W. TOWN, R. F. LINK, W. A. STICKNEY. «Precipitation and electrodeposition of mercury in caustic solutions». U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5960 (1962).
- (4) E. OBERBILLIG, J. FYFE, W. ATKENHEAD, J. JACKEL. «Holly mineral's new three-step process for impure mercury ores». Min. World, 20. No. 2, 53-56 (1958)
- (5) J. N. BUTLER. «Studies in the hydrometallurgy of mercury sulfide ores». Nevada Bur. Mines. Rept. Invest. No. 5, 1-58 (1963).
- (6) W. M. LATIMER. «Oxidation potentials». Prentice Hall, Inc. (U.S.A.). (1962).

# EFECTOS ELECTRONICOS Y ESTERICOS DE SUSTITUYENTES ALQUILICOS Y SILICICOS SOBRE EL SISTEMA ELECTRONICO $\pi$ DEL ESTIRENO

Por

I. BENITO,\* H. SEIDL\*\* y H. BOCK\*\*\*

## INTRODUCCION

En este trabajo se investigan las variaciones de energía producidas por efecto de los sustituyentes alquílicos y silícicos en los orbitales moleculares interiores del estireno. A este fin, se emplean los siguientes métodos de medida: energías de ionización; espectros de IR; potenciales de reducción polarográfica; espectros electrónicos.

La diferencia de efectos energéticos de los sustituyentes silícicos frente a los análogos sustituyentes alquílicos, se interpretan como una interacción de orbitales superiores vacantes del silicio, en especial de los orbitales *d*, con el sistema electrónico  $\pi$  del estireno.

Se sacan también conclusiones sobre la torsión que experimenta la molécula plana del estireno, al introducir un sustituyente voluminoso en una posición estéricamente impedida ( *$\alpha$*  o *cis*).

El presente trabajo es una contribución a la cuestión actual de la Química Inorgánica: interacción entre orbitales superiores no ocupados de elementos de número cuántico  $n \geq 3$  y sistemas electrónicos *pi* vecinos (1)-(5).

Entre los elementos con orbitales 3*d* vacantes relativamente próximos a los orbitales ocupados más altos, 3*p*, en el estado fundamental, se ha elegido para esta investigación el Si y, como sistema electrónico *pi*, el del estireno.

Para investigar la interacción entre los orbitales *d* del Si y el sistema *pi*, se

---

\* Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo.

\*\* «Peroxid-Chemie», Munich.

\*\*\* Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Francfort.

ha hecho un estudio sistemático comparativo de sililestirenos con los compuestos análogos del carbono. Como éste no dispone en su estado fundamental de orbitales  $d$  de energía lo suficientemente baja como para ser activados, los resultados pueden estudiarse con el fin de averiguar la existencia de una participación en el enlace del tipo  $d\pi \leftarrow p\pi$ .

En el estudio comparativo de sistemas a los que se hallan unidos sustituyentes alquílicos y silícicos,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ó  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , hay que tener en cuenta principalmente dos efectos:

1.º El átomo de Si, por ser este elemento más electropositivo que el C ( $\text{EN}_\text{C} = 2,50$  ;  $\text{EN}_\text{Si} = 1,80$ ) (6), ejerce un efecto inductivo positivo mayor que el carbono ( $+I_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} > +I_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$ ).

2.º Un efecto de resonancia  $-\text{M}$  entre los orbitales  $p$  del sistema  $\pi$  y los  $d$  vacantes del Si, que da lugar a un enlace dativo  $d\pi \leftarrow p\pi$ .

El diagrama de la figura 1 puede dar una idea cualitativa de estas dos influencias sobre los niveles energéticos interiores del sistema  $\pi$  del estireno. A la izquierda

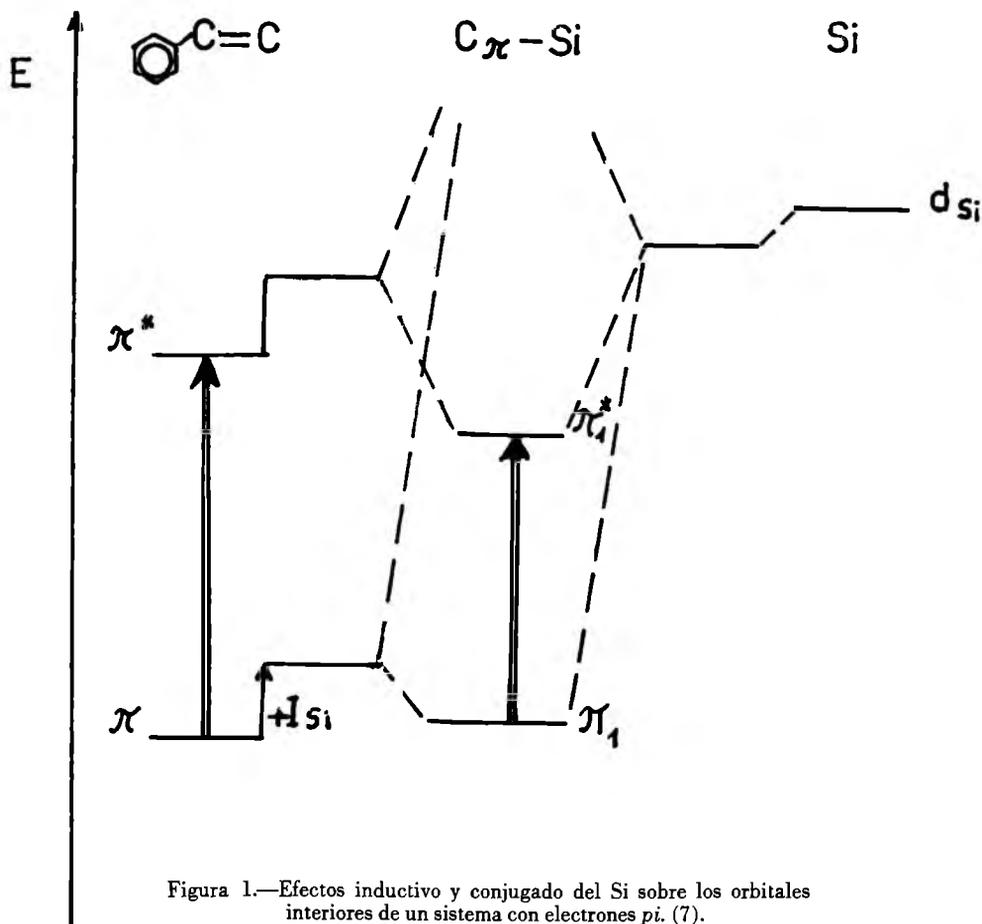


Figura 1.—Efectos inductivo y conjugado del Si sobre los orbitales interiores de un sistema con electrones  $\pi$ . (7).

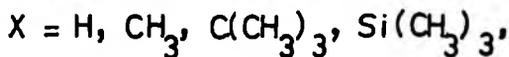
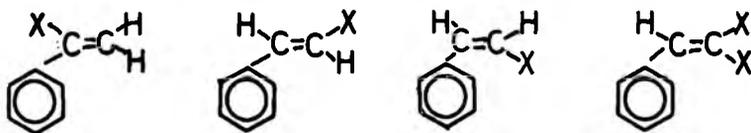
están representados el nivel enlazante más alto y el antienlazante más profundo del sistema  $\pi$  del estireno sin el sustituyente  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . A la derecha, el nivel  $d\pi$  del Si (el orbital  $d_{yz}$  es el orbital  $d$  que tiene la óptima orientación para solapar con  $p_z$ ), separado del sistema  $\pi$ . Al unir el sustituyente  $\text{SiR}_3^*$  al sistema  $\pi$  tienen lugar dos efectos: por una parte el efecto inductivo positivo,  $+I_{\text{Si}}$ , sobre los niveles enlazante y antienlazante,  $\pi$  y  $\pi^*$ , que los eleva en cierta extensión, mientras que el nivel  $d\pi$  del Si descenderá en la misma medida. Al mismo tiempo tendrá lugar un efecto de conjugación entre  $d_{\text{Si}}/\pi$  y  $d_{\text{Si}}/\pi^*$ , que actúa en distinto sentido que el anterior originándose los nuevos niveles  $\pi_1$  y  $\pi_1^*$ . Sin embargo, por encontrarse más próximos entre sí los niveles  $\pi^*$  y  $d_{\text{Si}}$ , que  $\pi$  y  $d_{\text{Si}}$ , es de esperar que la interacción con el orbital antienlazante  $\pi^*$  sea más fuerte que con el enlazante  $\pi$ .

Además de los efectos electrónicos (inductivo y conjugado) de los sustituyentes, se han estudiado los efectos estéricos de los mismos. La molécula del estireno es plana; el doble enlace etilénico y el grupo bencénico se encuentran en el mismo plano. Pero al introducir un sustituyente voluminoso en las posiciones  $\alpha$  ó *cis*, el sistema sufre torsión por impedimento estérico. De este grado de torsión producida por los sustituyentes, según su tamaño, se obtiene información por medio de las medidas espectroscópicas.

Para introducir el átomo de Si en el sistema del estireno se ha elegido el grupo  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , porque generalmente no sufre cambio alguno en las reacciones en que interviene y ofrece las ventajas de las moléculas pequeñas: puntos de ebullición relativamente bajos, moderado impedimento estérico, espectros de resonancia magnética protónica sencillos, etc.

Para poder apreciar separadamente los efectos inductivo y conjugado se ha introducido el Si también en posición  $\beta$  respecto al sistema  $\pi$ , en los sustituyentes  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  y  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Como sustancias modelo se han preparado e investigado las que a continuación se indican:



La síntesis de estos compuestos ha sido descrita en otra publicación anterior. (8).

\* R =  $\text{CH}_3$

## DETALLES EXPERIMENTALES

Las energías de ionización se han medido en un espectrómetro de masas KRUPP-Mat Ch 4, equipado con una fuente de ionización FOX. Repetida cada medida varias veces, la variación de los valores individuales no excedió de  $\pm 0,04$  eV.

Los espectros infrarrojos de células capilares se han obtenido en un espectrógrafo de infrarrojo PERKIN-ELMER 21, con prisma de cloruro sódico.

Los espectros electrónicos en la región del ultravioleta próximo, se han obtenido utilizando un espectrómetro CARY N 14 con célula de cuarzo de 0,5 ó 1 cm. de espesor. Se ha empleado como disolvente n-hexano, variando las concentraciones de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  moles/litro. Los coeficientes de extinción molar  $\epsilon_{\max}$ , se han determinado según la ley de BEER en la forma  $\log I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot d$ , donde  $c$  es la concentración en moles/litro y  $d$  el espesor de la célula en cm.

Los potenciales de reducción de onda media se han determinado con un METROHM-Polarrecord E 261 R. Las medidas se han llevado a cabo en disolución 0,2 molar de yoduro de tetrabutilamonio en dimetilformamida a 25°C, frente a un ánodo de Hg.

## METODOS DE MEDIDA

### 1. Energías de ionización

Con objeto de apreciar las variaciones producidas por efecto de los sustituyentes en el nivel energético ocupado más alto del sistema  $\pi$  del estireno se han medido las energías de ionización de sus derivados.

En general, según el teorema de KOOPMANS (9), la energía de un orbital corresponde a la energía necesaria para llevar un electrón que ocupe ese orbital hasta el infinito. Es decir, el primer potencial de ionización, representará la energía del OM más alto ocupado.

El método empleado para la determinación de energías de ionización ha sido el de impacto con electrones en el espectrómetro de masas, equipado con una fuente de iones FOX. El método de FOX, denominado «método de frenado por diferencia de potencial» tiene por objeto obtener electrones de una sola energía. Con este método se obtienen potenciales de ionización «verticales», según el principio de FRANCK-CONDON (10), es decir, corresponden a transiciones de un estado vibracional de la molécula distinto de 0 a un estado vibracional del catión distinto de 0. Sin embargo, comparados los resultados (tabla 1) con los valores obtenidos por otros métodos de ionización adiabática se ve que concuerdan bastante satisfactoriamente. Esto se deduce también de la correlación entre los valores obtenidos para los potenciales de ionización y las energías de transferencia de carga en los complejos moleculares de los derivados del estireno con el tetracianoetileno (11).

Los resultados obtenidos se discutirán al final juntamente con los datos de UV.

### 2. Espectros de IR.

Los cambios producidos por los sustituyentes en las propiedades de las moléculas en su estado fundamental se ven reflejados también en los espectros de IR. A este objeto, se han estudiado las frecuencias de las vibraciones de tensión del enlace C = C

TABLA 1  
Energías de ionización verticales (eV) de alquil y silil-estirenos.

Compuestos*	EI (eV)
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	8,28
$\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	8,18
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{R} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	7,84
$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{C} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	8,25
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{CR}_3 \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	7,80
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{CR}_3 \end{array}$	8,29
$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{Si} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	8,23
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{SiR}_3 \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	7,89
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{SiR}_3 \end{array}$	8,19
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{CH}_3 \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{CH}_3 \end{array}$	7,78
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{SiR}_3 \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{SiR}_3 \end{array}$	8,12
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{CH}_2\text{SiR}_3 \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	7,61
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{CH}_2\text{SiR}_3 \end{array}$	7,77
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{SiR}_2\text{SiR}_3 \\ \emptyset \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$	7,73

\*  $\emptyset = \text{C}_6\text{H}_5$

alifático en los estirenos, y el de las vibraciones de flexión = C-H, de los enlaces del H con el carbono unido al doble enlace (tabla 2).

TABLA 2

Frecuencias de vibración [ $\text{cm}^{-1}$ ] características de los alquyl-y sililestirenos

N.º	Compuesto	V. de tensión		V. de flexión	
		$\bar{\nu}$ C = C alifát.	$\bar{\nu}$ C = C aromát.	$\bar{\nu}$ C-H ( $\gamma$ )	$\bar{\nu}$ C-H ( $\delta$ )
1		1629 (f)	1495 (mf) 1577 (m) 1600 (d)	908 (f) = CH <sub>2</sub> 991 (f) = CH	1415 (m) = CH <sub>2</sub> 1300 (m) = CH
2		1628 (mf)	1495 (mf) 1574 (m) 1602 (m)	889 (f)	1420 (d)
3		1626 (f)	1492 (f) 1580 (m) 1601 (d)	906 (f)	1405 (d)
4		1600 (m)	1492 (f) 1579 (d) 1600 (m) s.	911 (f)	1405 (m)
5		1660 (m)	1498 (f) 1580 (m) 1600 (f)	963 (mf)	1302 (d)
6		1644 (m)	1491 (f) 1579 (m) 1601 (f)	696 (f)*	1409 (m)
7		1650 (m)	1495 (f) 1580 (d) 1600 (f)	967 (mf)	1212 (d)
8		1642 (d)	1495 (f) 1579 (d) 1600 (m)	698 (f)*	1412 (m)
9		1607 (f)	1498 (f) 1579 (f) 1607 (f) s.	988 (mf)	1310 (d)
10		1595 (f)	1495 (f) 1575 (f) 1595 (f) s.	702 (f)*	1409 (d)

TABLA 2  
Continuación

N.º	Compuesto	V. de tensión		V. de flexión	
		$\bar{\nu}$ C = C alifát.	$\bar{\nu}$ C = C aromat.	$\bar{\nu}$ = C—H ( $\gamma$ )	$\bar{\nu}$ = C—H ( $\delta$ )
11		1642 (m)	1498 (f) 1575 (d) 1600 (m)	960 (f)	1301 (d)
12		1631 (m)	1498 (mf) 1575 (m) 1609 (m)	688 (f)*	1415 (d)
13		1659 (f)	1497 (f) 1580 (d) 1600 (f)	834 (f)	
14		1550 (m)	1489 (f) 1578 (d) 1600	836 (mf)	
15		1600 (f)	1496 (mf) 1575 (f) 1600 (f) s.	985 (mf)	1301 (d)

\* asignación probable (  $\gamma$  = fuera del plano;  $\delta$  = en el plano; s. = superpuesta )

El efecto conjugado del Si, disminuyendo la constante de fuerza del enlace C = C mediante atracción de los electrones  $\pi$  hacia sus orbitales  $d\pi$ , se hace notar de manera regular en la disminución de frecuencia de las vibraciones de tensión  $\bar{\nu}$  C = C, en los estirenos con el sustituyente —SiR<sub>3</sub>, frente a los análogos con el radical alquílico, como puede observarse comparando las frecuencias de cada pareja de compuestos análogos (diagrama de la figura 2). La diferencia de frecuencias crece en la dirección:

$$\alpha < \text{trans} < \text{cis}$$

La explicación es la siguiente: en el centro 7 del estireno, la densidad electrónica es menor que en el 8 (12) y, por tanto, el efecto de los sustituyentes es mayor en los compuestos sustituidos en posición  $\beta$  que en los  $\alpha$ . El aumento en la diferencia de frecuencia entre *trans*- y *cis*-derivados se debe a que en los últimos compuestos, la torsión rebaja la conjugación entre el grupo bencénico y el etilénico, acercándose el sistema al del etileno, y los sustituyentes tienen sobre éste un mayor efecto que sobre el estireno.

Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de las energías de ionización.

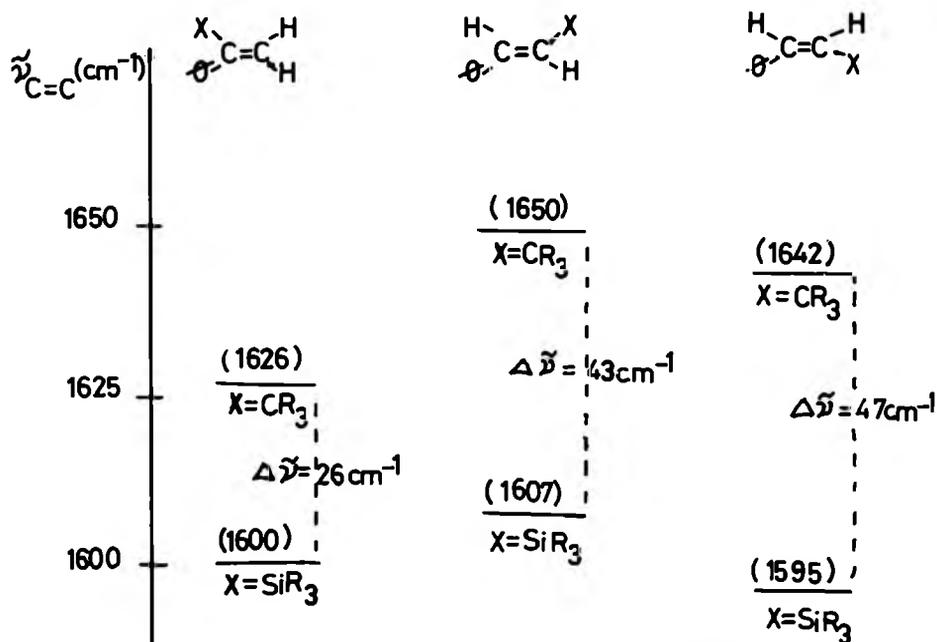


Figura 2.—Diagrama comparativo de frecuencias de las vibraciones de tensión C=C (cm<sup>-1</sup>) de estirenos  $\alpha$  - y  $\beta$ - (cis y trans) sustituidos.

### 3. Potenciales de reducción polarográfica.

Por medio de los potenciales de reducción polarográfica estudiamos los efectos de los sustituyentes sobre el orbital molecular antienlazante más profundo, cuando éste se encuentra semiocupado, como ocurre en los radicales aniónicos.

Según la teoría de perturbaciones de segundo orden en la aproximación de OM de Hückel, el efecto de conjugación del Si depende de la situación relativa de los niveles energéticos C $\pi$  y los 3d<sub>si</sub>, y es tanto mayor, cuanto mayor sea la proximidad entre ellos. Era, por tanto, de esperar que esta interacción entre el sistema  $\pi$  y los orbitales *d* del Si fuera especialmente fuerte con los orbitales antienlazantes.

El estireno y sus alquil- y silil-derivados pueden transformarse polarográficamente en sus radicales aniónicos en una reacción reversible unielectrónica del tipo  $A + e \longrightarrow A^{-\bullet}$ , en la que uno de los reactivos es el electrodo de gotas de Hg, que actúa como fuente de electrones, reduciendo al derivado del estireno mediante adición de un electrón al OM más bajo vacante. Según esto, los potenciales de reducción de onda media son una referencia a las energías relativas del OM antienlazante más profundo. De los resultados experimentales (tabla 3) se deduce una fuerte interacción de conjugación entre el sustituyente SiR<sub>3</sub> y el orbital antienlazante más profundo del sistema del estireno. Esta aceptación de carga Si<sub>d $\pi$</sub>   $\leftarrow$  C $\pi$  por parte del Si, a pesar de su fuerte carácter inductivo positivo, que se puede deducir de manera aproximada

TABLA 3

Potenciales de reducción de onda media de alquil- y silil-estirenos.

N.º	Compuesto	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ (V)
1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{H} \end{array}$	— 2,04
2	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{H} \end{array}$	— 2,08
3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{R} \end{array}$	— 2,19
4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{R} \end{array}$	— 2,22
5	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{H} \end{array}$	— 2,30
6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{CR}_3 \end{array}$	— 2,18
7	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{CR}_3 \end{array}$	— 2,23
8	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{H} \end{array}$	— 2,04
9	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{SiR}_3 \end{array}$	— 1,92
10	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{SiR}_3 \end{array}$	— 1,89
11	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \text{R} \end{array}$	— 2,34

TABLA 3  
Continuación  
Potenciales de reducción de onda media de alquil-y silil-estirenos

N.º	Compuesto	E <sub>1/2</sub> <sup>Red.</sup> (V)
12	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{SiR}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{SiR}_3 \end{array}$	— 2,04
13	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 \cdot \text{SiR}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	— 2,25
14	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{CH}_2 \text{SiR}_3 \end{array}$	— 2,27
15	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{SiR}_2 \cdot \text{SiR}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	— 1,92

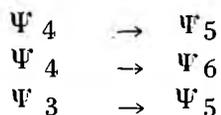
de las propiedades que presentan los compuestos con el sustituyente  $-\text{CH}_2\text{SiR}_3$ , conduce a una notable estabilización de los radicales aniónicos de los silil-estirenos.

#### 4. Espectros electrónicos.

Con el estudio de los espectros electrónicos pueden verse confirmadas y compendiadas las conclusiones que a cerca del influjo de los sustituyentes sobre los orbitales interiores del sistema  $\pi$  del estireno se han sacado con los métodos anteriormente descritos.

En general, el estireno y sus derivados presentan en esta región espectral del UV próximo ( $30.000 - 50.000 \text{ cm}^{-1}$ ) tres bandas de absorción de intensidad creciente, en sentido del rojo al azul, que suelen denominarse  $\alpha$  ( $L_b$  - y  $\beta$  (1).

Según la teoría simple de orbitales moleculares de Hückel, las tres bandas corresponderían a las transiciones (figura 3).



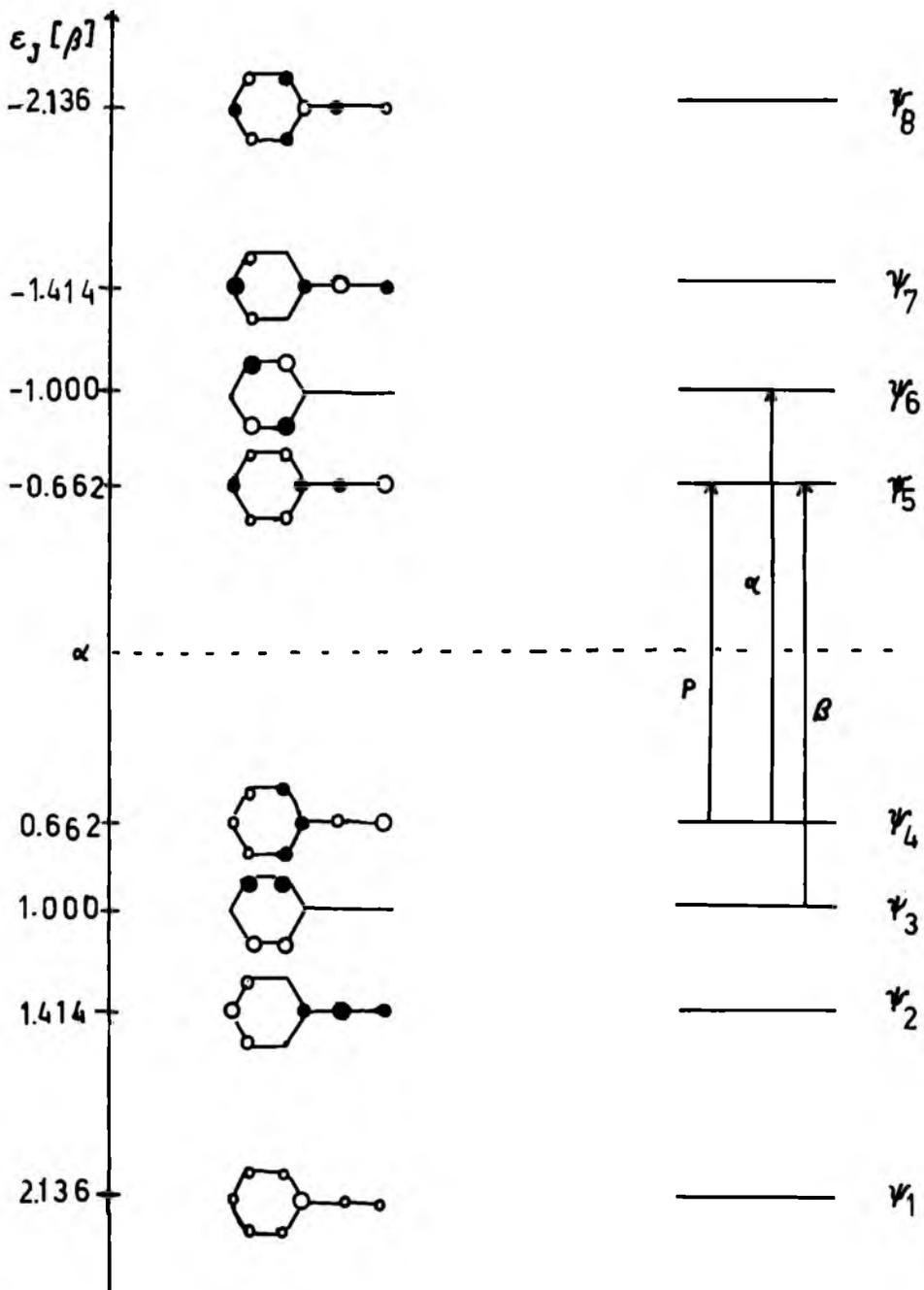


Figura 3.—Esquema de niveles  $\pi$  del estireno y transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , según la teoría simple de OM de HUCKEL.

Para hidrocarburos alternantes, como es el caso del estireno, las dos últimas transiciones absorben la misma energía. El que de hecho, las dos últimas excitaciones no sean degeneradas (véase tabla 4), proviene de que en la teoría simple de Hückel no se tiene en cuenta la interacción entre electrones. Teniendo ésta en cuenta los estados degenerados del modelo OMH se desdoblan en dos estados de diferente energía.

Tabla 4  
Máximos de absorción  $\tilde{\nu}_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) y extinciones molares  $\epsilon_{\max}$  (l/Mol. cm)  
de los espectros electrónicos de alquil-y silil-estirenos en n-hexano

Compuesto	${}^1L_b$ $\tilde{\nu}_{\max} / \epsilon_{\max}$	${}^1L_a$ $\tilde{\nu}_{\max} / \epsilon_{\max}$	${}^1B$ $\tilde{\nu}_{\max} / \epsilon_{\max}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	34365/600 35460/745 36630/740	38760/10510 (sh) 40325/16925 41150/16615 (sh)	46730/14100 48075/24870 49020/28720
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	34540/100 (sh) 35715/230 (sh)	41405/10035	46405/9070 (sh) 49875/21485
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	34130/735 35150/1000 36365/1150	38460/9890 (sh) 40160/15230	46190/9775 (sh) 49260/20930
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{R} \end{array}$	34435/110 35585/275 (sh)	38460/4330 (sh) 40160/9920 (sh) 41405/11000	
$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	36100/30 (sh) 37950/195 38985/285 (sh)		
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CR}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	34185/660 35275/930	36365/1180 (sh) 39920/13600	46190/9495 48543/21200
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{CR}_3 \end{array}$	37735/555 (sh)	40000/2655 (sh) 45870/7260 (sh)	
$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{Si} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$	34365/55 (sh)	41665/7000	
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{SiR}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \emptyset \quad \quad \text{H} \end{array}$		34130/1490 35210/2365 38760/21650	45870/12770 47170/20070 48309/21580

Tabla 4  
Continuación

Compuesto	${}^1L_b$ $\tilde{\nu}_{\max} / \epsilon_{\max}$	${}^1L_a$ $\tilde{\nu}_{\max} / \epsilon_{\max}$	${}^1B$ $\tilde{\nu}_{\max} / \epsilon_{\max}$
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \emptyset & & \text{SiR}_3 \end{array}$	34070/255	35085/660 (sh) 40485/10980	
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \emptyset & & \text{R} \end{array}$	34245/105 (sh)	40985/15165	49260/23300
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{SiR}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \emptyset & & \text{SiR}_3 \end{array}$	34130/85	39920/3145	
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_2\text{SiR}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \emptyset & & \text{H} \end{array}$		33725/1830 35090/3445 (sh) 38460/20500	45455/7925 (sh) 46950/13390 (sh) 47845/15305
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \emptyset & & \text{CH}_2\text{SiR}_3 \end{array}$	34015/415 (sh)	35090/925 (sh) 39920/11875	49505/20935
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{SiR}_2\text{SiR}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \emptyset & & \text{H} \end{array}$		33840/4820 (sh) 34965/10605 (sh) 37455/22425	45455/13335 (sh) 50000/26665

Dada la simetría de los orbitales  $\Psi_3$  y  $\Psi_6$  (véase figura 3) participantes en las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$ , los sustituyentes unidos a los centros 7 y 8 del estireno, no deberán ejercer influencia notable sobre esos orbitales y, por tanto, la única transición importante para nuestro objeto será la correspondiente a la banda *para*. Los OM que

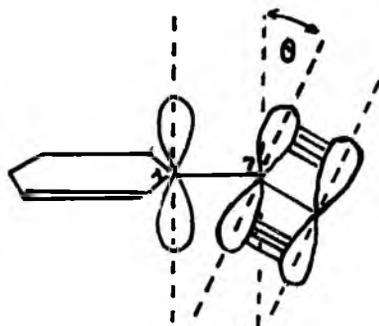


Figura 4.—Torsión del sistema del estireno por impedimento estérico.

participan en esta transición electrónica son: el más alto ocupado  $\Psi_4$ , y el más bajo sin ocupar  $\Psi_5$ . La energía absorbida en la promoción del electrón de  $\Psi_4 \longrightarrow \Psi_5$  dependerá, por tanto, de las energías relativas de ambos niveles.

Para entablar la discusión del efecto de los sustituyentes sobre la posición de esta banda hay que tener en cuenta, que la torsión desplaza la banda hipsocrómicamente, pues el OM enlazante  $\Psi_4$  se estabiliza con la torsión (figura 4), ya que en él, a lo largo del enlace que une los centros 1 y 7 existe una interacción antienlazante (figura 5). El orbital  $\Psi_5$ , por el contrario, se eleva por efecto de la torsión, ya que en él, los centros 1 y 7 tienen el mismo signo. En consecuencia, el efecto total producido por la torsión sobre la banda *para* es un desplazamiento hipsocrómico.

El efecto de conjugación del Si, por el contrario, produce un desplazamiento batocrómico, independiente del efecto +I y en ausencia de interferencias estéricas, ya que, como hemos dicho, la interacción de los orbitales  $d_{si}$  con el orbital antienlazante es más fuerte que con el enlazante, por encontrarse más próximos los OM interaccionantes.

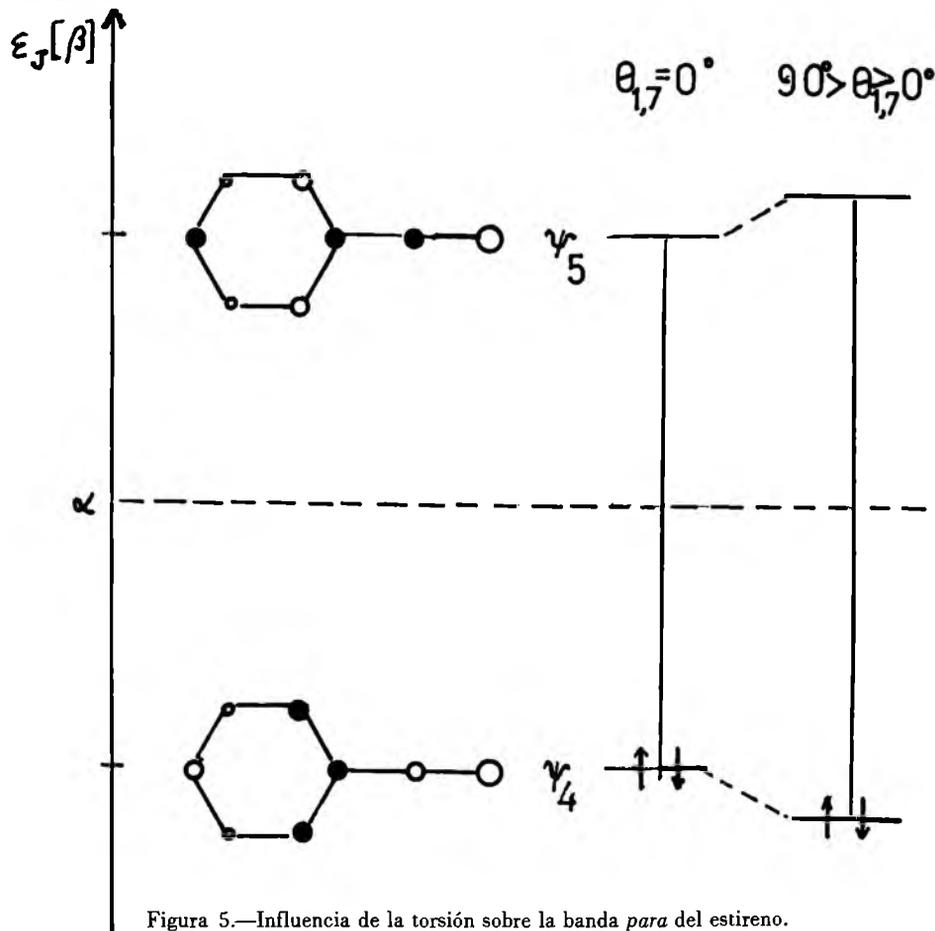


Figura 5.—Influencia de la torsión sobre la banda *para* del estireno.

## CONCLUSIONES

Del esquema de orbitales moleculares (figura 6) trazado con los datos experimentales (energías de ionización y espectros electrónicos), se pueden deducir las conclusiones siguientes acerca del efecto de los silil-sustituyentes sobre el sistema  $\pi$  del estireno.

1.º El Si, aislado del sistema  $\pi$  del estireno por el carbono tetraédrico del grupo  $-\text{CH}_2-$  (sustituyente  $-\text{CH}_2\text{SiR}_3$ ) produce, a causa de su fuerte efecto inductivo  $+I$ , elevación, tanto del OM más alto ocupado como el más bajo antienlazante, aunque no en ambos en la misma medida como se deduce del desplazamiento bato-

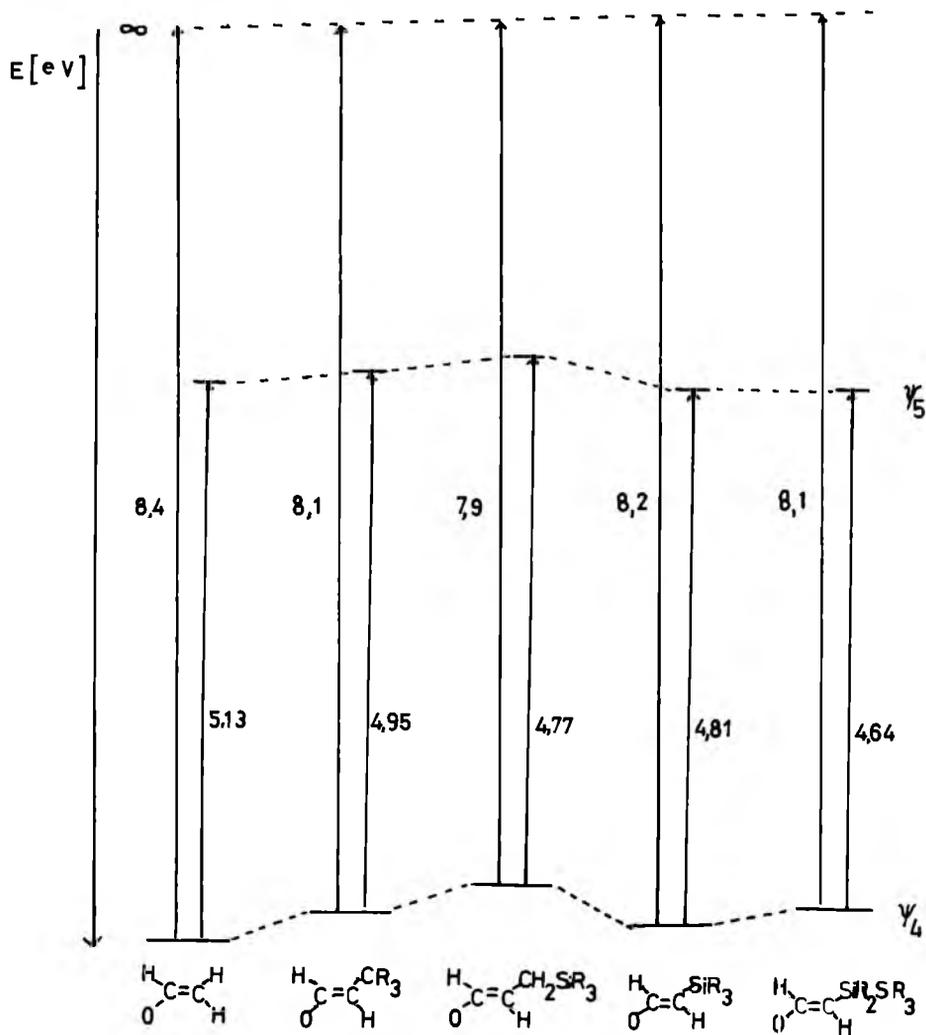


Figura 6.—Esquema de OM de los derivados del estireno trazado con los valores de energías de ionización y transiciones electrónicas  $\Psi_4 \rightarrow \Psi_5$ .

crómico causado por el sustituyente  $-\text{CH}_2\text{SiR}_3$  en la transición electrónica  $\Psi_4 \rightarrow \Psi_5$ .

2.º El Si, unido directamente al sistema del estireno en el sustituyente  $\text{SiR}_3$ , a pesar de su efecto inductivo positivo,  $+I$ , notablemente mayor que cuando está en posición  $\beta$  respecto al sistema  $pi$  ( $+I_{\text{Si}}^{(1)}/+I_{\text{Si}}^{(e)-1,7}$ ), estabiliza el nivel más bajo sin ocupar y casi compensa el fuerte efecto inductivo sobre el OM más alto ocupado. Esto confirma un enlace dativo de retroceso  $\text{Si}\pi \leftarrow \text{C}\pi$  más fuerte en el estado excitado que en el fundamental, debido sin duda a la mayor proximidad energética de los orbitales que interaccionan.

3.º La información obtenida sobre el OM más bajo antienlazante de la molécula con el sustituyente  $-\text{SiR}_3$  hace suponer una extensión del efecto conjugado hasta el Si en posición  $\beta$  respecto al sistema  $pi$  ( $-\text{SiR}_2.\text{SiR}_3$ ) cuando está separado de éste por otro átomo de Si.

4.º A partir de los datos espectroscópicos se han sacado también conclusiones sobre la torsión que experimenta la molécula plana del estireno al introducir un sustituyente voluminoso en una posición estéricamente impedida ( $\alpha$  ó *cis*). El grado de torsión en torno al enlace que une el sistema bencénico con el olefínico se manifiesta en una disminución de la conjugación de ambos sistemas, con la correspondiente estabilización del OM enlazante más alto y la elevación del nivel antienlazante más bajo. La torsión crece con el volumen del sustituyente.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) H. BOCK y H. SEIDL, Chem. Ber., 101, 2815 (1968).
- (2) H. BOCK y H. SEIDL, J. Organomet. Chem., 13, 87 (1967).
- (3) H. BOCK y H. SEIDL, J. Chem. Soc., B 1158 (1968).
- (4) H. BOCK y H. SEIDL, J. Am. Chem. Soc., 90, 5694 (1968).
- (5) H. BOCK, H. ALT y H. SEIDL, Angew. Chem., 80, 906 (1968).
- (6) L. PAULING, J. Am. Chem. Soc., 54, 3570 (1932).
- (7) R. WEST, J. Organomet. Chem., 3, 314 (1965).
- (8) I. BENITO y H. SEIDL, Anales Quim., 68, 1389 (1972).
- (9) T. KOOPMANS, Physica, Nijhoff, La Haya 1934, Vol. 1, pág. 104.
- (10) R. I. REED, Ion Production by Electron Impact, Academic Press, Londrés-Nueva York, 1962, pág. 52.
- (11) I. BENITO RODRÍGUEZ, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid 1970.
- (12) HEILBRONNER-STRAUB, Hückel Molecular Orbitals, Ed. Springer, Berlín 1966.

# ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE ENRIQUECIMIENTO DE LOS MINERALES DE HIERRO DE ASTURIAS

Por

D. CARLOS BERTRAND Y BERTRAND.

Cátedra de Concentración de Menas de la E.T.S.I.M.O.

## GRUPO DE TRABAJO:

Dr. D. Carlos Peralta Romeo  
Srta. Doña M.<sup>a</sup> Luisa Barrero García  
D. José Carrasco Galán.  
D. Eduardo Brime Laca.

D. Benno Bertrand Baschwitz  
D. José Luis Alvarez Alvarez  
D. Luis Díaz Rato  
D. Longinos Osorio Zapico.

## INTRODUCCION

Aunque los minerales de hierro son muy abundantes en la naturaleza, los yacimientos económicamente explotables són más limitados, ya que para ello necesitan responder a una serie de condiciones, tanto físicas como químicas, que los haga comercialmente útiles. Hay minerales que aunque en su estado natural, no cumplen las exigencias impuestas por el mercado en el momento actual, son susceptibles de ser concentrados económicamente y a medida que avanzan las técnicas de enriquecimiento van transformándose en yacimientos explotables aquellos que en un principio no lo eran.

Desde el punto de vista físico puede ser necesaria una trituración, seguida de una clasificación por tamaños para su posterior tratamiento. En el aspecto químico es de suma importancia no sólo la ley en hierro sino también las impurezas que contenga, ya que éstas, en algunos casos, pueden llegar a hacer inutilizable el mineral. Por ello los métodos de concentración deberán atender al aumento de la ley en hierro y a eliminar en lo posible los elementos perjudiciales.

Los sistemas de concentración normalmente empleados suelen ser:

*Medios densos.*—Empleando como licor, suspensiones en agua de partículas finamente molidas de ferrosilicio, ya que hay que conseguir densidades del orden de 3 unidades.

*Flotación.*—Sistema costoso, tanto por el consumo de reactivos como por la molienda fina necesaria.

*Concentración magnética.*—Sistema muy favorable cuando existe una gran diferencia entre las susceptibilidades magnéticas de la ganga y el mineral. Sobre las partículas de poca susceptibilidad sólo intervendrán fuerzas mecánicas y sobre las de gran susceptibilidad actuarán además fuerzas magnéticas. A veces antes de la aplicación de este sistema, es necesaria una operación previa como es, por ejemplo, la tostación magnetizante que hace más fácil la separación magnética entre la mena y la ganga.

La Cátedra de Concentración de Menas de la E.T.S.I.M.O., está realizando un trabajo de investigación relativo a la concentración de un mineral de hierro. Colaboran en este trabajo el personal adscrito a la Cátedra, dirigidos por el titular de la misma Prof. Dr. D. Carlos Bertrand y Bertrand.

El trabajo ha sido enfocado desde el punto de vista de lograr unos concentrados aptos para la sinterización y peletización. Ahora se muestra una primera parte, resultado de unos ensayos previos, a los que han de seguir otros muchos antes de llegar a conclusiones definitivas.

El mineral de hierro estudiado pertenece a un yacimiento situado en Somiedo, en las proximidades del Lago de la Cueva, zona S-W de la hoja núm. 77, (La Plaza-Teverga), del Mapa Geológico y Minero, descrita y estudiada por don Santiago García Puente. Este yacimiento está ubicado dentro de la caliza de Montaña de Camayor, en el sinclinal de Somiedo.

El origen del yacimiento parece ser metasomático.

Se trata de un mineral de hierro, tipo hematites roja, con ganga autofundente, caliza y dolomía.

La muestra ha sido recogida por Minas de Somiedo, S. A.

### ANALISIS GRANULOMETRICO

La muestra recibida se sometió a un análisis granulométrico utilizando para los tamaños grandes una criba accionada por excéntrica y para los tamaños pequeños los tamices norma D.I.N.

Los resultados obtenidos han sido:

Tramo granulométrico mm.	Peso %	Peso acumulado
> 50	29,50	29,50
50 / 20	27,08	56,58
20 / 10	11,94	68,52
10 / 8	0,35	68,87
8 / 6,3	3,03	71,90
6,3 / 5	2,52	74,42
5 / 4	2,42	76,84
4 / 3,5	2,84	79,68
3,5 / 2,5	2,14	81,82
2,5 / 2	1,69	83,51
2 / 1,6	1,01	84,52

Tramo Granulométrico m/m	Peso %	Peso acumulado
1,6 / 1,25	1,41	85,93
1,25 / 1	1,11	87,04
1 / 0,8	1,08	88,12
0,8 / 0,63	1,38	89,50
0,63 / 0,5	1,01	90,51
0,5 / 0,4	1,36	91,87
0,4 / 0,315	0,94	92,81
0,315 / 0,25	1,04	93,85
0,25 / 0,2	0,84	94,69
0,2 / 0,16	0,74	95,43
0,16 / 0,125	0,71	96,14
0,125 / 0,1	0,47	96,61
0,1 / 0,05	1,25	97,86
0,05 / 0	2,14	100,00
	100,00	100,00

La representación de los resultados se da en el gráfico 1.

## ENSAYOS QUIMICOS

Con el fin de poder determinar la distribución, en los distintos tamaños, de los elementos químicos principales presentes en el mineral, con miras a su posterior aplicación, los análisis se efectuaron en las diferentes fracciones granulométricas.

La distribución de estos elementos, en los distintos tramos granulométricos, podrá dar una orientación sobre el interés que puede tener una separación selectiva por tamaños.

Los elementos estudiados han sido: Fe, SiO<sub>2</sub>, Ca, Mg, S, y P.

### *Fe*

La determinación del hierro, cuyos resultados han sido representados en el gráfico de la figura 2, se realizó sobre las 25 fracciones granulométricas obtenidas.

En líneas generales existe un ligero aumento, del tanto por ciento de hierro, al disminuir el tamaño de grano. Los valores límites son de 37,4 % en el tamaño 20/10, y de 53,29 % en los finos menores de 0,05 mm. Esta fracción y la mayor de 50 mm. no han sido representados en el gráfico.

La determinación de Fe se realizó por titulación de oxidación con permanganato de potasio después de una reducción de todo el hierro presente en la muestra, con cloruro estannoso.

Las muestras procedentes de las distintas fracciones después de molidas convenientemente, fueron atacadas con ClH. El tipo de ataque determinó el tipo de reducción.

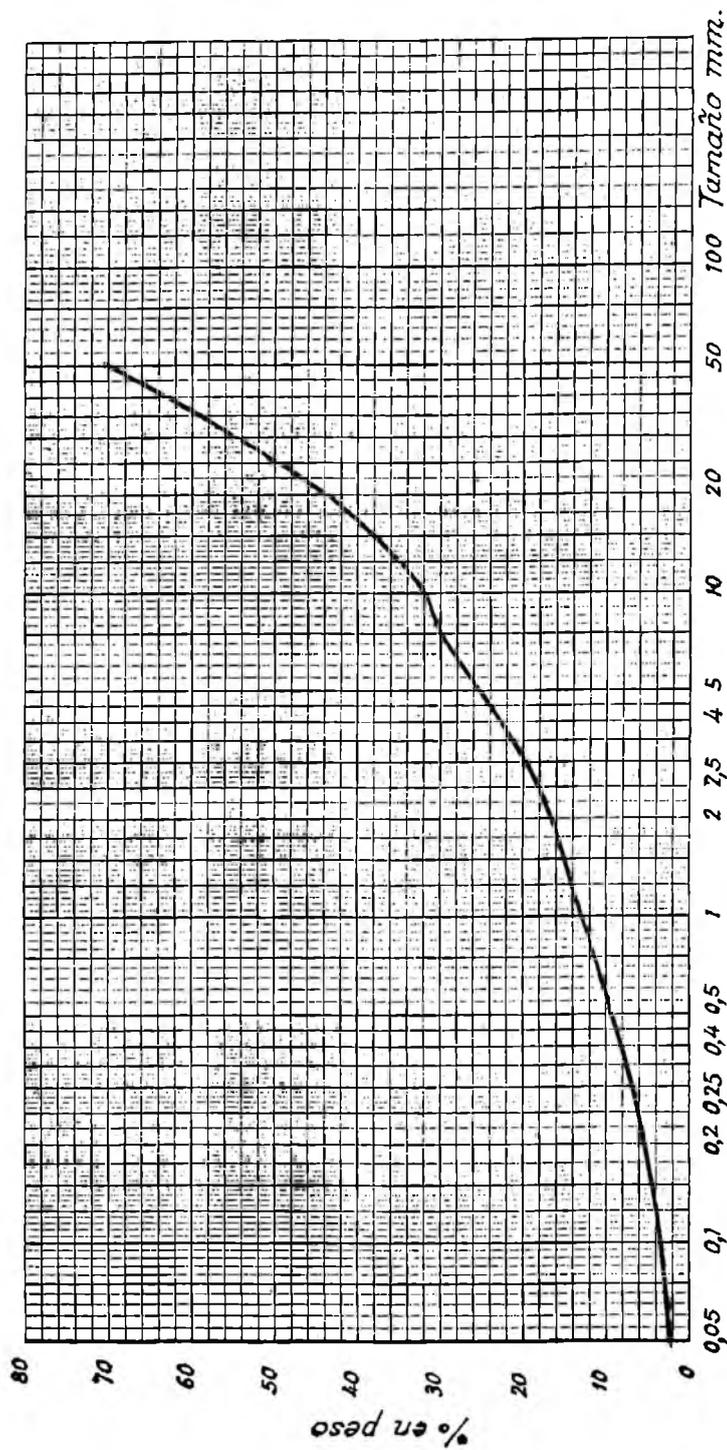


Fig. 1.—Representación del análisis granulométrico.

## SiO<sub>2</sub>

La sílice se determinó por calcinación del residuo insoluble. Los resultados han sido representados en el gráfico de la figura 3, los resultados límites fueron de 0,50 % en el tamaño 50/20 y del 1,76 % en la fracción de 0,16/0,125 mm.

Existe como en el hierro un aumento hacia las fracciones de tamaños inferiores.

## Ca

La determinación del calcio se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica, tipo Beckman, a grandes diluciones. Los resultados (figura 4) muestran una relación entre el contenido en Fe y en Ca. A medida que aumenta el Fe, disminuye el calcio. Los resultados límites entre las fracciones estudiadas son de 11,2 % en el tamaño 20/10 y el 1,08 % en la fracción 1/0,8 mm.

Para la curva de calibración del aparato se emplearon soluciones standard de 0,2 0,4 y 0,6 ppm.

El calcio se determinó en las fracciones comprendidas entre 50 y 0,5 mm.

## Mg

Para la determinación del Mg se empleó el mismo método que para el calcio, tomándose para la curva de calibración concentraciones de 0,2, 0,3 y 0,5 ppm.

Los resultados obtenidos (gráfico 5), muestran como en el calcio una relación con el contenido en hierro y un ligero aumento hacia los tamaños mayores.

## S

La determinación del azufre, se realizó por calcinación en horno eléctrico valorando posteriormente los gases de combustión recogidos sobre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los resultados, trazas (sólo se determinaron dos fracciones) están dentro de las cantidades aceptadas en el mineral de hierro para usos siderúrgicos.

## P

El fósforo se determinó por medio de un espectrofotómetro de absorción, UNICAM, siguiendo el método de la A.S.T.M. E-30.

Los resultados obtenidos muestran un aumento del fósforo hacia los tamaños inferiores. Los valores oscilan entre 0,002 % para el tamaño de 20/10 y el de 0,0235 % para menores de 0,05 mm.

## CONCENTRACION

Los ensayos de concentración se han realizado por los métodos de flotación y concentración magnética en seco.

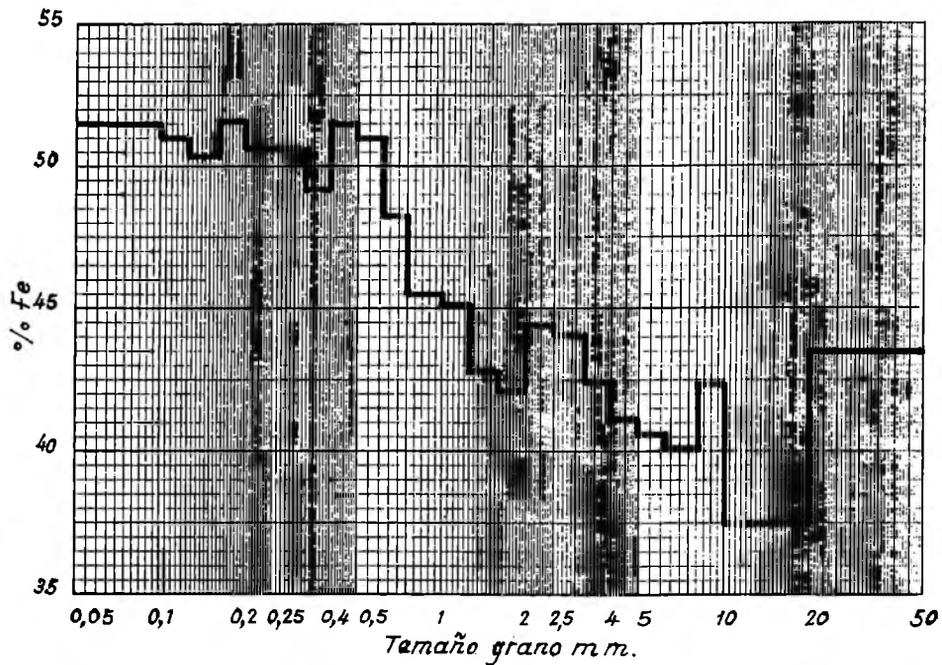


Fig. 2.—Hierro en las distintas fracciones.

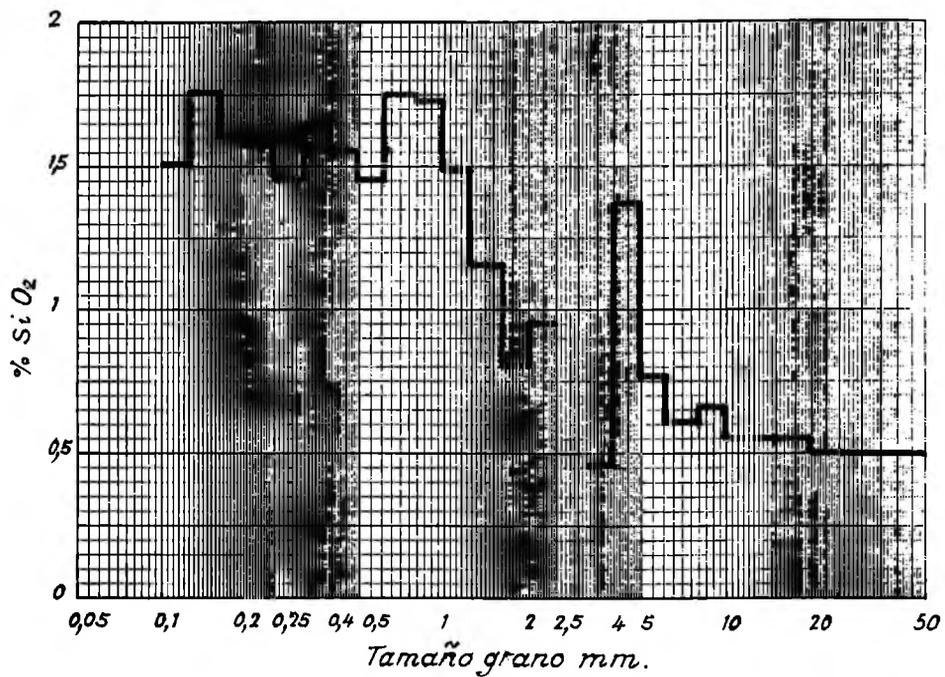


Fig. 3.—Sílice en las distintas fracciones.

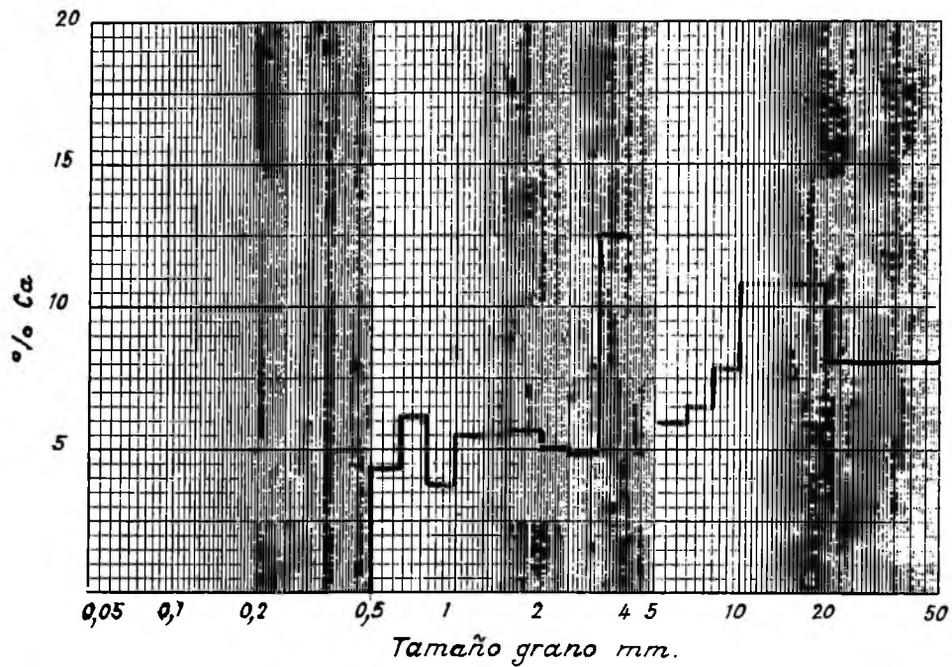


Fig. 4.—Calcio en las distintas fracciones.

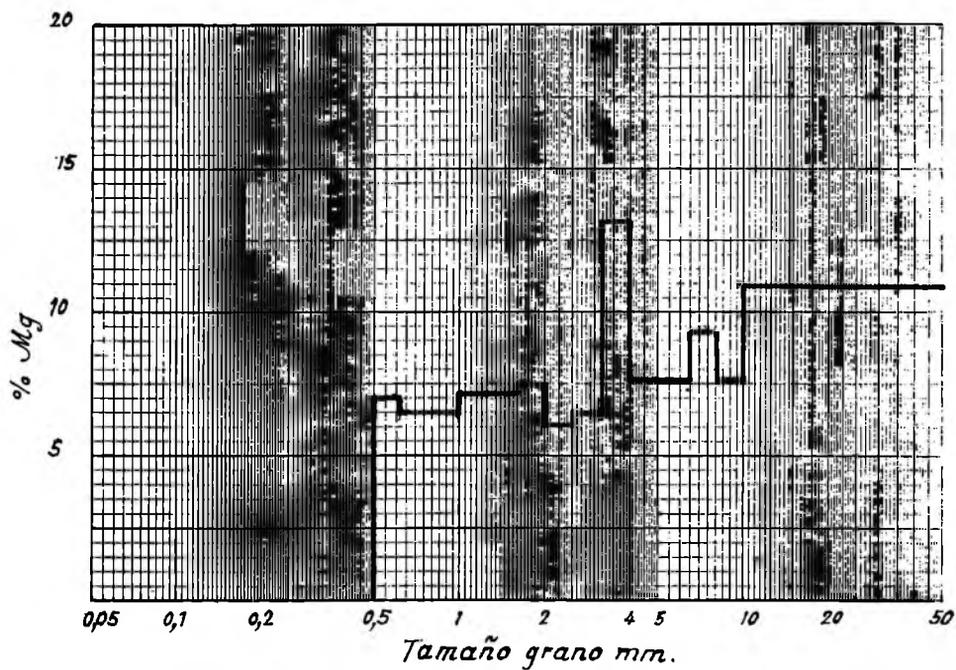


Fig. 5.—Magnesio en las distintas fracciones.

*Ensayos de Flotación.*—Se han realizado estos ensayos basándose en métodos seguidos por la Cyanamid Company. Para la preparación de la pulpa se ha empleado un agitador mecánico Heidolph electro KG, con índice de velocidad colocado entre 0 y 1; y una celda de laboratorio tipo DENVER, con la paleta agitadora regulada a 1900-2000 r.p.m., en vacío.

Muestra ensayada:

400 gr. de mineral de hierro 0,1 mm. de ley 42,02 % en 2.200 ml. de agua.

Reactivos:

Promotor aero 801 .....	0,5 gr.
Promotor aero 825 .....	0,5 gr.
Petróleo ligero (Fuel-Oil) .....	0,5 gr.
Acido sulfúrico hasta pH final 2-4	

Para realizar estos ensayos se ha seguido el siguiente proceso operativo:

- 1.º Se pesó en una bandeja apropiada 400 gr. de mineral.
- 2.º Se llenó una probeta con 850 ml. de agua, sobre la que se añadió 0,5 gr. de aero 801, 0,5 gr. de aero 825 y 0,5 gr. de fuel-oil. Una vez introducidos los reactivos en la probeta se agitó fuertemente con una varilla de vidrio hasta conseguir una mezcla homogénea.
- 3.º La disolución de reactivos se vertió en la cuba de la celda y se agitó con el agitador Heidolph electro KG, seguidamente se añadió en la cuba poco a poco, los 400 gr. de mineral, manteniéndose la agitación durante cuatro a cinco minutos.
- 4.º Finalizada la operación anterior se añadieron a la cuba 1.150 ml. de agua, así como el ácido sulfúrico necesario para que la pulpa formada tuviese un pH 2-4.
- 5.º Colocada la cuba en la celda de flotación se accionó la paleta agitadora, manteniendo cerrada la entrada de aire.
- 6.º Posteriormente se abrió paulatinamente la entrada de aire para que se empezase a formar la espuma, pero sin que ésta llegase a rebosar. Esta separación duró seis minutos, pasados los cuales se abrió totalmente la entrada de aire y se recogió el rebose durante tres minutos.
- 7.º Recogidas estas primeras espumas se cerró la llave del aire y se añadió a la pulpa restante 50 ml. de una disolución de reactivos igual que la preparada en 2.º. Se comprobó el pH de la pulpa añadiendo el ácido sulfúrico necesario, para mantener el pH en 2-4.
- 8.º Se volvieron a extraer nuevas espumas, repitiéndose todo el proceso indicado en el número anterior hasta que las burbujas de aire no llevasen carga apreciable de anterior mineral.

A continuación se dan los resultados de los dos ensayos realizados:

## Ensayo número 1

Extracción n.º	Ley en Fe %
1	46,14
2	43,55
3	40,30
4	46,14
5	39,97
6	43,54
Residuo	36,39

## Ensayo número 2

Extracción n.º	Ley en Fe %
1	45,50
2	46,14
3	45,50
4	35,74
5	42,25
Residuo	—

Los resultados obtenidos demuestran que no se produce una selectividad clara en cuanto a la ley de hierro de las distintas espumas. Si a esto añadimos que las instalaciones de flotación para estos minerales son complicadas, el grado de finura requerido en la molienda, y el costoso consumo de reactivos, llegamos a la conclusión de que no resulta interesante este sistema de concentración para este mineral.

*Ensayos de concentración magnética en seco.*—Los ensayos de concentración magnética se han realizado con un separador magnético modelo CARPCO MS-1265, existente en el laboratorio de la E.T.S.I.M.O. Se trata de un separador electromagnético de rodillos de alta intensidad inducida, que trabaja con 110-120 v, llevando incorporados rectificadores para la obtención de corriente continua, que son parte integrante del mismo.

El control del campo magnético se realiza por medio de un transformador de voltaje variable, designado por T, en la figura 6, que representa el esquema del circuito. La corriente continua es suministrada por el rectificador RB<sub>3</sub>.

El rotor, laminado, es del mismo diseño que en los separadores industriales CARPCO, es accionado por corriente continua y su velocidad puede variar de 0 a 500 r.p.m.

A continuación damos las características y resultados de los ensayos realizados.

Primer ensayo.

Muestra de 400 gr. de mineral de hierro de 0,16 mm. ley en hierro de 41,93 %. La intensidad del campo ha sido la correspondiente a una intensidad de corriente de

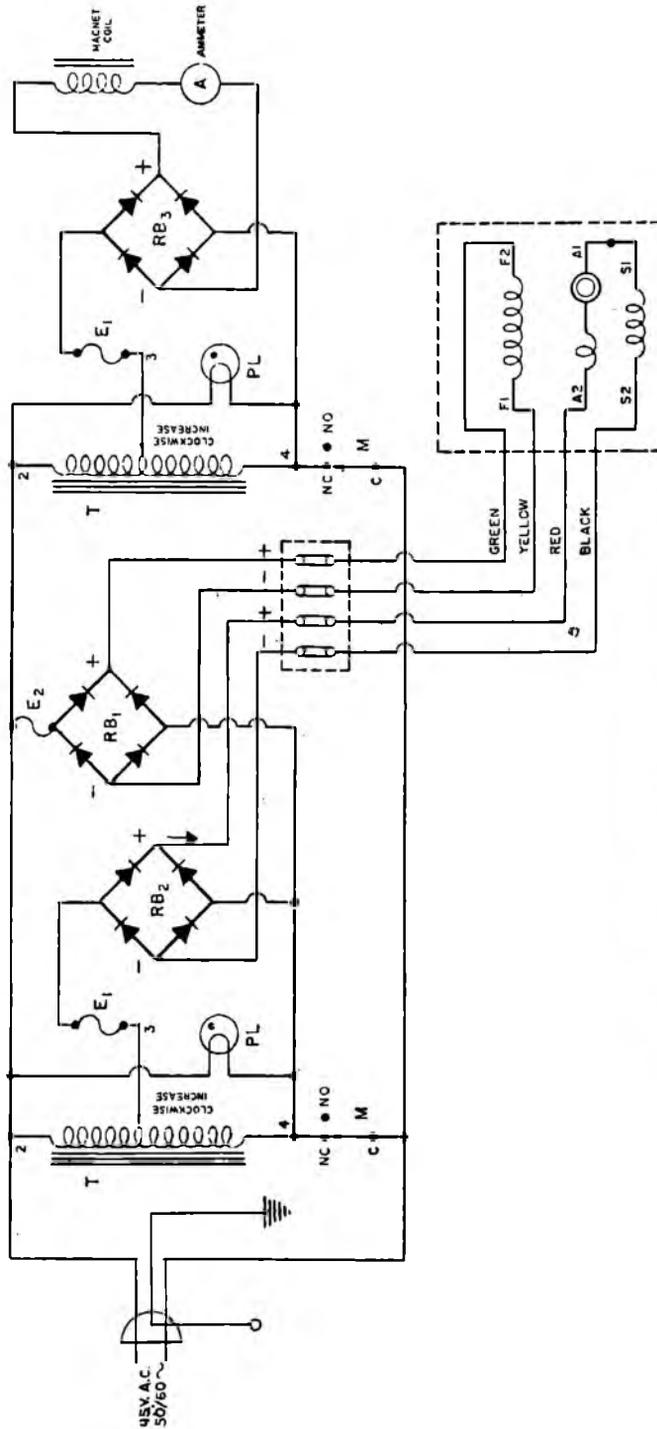


Fig. 6.—Esquema del separador magnético modelo CARPCO MS-1265.

1,5 A, y se ha mantenido fija en las distintas pruebas de que ha costado este ensayo. Como factor operacional variable se ha considerado la velocidad rotacional del rodillo para la que se fijaron los valores 25, 50, 75 y 100 r.p.m., que dieron lugar a cuatro pruebas.

Las leyes y rendimientos en hierro de los concentrados y rechazos quedan recogidos en el cuadro I.

CUADRO I (Ensayo 1)

Prueba	Velocidad r.p.m.	Producto	Peso %	Ley en Fe %	Rendimiento Fe %
1	25	Concent.	87,64	42,83	92,04
		Rechazo	12,36	26,28	7,96
2	50	Concent.	81,12	47,30	90,57
		Rechazo	18,82	21,23	9,43
3	75	Concent.	68,95	54,24	83,69
		Rechazo	31,05	23,48	16,31
4	100	Concent.	49,49	59,20	62,12
		Rechazo	50,51	35,38	37,88

Los valores de este cuadro nos relacionan la velocidad de rotación del rodillo inducido, el rendimiento en concentrado, su ley y las pérdidas en hierro. Los valores obtenidos nos indican que se logran leyes aceptables de hierro en el concentrado, con grandes pérdidas de hierro en el rechazo.

Segundo ensayo.

Muestra de 400 gr. de mineral de hierro de 0,315-0,8 mm. ley en hierro de 44,73 %. Este ensayo se ha realizado en las mismas condiciones de intensidad de campo magnético que el anterior es decir, con la misma intensidad de corriente (1,5 A). Para el factor variable, que también ha sido la velocidad, se han considerado 50 y 75 r.p.m. del rodillo inducido.

Los resultados obtenidos están expresados en el cuadro II.

CUADRO II (Ensayo 2)

Prueba	Velocidad r.p.m.	Producto	Peso %	Ley en Fe %	Rendimiento Fe %
1	50	Concent.	77,74	49,71	85,62
		Rechazo	25,26	24,70	14,38
2	75	Concent.	60,61	51,99	73,66
		Rechazo	39,39	28,60	26,34

En este ensayo podemos observar que no se logra un gran aumento en la ley en hierro del concentrado y se obtiene una gran pérdida en el rechazo.

Por otra parte si comparamos las dos pruebas de este ensayo con los números 2 y 3 del anterior, vemos, que a igualdad de velocidades del rodillo inducido, son inferiores los rendimientos en peso de los concentrados en este segundo ensayo, que corresponde a una granulometría superior, lo que demuestra que en este caso han cobrado más importancia las fuerzas de tipo mecánico, como es la fuerza centrífuga.

Tercer ensayo.

Muestra de 400 gr. de mineral de hierro, de la misma granulometría y ley que en el segundo ensayo.

En éste se ha aumentado la intensidad del campo magnético, fijando la intensidad de corriente en 2 A.

Para la velocidad del rodillo se han tomado los valores de 50 y 75 r.p.m.

Los resultados obtenidos se representan en el cuadro III.

Cuadro III (Ensayo 3)

Prueba	Velocidad r.p.m.	Producto	Peso %	Ley en Fe %	Rendimiento Fe %
1	50	Concent.	82,40	47,77	90,30
		Rechazo	17,60	24,05	9,70
2	75	Concent.	70,92	54,91	85,13
		Rechazo	29,08	23,40	14,87

Comparando los valores de este ensayo con los del anterior, que corresponde a la misma franja granulométrica de la muestra, vemos que ahora se obtiene un mayor rendimiento en concentrado, lo que resulta lógico por haber realizado el ensayo con una mayor intensidad de campo, no obstante las leyes en hierro del rechazo continúan altas y por lo tanto las pérdidas, aunque inferiores a las del ensayo II, por lo que se deduce que resulta interesante realizar más ensayos con mayor intensidad de campo.

Por las pérdidas de hierro en el rechazo, que se observa en la generalidad de los ensayos realizados no consideramos este sistema de concentración definitivo, más bien puede servir como etapa de concentración para evitar la molienda fina de gran cantidad de rechazo débilmente magnético.

Está previsto realizar una tostación magnetizante, que facilite la operación de concentración magnética y en este sentido van a continuar los ensayos.

Los concentrados obtenidos para su aplicación en el horno alto habrán de ser sometidos previamente a procesos de sinterización o peletización.

# NOTAS SOBRE LA HISTOLOGIA Y ULTRAESTRUCTURA DEL SISTEMA NERVIOSO DE *Phascolosoma Granulatum* (SIPUNCULOIDEA)

Por

JUAN LUIS MARTINEZ

Dpto. de Zoología. Facultad de Ciencias de Oviedo.

## INTRODUCCION

El trabajo ha consistido en un estudio anatómico e histológico del sistema nervioso de un Sipuncúlido, *Phascolosoma granulatum* Leuckart, realizado en microscopio óptico y electrónico.

## MATERIAL Y METODOS

Todos los ejemplares en los que se ha trabajado pertenecen a la especie citada y fueron recogidos en la playa de Patos, de la ría de Vigo, en el verano de 1971.

En todos los casos, la fijación empleada ha sido formol comercial al 10 %.

Para la observación al microscopio fotónico se han probado distintos métodos de tinción, aunque, debido a las características del material, los mejores resultados se han obtenido por medio de impregnaciones argénticas «in toto» y posterior inclusión en araldita. Para el microscopio electrónico, posfijación en ácido ósmico al 4 %, «tinción» con acetato de uranilo e inclusión en araldita.

## ANATOMIA DEL SISTEMA NERVIOSO

El sistema nervioso de *Phascolosoma granulatum*, (fig. 1) consta de un cerebro, situado en posición dorsal justamente en la base de los tentáculos, del que parte un collar periesofágico que rodea al esófago en el comienzo de éste y que se continúa para una cuerda nerviosa ventral que recorre todo el introverto y todo el tronco para finalizar en la parte posterior de éste. De esta cadena, que se encuentra externa pero fuertemente unida a la pared del cuerpo, parten una serie de nervios laterales que forman un

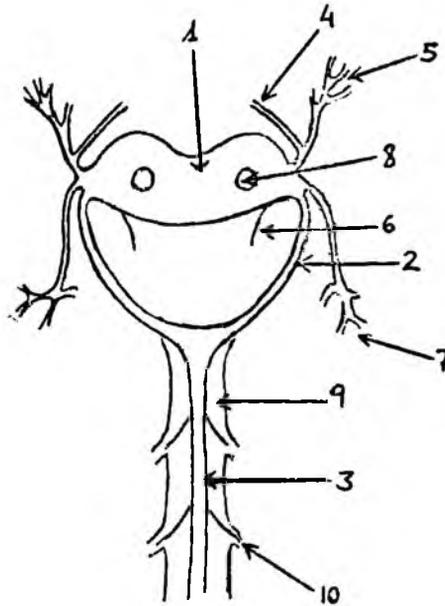


Fig. 1.—Anatomía del sistema nervioso de *Phascolosoma granulatum*.—1. Cerebro.—2. Collar periesofágico.—3. Cuerda nerviosa ventral.—4. Nervio del órgano nuczal.—5. Nervios de los tentáculos.—6. Nervios del tubo digestivo.—7. Nervio de los músculos retractores.—8. Manchas oculares. 9. Conectivo que envuelve la cuerda nerviosa.—10. Nervios laterales de la cuerda nerviosa.

plexo periférico y que inervan la pared del cuerpo, las glándulas y los órganos de los sentidos. A su vez del nacimiento del collar periesofágico es de donde parten los nervios que van a inervar los músculos retractores, mientras que los que parten del cerebro inervan los tentáculos y el tubo digestivo.

## CEREBRO

La anatomía del cerebro (fig. 2), es similar a la descrita para otras especies de Sipuncúlidos. Así, presenta un seno pericerebral, órgano digitiforme, tubo cefálico, órgano frontal, órgano nuczal y un par de manchas oculares situadas en sendos repliegues del conjuntivo que rodea a todo el cerebro.

Histológicamente, el cerebro presenta dos partes claramente diferenciadas:

1.—Una parte central y posterior formada por fibras. Es la «comisura», que en los laterales del cerebro se desdobra en dos: la «comisura transversal» y la «comisura dorsal».

2.—Otra parte periférica formada por los cuerpos neuronales que son de tres tipos:

- a) Neuronas gigantes, ovoides y multipolares, con un cuerpo neuronal de unas 18 micras de largo. Son las menos abundantes y se disponen fundamentalmente en la base de la comisura, en el extremo dorsal y posterior del cerebro.

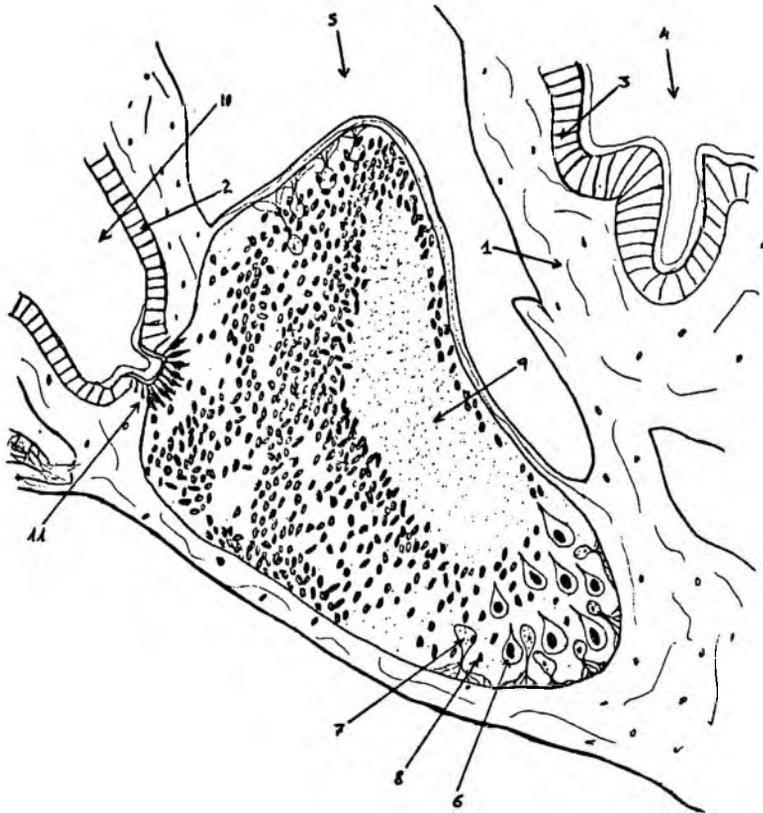


Fig. 2.—Corte longitudinal del introverso a la altura del cerebro: 1. Tejido conjuntivo.—2. Epitelio que tapiza el tubo cefálico.—3. Epitelio vibrátil de la zona bucal.—4. Boca.—5. Seno pericerebral.—6. Neuronas gigantes.—7. Neuronas medianas.—8. Neuronas pequeñas.—9. Comisura transversal.—10. Tubo cefálico.—11. Organó frontal.

- b) Neuronas intermedias, de forma mazuda, unipolares, de 9 micras de largo y con una granulación en el citoplasma que posiblemente corresponde a gránulos de neurosecreción.
- c) Neuronas pequeñas, fusiformes, cromáticas y sin citoplasma aparente, de unas 4 micras de largo. Son las más abundantes.

## CUERDA NERVIOSA

La cuerda nerviosa está rodeada externamente por una capa de tejido muscular («músculos paraneurales») que al contraerse produce un plegamiento en la cuerda cuando se contrae el cuerpo.

En un corte transversal de la cuerda nerviosa pueden apreciarse, al microscopio óptico y de fuera hacia dentro, las siguientes capas: (fig. 3).

1) Una cubierta externa, probablemente de naturaleza endotelial, que rodea a la cuerda por completo.

2) Los músculos paraneurales, formados por fibras musculares lisas dispuestas longitudinalmente.

3) A continuación aparece una «capa membranosa» que deja muchos espacios aparentemente libres y con un conjunto de membranas muy replegadas.

4) En el centro están las células nerviosas, no dispuestas en una capa continua sino agrupadas en el lado ventral de la cuerda. En general los cuerpos neuronales se disponen a modo de «arco neuronal», dejando una especie de repliegue entre él y la capa muscular.

5) La parte central es el neuropilo, constituido por los axones.

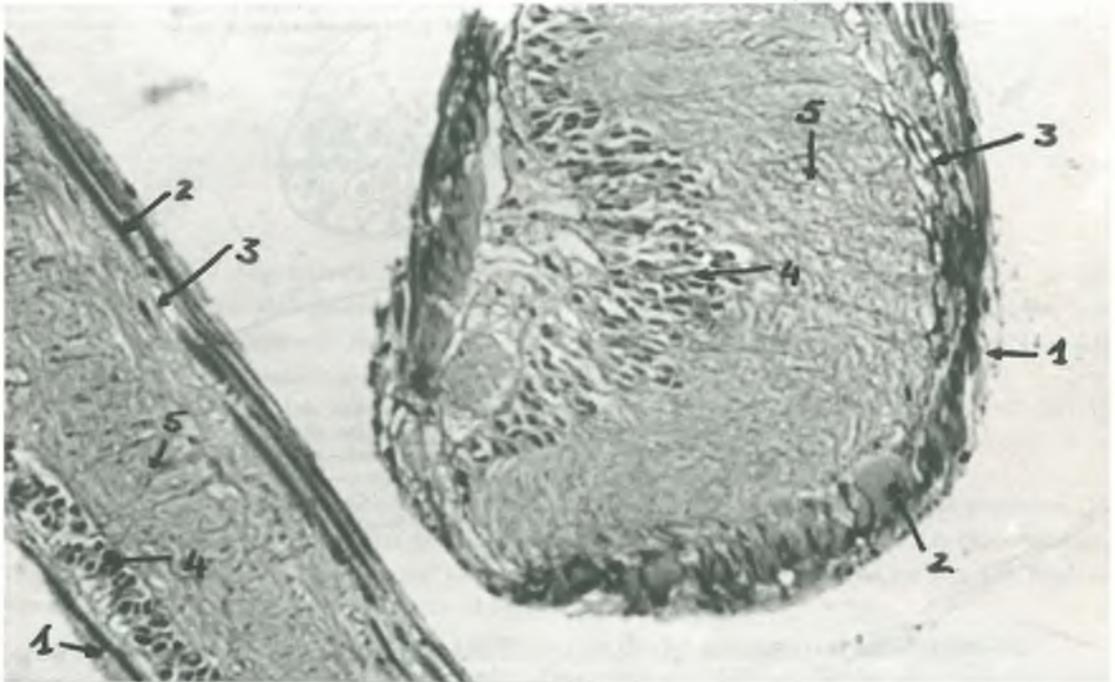


Fig. 3.—Cortes longitudinal y transversal de la cuerda nerviosa: 1. Endotelio externo.—2. Músculos paraneurales.—3. Capa membranosa.—4. Neuronas.—5. Neuropilo. Impregnación argéntica. 550 aumentos.

En un corte longitudinal (fig. 4) se puede observar que el arco neuronal presenta una ondulación muy marcada que no puede confundirse con la ondulación provocada por la contracción de los músculos paraneurales. La ondulación está originada por la presencia a intervalos regulares, de una serie de figuras arborescentes debidas a una tendencia intrínseca de las propias neuronas a adoptar una disposición de este tipo.

Por lo tanto, parece ser que las neuronas se disponen en el interior de la cuerda formando un arco plegado en sentido longitudinal. La intensidad del plegamiento varía según la zona del animal considerada y, por supuesto, de la orientación del corte longitudinal.

Esta interpretación, de ser correcta, podría darse como un indicio de presencia de metamerización en la cuerda nerviosa; metamerización que, por otro lado, parece no estar presente en el resto del cuerpo.

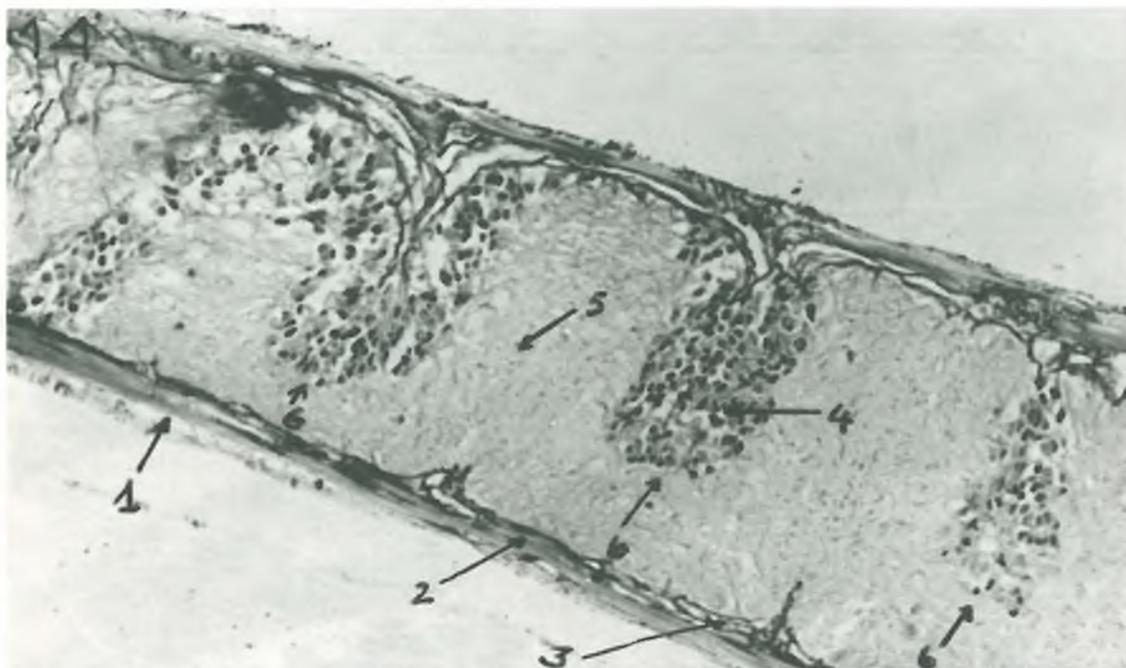


Fig. 4.—Corte longitudinal de la cuerda nerviosa: 1. Endotelio.—2. Músculos paraneurales.—3. Capa membranosa.—4. Neuronas.—5. Neuropilo.—6. Formaciones arborescentes de las neuronas.  
Impregnación argéntica. 400 aumentos.

## ULTRAESTRUCTURA DE LA CUERDA NERVIOSA

Se ha acudido al estudio de la cuerda nerviosa al microscopio electrónico para completar el ya realizado en el microscopio óptico. Así se ha obtenido una interpretación más exacta y detallada.

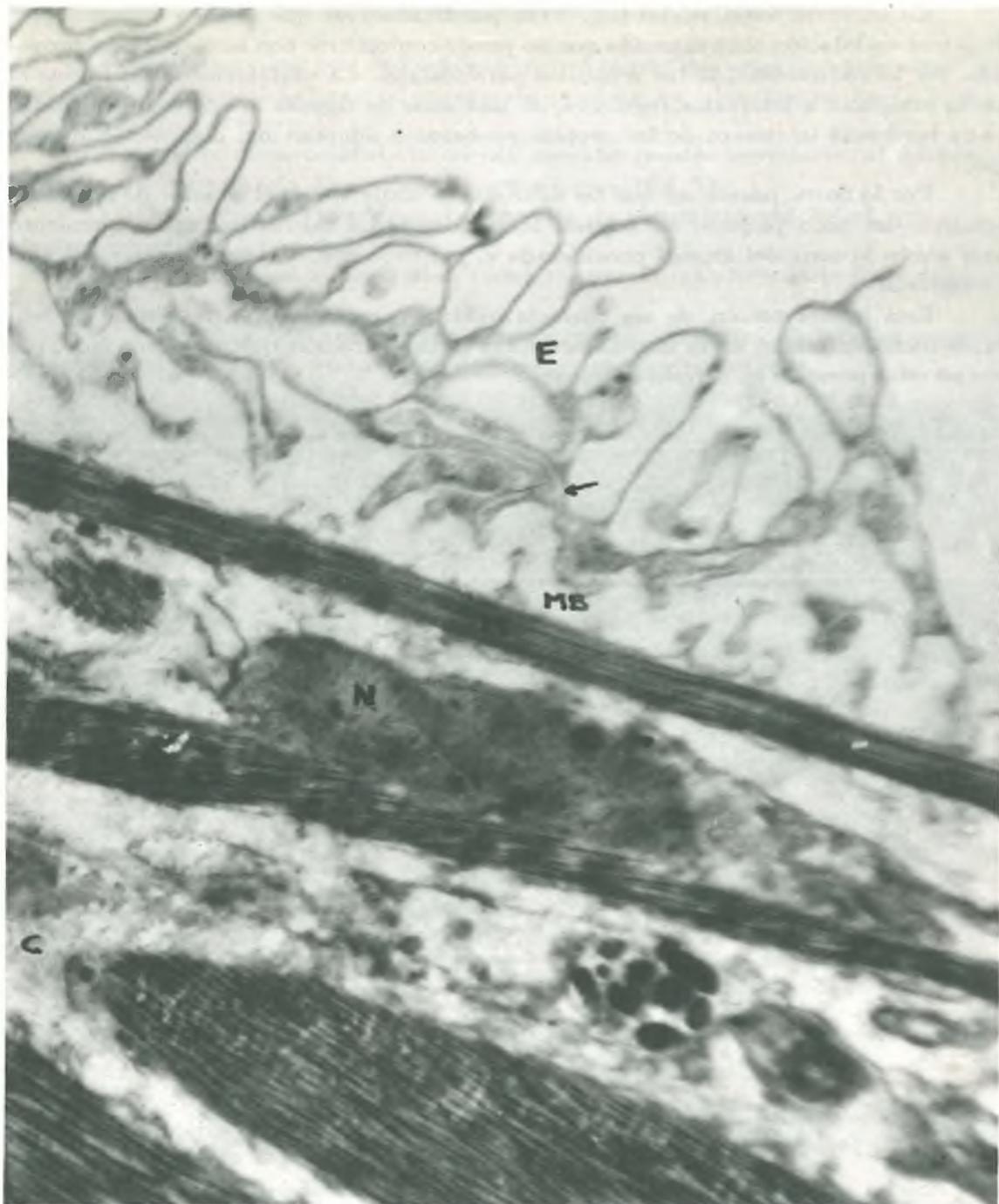


Fig. 5.—Corte transversal de la cuerda nerviosa: E—endotelio.—MB. Membrana basal.—M. Fibra muscular.—N. Núcleo.—C. Tejido conjuntivo. 13.200 aumentos.

En la (fig. 5), correspondiente a la parte externa de la cuerda nerviosa, se puede ver que, efectivamente, está envuelta por un endotelio que la rodea por completo. En la zona en la que la cuerda está unida a la pared del cuerpo, es probable que el endotelio esté entre las dos partes y en contacto con ambas. Este endotelio cuyo borde externo es irregular, está formado por unas células de forma también irregular, ovaladas, en cuyas membranas pueden observarse unos engrosamientos que pueden corresponder a bandas de cierre. El citoplasma está relativamente vacío. En general, en este endotelio, lo primero que se aprecia en conjunto, es una serie de membranas bastante abundante.

A continuación del endotelio se puede ver una franja clara, ondulada, que penetra a través de esas ondulaciones en el endotelio. Se trata de una membrana basal.

Más hacia el interior se aprecian claramente unas fibras musculares que son las que constituyen los músculos paraneurales. Estos músculos están inmersos en tejido conjuntivo, que los une y los aísla entre sí y en el que se observa una disposición puntiforme que debe corresponder a fibras de colágena del conjuntivo. Esto también se puede ver en los pequeños espacios que quedan entre las ondulaciones de la membrana basal y la primera fibra muscular. Por lo tanto, mejor sería decir que, a continuación de la membrana basal se encuentra una capa de tejido conjuntivo en el que están inmersas las fibras musculares.

La fig. 6 corresponde a la zona externa entre el endotelio antes visto y la membrana basal. Se observan una serie de ondulaciones, de repliegues, que recuerdan a un retículo muy exagerado, de difícil interpretación puesto que se presentan con una abundancia inusitada. Finalmente se ha elaborado la explicación siguiente.

En las partes de la fig. 5 señaladas con flechas, ya se observa una estructura similar, aunque más débilmente marcada. Se ha llegado a la conclusión de que los numerosos repliegues de la fig. 6 tienen la misma naturaleza que el endotelio de la fig. 5. Las células de la parte interna del endotelio deben plegarse y aplastarse unas contra otras formando un conjunto de membranas onduladas y con numerosas indentaciones. Esto sería lo que se aprecia en la fig. 6. El resultado es un endotelio pluriestratificado cuyas células de las capas inferiores se encuentran aplastadas y replegadas, mientras que las superiores y más externas presentan un aspecto globuloso.

También podría interpretarse como un artefacto en el sentido de que estas capas inferiores se han retraído al realizar los diferentes pasos de la preparación para el microscopio electrónico provocando su aparente aplastamiento. Pero esto, de ser cierto, también debería haber influido en las capas superficiales que, por lo tanto, deberían presentar el mismo aspecto.

Probablemente debe haber algo cierto de ambas cosas: las células más internas de este endotelio deben estar aplastadas, pero seguramente la preparación ha provocado una «exageración» de su estructura, aumentando los repliegues y las indentaciones.

Parece claro que la ondulación que presenta la membrana basal está originada por la contracción de las fibras musculares.

El tejido nervioso en general, debido a sus características de delicadeza e irre-



Fig. 6.—Corte transversal de la cuerda nerviosa: I. Capas internas del endotelio.—MB. Membrana basal.  
32.800 aumentos.

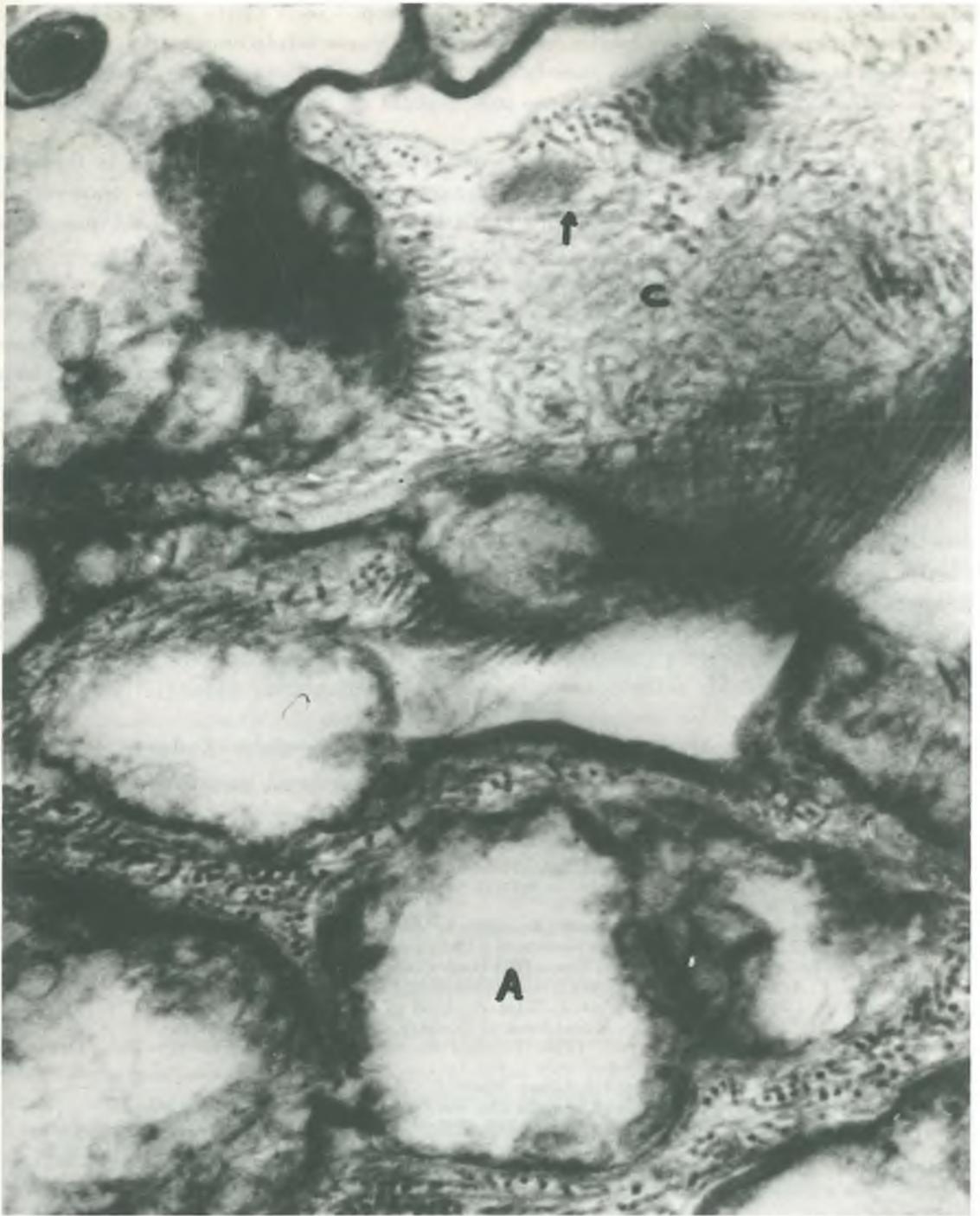


Fig. 7.—Corte transversal de la cuerda nerviosa: A. Sección transversal de un axón.—C. Tejido conjuntivo. 50.000 aumentos.

parabilidad, posee siempre algún sistema que le proporciona cierta protección. El cerebro está rodeado de un seno pericerebral y de abundante tejido conjuntivo, que le proporcionan esa protección. En la cuerda nerviosa no existe esto sino que las capas internas del endotelio funcionarían como una especie de almohadillado que protegería al tejido nervioso en sí.

Siguiendo hacia el interior de la cuerda nerviosa, observamos en la fig. 7 el propio tejido nervioso: se ven numerosos axones amielínicos cortados transversalmente, de sección irregular y separados entre sí por tejido conjuntivo en el que existe una abundante red de fibras de colágena (señaladas con flechas) dispuestas en todas las direcciones, formando una verdadera malla que rodea a cada axón. Esto es lo que da a la cuerda su gran resistencia y es una prueba más de lo dicho anteriormente: el tejido nervioso está siempre unido a determinados sistemas de protección. En este caso de la cuerda nerviosa, está embebido en tejido conjuntivo con abundantes fibras de colágena y además tiene la protección de las capas exteriores.

## CONCLUSIONES

El estudio histológico del cerebro de *Phascolosoma granulatum* revela la presencia de tres tipos de neuronas, unas de ellas neurosecretoras. Las neuronas de la cuerda nerviosa presentan una disposición típica que quizá corresponda a un indicio de metamerización. El estudio al microscopio electrónico de esta cuerda pone de manifiesto la existencia de varios tejidos protectores.

## BIBLIOGRAFIA

- AKESSON, B. 1958. A study of the nervous system of the Sipunculidae. Unders, över öresund. 38 : 1-249.
- BULLOCK, T. H. y HORRIDGE, G. A. 1965. Structure and function in the nervous system of invertebrates. I : 650-656. Ed. W. H. FREEMAN
- CUENOT, L. 1970. Faune de France, 4: Sipunculiens, Echiuriens, Priapulien. Ed. Librairie de la Faculté des Sciences. París.
- GABE, M. 1968. Techniques Histologiques. Ed. Masson. París.
- GEROULD, J. H. 1939. The eyes and nervous system of *Phascolosoma verrillii* and other Sipunculids. Trav. Sta. Zool. Wimereux, 13 : 313-325.
- GONZÁLEZ-SANTANDER, R. 1968. Técnicas de microscopía electrónica en Biología. Ed. Aguilar.
- HILTON, W. A. 1917. The central nervous system of a Sipunculid. J. Ent. Zool. 9 : 30-35.
- HYMAN, 1959. The invertebrates, V. Mc. Graw-Hill Book Company Inc.
- MC. MANUS, J. F. A. y MOWRY, R. W. 1968. Técnica histológica. Atika. Madrid.
- METALNIKOFF, S. 1900. *Sipunculus nudus*. Z. Wiss. Zool. 68 : 261-322.
- PARKER, T. J. y HASWELL, W. A. 1965. A text-book of Zoology, I. Mc. Millan. London.
- RAMÓN Y CAJAL, S. y F. DE CASTRO. 1933. Técnica micrográfica del sistema nervioso. Tipografía artística. Madrid.
- ROMEIS, B. 1936. Técnica histológica. Ed. Labor. Madrid.
- SANDBORN, E. B. 1970. Cells and Tissues by light and electron microscopy. Academy Press.
- TETRY, A. 1959. Classe de Sipunculiens (en *Traité de Zoologie de P. P. GRASSE*. Tomo V, fascículo I). Ed. Masson. París.
- THREADGOLD, B. A. L. T. 1969. The ultrastructure of the animal cell. Pergamon Press.

# COMUNICACION Y COMENTARIO SOBRE LA PRESENCIA DE *Micromys minutus* EN ASTURIAS

Por  
FLORENTINO BRAÑA  
Departamento de Zoología

La presencia de *Micromys minutus* en la Península Ibérica había pasado inadvertida a los mastozoólogos que más intensamente prospectaron nuestra geografía, MILLER (1912) y CABRERA (1914), si bien el primero señala su presencia en varias localidades francesas (Etupes, Doubs, Rugles y Eure) permitiendo sospechar una continuidad en la Península. Fueron J. NIETHAMMER (1964) y HEIM DE BALSAC y BEAUFORT (1969) quienes consiguieron, analizando egagrópilas de *Tyto alba*, series de 4 y 5 cráneos, respectivamente, en las localidades vecinas de Ramales de la Victoria y Gama, próximas al límite de las provincias de Santander y Vizcaya.

Nuestra cita en Cuerres (Ribadesella) se basa en la recolección en pudridero de egagrópilas de lechuza, de 2 cráneos y 7 mandíbulas aisladas; las cajas craneanas aparecen incompletas faltándoles la parte parietal-occipital, como consecuencia, seguramente, del comportamiento predador de *Tyto alba*.

Esta nueva localidad supone una considerable ampliación hacia el Oeste del área de distribución conocido para la especie en la Península Ibérica.

## CARACTERES DE DIAGNOSIS OBSERVADOS

A primera vista resulta significativo el tamaño muy reducido del cráneo. El rostrum es mucho más corto, respecto al total del cráneo, que en los demás *Murinae* europeos (se puede aplicar la descripción de MILLER: «Distancia desde el ñation hasta el borde inferior del agujero infraorbital menor que la profundidad a través de la región lacrimal»).

En los ejemplares examinados se aprecia claramente la soldadura de los nasales en cuya cara inferior se observa una «quilla» estrecha que recorre, longitudinalmente, toda la línea de unión. El orificio y canal infraorbitarios están bien desarrollados.

La región interorbital es redondeada y forma un ángulo suave a nivel de la constricción interorbitaria.

El agujero incisivo es alargado y más ancho en la parte anterior que en la posterior. En la parte posterior del paladar, al nivel del tercer molar maxilar, aparece una prominencia transversal detrás de la cual se inicia el espacio mesoptergoideo que es estrecho en su parte anterior (la posterior no se conserva en los cráneos examinados). Las mandíbulas son más cortas y robustas, proporcionalmente, que las de *Apodemus sylvaticus*; la apófisis coronoide está rota o despuntada en casi todas las mandíbulas examinadas, dando, sin embargo la impresión de ser corta, afilada y dirigida hacia atrás; la apófisis angular tiende a dirigirse hacia abajo más que en *Apodemus sylvaticus*.

La dentición responde a la fórmula típica de todos los *Murinae*: un incisivo y tres molares bunodontos de los que los dos primeros superiores presentan tres tubérculos en su cara interna. El primer molar superior con el «creciente» anterior algo inclinado; los tubérculos correspondientes a este «creciente» sin grandes diferencias de tamaño; t4 y t6 tienen buen tamaño, mientras t9 aparece, muy reducido, en la base posterior de t6.

En el segundo molar superior están bien desarrollados todos los tubérculos, excepto t1, t7 y t9. En el tercer molar superior no se identifican, con seguridad, los tubérculos; presenta una gran concavidad en su superficie (ocupando la zona posterior-externa).

En los dos primeros molares inferiores se forma un canal longitudinal central.

## CONCLUSIONES

*Mycromys minutus*, especie de origen oriental e introducción reciente en Europa occidental, está representada en España por una población que se extiende a lo largo del litoral cantábrico. El límite occidental de su área de distribución hay que fijarlo, probablemente, en la región asturiana, puesto que la especie no aparece en las localidades gallegas y de la zona occidental asturiana prospectadas por HEIM DE BALSAC y BEAUFORT y por nosotros mismos. La densidad de la especie en el Norte de España es baja, como lo demuestran los porcentajes de captura por *Tyto alba* y su presencia se supone restringida a habitats de marisma, zonas encharcadas, etc., ya que los cultivos de cereales a los que la especie está adaptada en otros países de Europa occidental no son extensivos ni frecuentes en la zona a la que nos referimos.

Posiblemente, como se observó en otros países europeos, la especie no habite la alta montaña puesto que J. NIETHAMMER no la encontró en los Picos de Europa, macizo montañoso en plena área de distribución de *M. minutus*.

## BIBLIOGRAFIA

- CABRERA, ANCEL. Fauna Ibérica, Mamíferos. Junta de Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Madrid. 1914.
- HEIM DE BALSAC, H. y BEAUFORT, F. Contribution à l'étude des Micromammifères du Nord-ouest de l'Espagne. Mammalia, 33, 630-658. 1969.
- MILLER, G. S. Catalogue of the Mammals of Western Europe. British Museum (Natural History); London. 1912.
- NIETHAMMER, J. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kleinsäuger Nordspaniens. Z. Säugetierk, 29, 193-220. 1964. (no consultado).



En la figura.

- Nueva localidad que se cita en esta nota.
- Localidades citadas por Niethammer y Heim de Balsac y Beaufort.

# MEDIDA DE LA RADIATIVIDAD DEL AIRE

## I. FUNDAMENTO DE LOS METODOS UTILIZADOS EN EL DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR DE LA ETSIM DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Por

L. GARZON RUIPEREZ

Departamento de Energía nuclear. ETSIM  
Universidad de Oviedo.

### RESUMEN

En el presente trabajo se exponen de manera muy resumida los fundamentos de los métodos que se utilizan en este laboratorio para la medida de la radiactividad natural del aire.

### ORIGEN DE LA RADIATIVIDAD NATURAL DEL AIRE

Como es sabido el uranio y torio se hallan bastante uniformemente distribuidos en la corteza terrestre (en concentraciones de pocas ppm). Entre los descendientes de las correspondientes series radiactivas se encuentran los gases Rn, radón, y Tn, torón. Estos se difunden a través de los materiales en que se forman a favor de fisuras, poros, etcétera, incorporándose a la atmósfera, donde continúan desintegrándose, originando descendientes sólidos, ionizados, que se fijan mediante fuerzas físicas a las partículas de polvo existentes en el aire. Por consiguiente, y a modo de resumen, la radiactividad natural del aire se debe a los gases Rn y Tn así como a sus descendientes sólidos.

### EL PROBLEMA ANALITICO

Con objeto de plantear debidamente el problema analítico se han consignado en las figuras 1 y 2 las series radiactivas del Rn y Tn, habiéndose indicado el tipo de emisión, período correspondiente y relación de bifurcación.

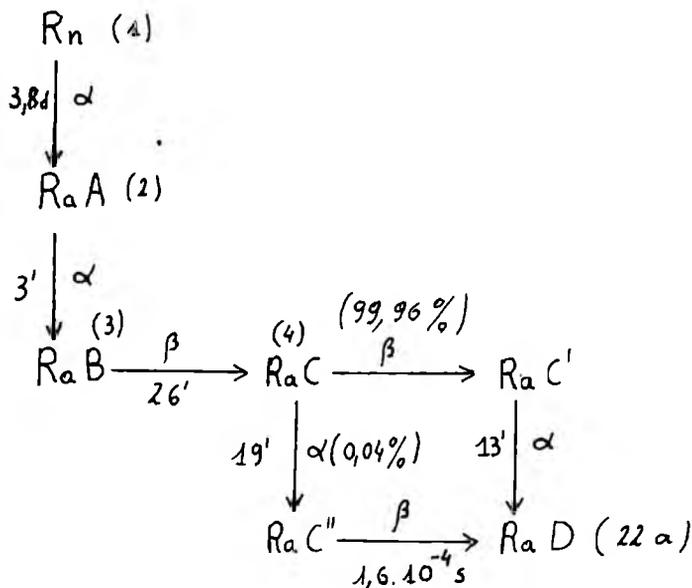


Fig. 1. Serie radiactiva del radón.

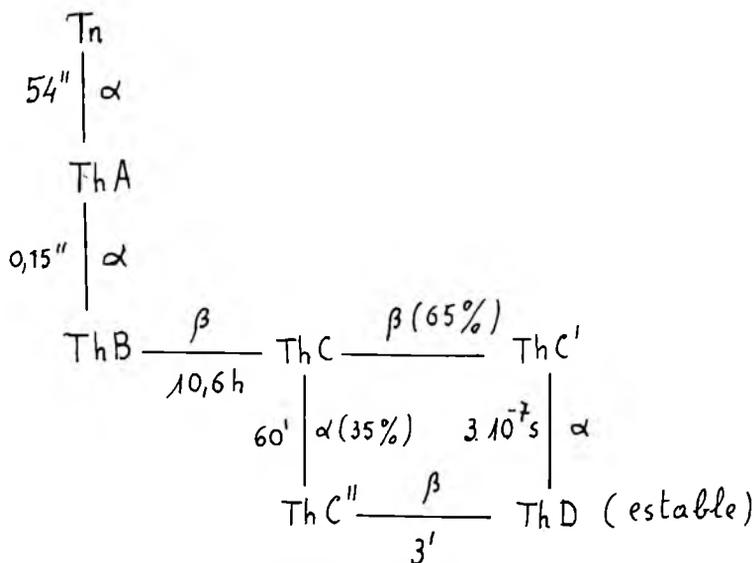


Fig. 2. Serie radiactiva del torón.

Por consiguiente, el problema se reduciría a la determinación de las concentraciones de  $R_n$ ,  $T_n$  y descendientes. Si la toma de muestras se realiza, como es usual, colectando el polvo atmosférico sobre un filtro, haciendo pasar a su través una corriente de aire, aquellos gases no serán retenidos, por lo que habría que determinar sus concen-

traciones, por ejemplo, a base de fijarlos sobre alguna sustancia absorbente (1) o bien por el método de FONTÁN (2). Sin embargo, y según se dirá más adelante, si se admite la existencia de un equilibrio radiactivo en las series consideradas (2), el problema se puede resolver fácilmente.

Además de las emisiones alfa y beta, alguno de los descendientes emite radiación gamma, por lo que, en principio, podría utilizarse cualquiera de los tres tipos de espectrometría.  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$

Ahora bien, como la espectrometría beta posee una serie de inconvenientes en relación con las alfa y gamma, en la mayoría de los laboratorios no se utiliza.

En este trabajo nos vamos a referir a los tres métodos que se utilizan en este laboratorio: Espectrometría gamma, contaje alfa total y empleo de detectores sólidos de trazas.

## SOLUCION DEL PROBLEMA

### 1. Espectrometría gamma.

El espectro energético de los descendientes del Rn y Tn se ha representado en la figura 3. (3) El área bajo un determinado fotópico (puro) es proporcional a la concentración en el filtro del isótopo correspondiente. El problema se reduce, por tanto, a establecer una relación entre el número de átomos presentes en el filtro y los que existían en el aire mientras se realizó la toma de muestra. Sean ( $Q_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ )) las concentraciones en átomos/litro de los descendientes del Rn (Tn),  $\lambda_i$  las correspondientes constantes radiactivas y  $V$  el caudal de aspiración en litros/seg.

Durante el período de aspiración ( $t_a$ ) la evolución, en el filtro, del número  $N_i$  de átomos, vendrá dado por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dN_2}{dt} = Q_2 V - \lambda_2 N_2$$

$$\frac{dN_3}{dt} = Q_3 V + \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3$$

$$\frac{dN_4}{dt} = Q_4 V + \lambda_3 N_3 - \lambda_4 N_4$$

que integradas entre 0 y  $t_a$ , permiten calcular los  $N_i(t_a)$  como funciones de la forma

$$N_i(t_a) = f(Q_i, \lambda_i, t_a, V)$$

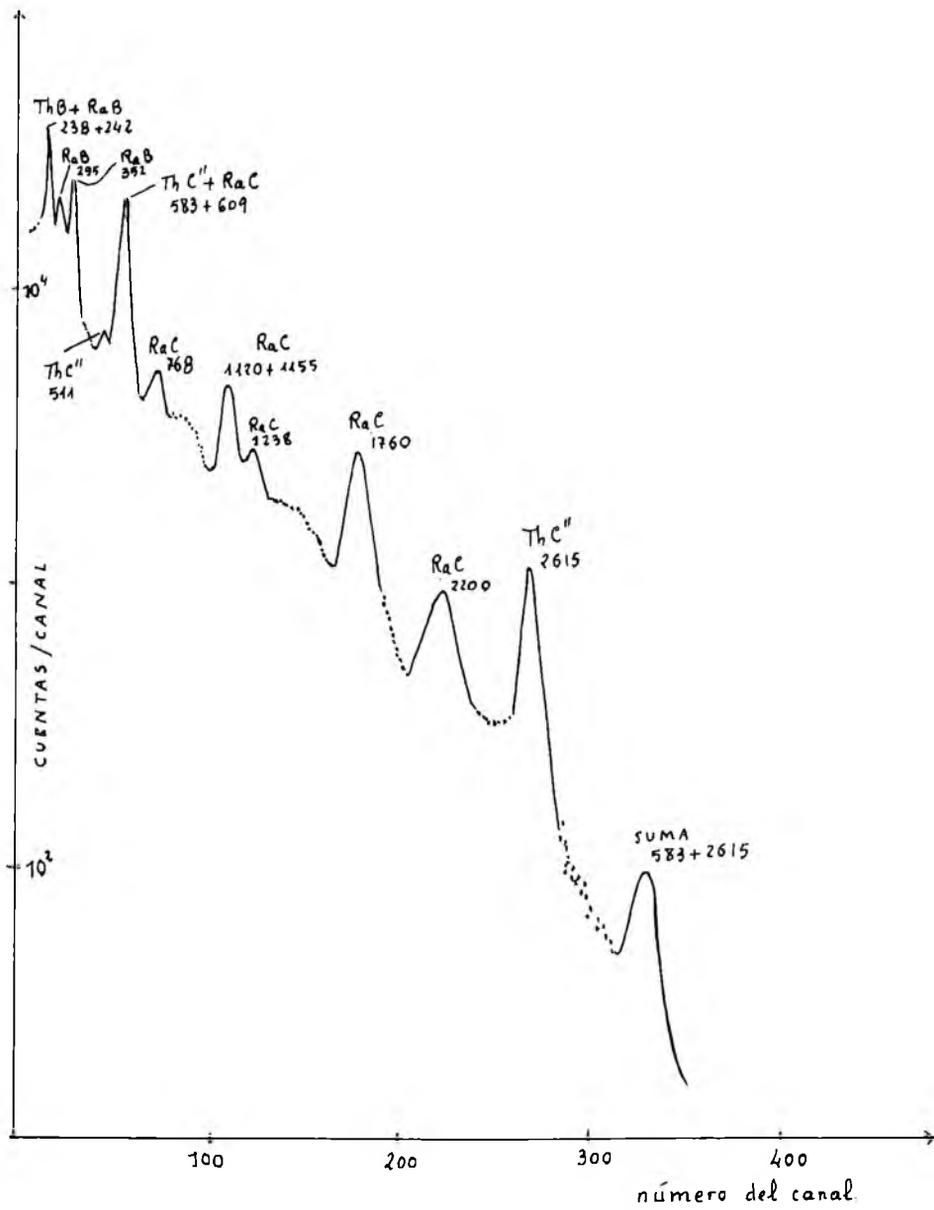


Fig. 3

A partir del final del período de aspiración (nuevo origen del tiempo) la evolución del número de átomos  $N'_i$  en el filtro vendrá dada por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dN'_2}{dt} = -\lambda_2 N'_2$$

$$\frac{dN'_3}{dt} = \lambda_2 N'_2 - \lambda_3 N'_3$$

$$\frac{dN'_4}{dt} = \lambda_3 N'_3 - \lambda_4 N'_4$$

Integradas entre 0 y un tiempo genérico  $t$ , permitirán establecer la variación de los  $N'_i$  con el tiempo:

$$N'_i(t) = f [ N_i(t_a), t ]$$

El conteaje sobre un determinado pico del espectro realizado entre los tiempos  $t_1$  y  $t_2$ , contados a partir del final de la aspiración, vendrá dado por la integral:

$$C_i = E_{ff} \cdot F_e \int_{t_1}^{t_2} N'_i(t) \cdot \lambda_i dt$$

siendo  $E_{ff}$  la eficacia de conteaje para el pico elegido y  $F_e$  la proporción de emisión de la radiación gamma correspondiente.

Considerando en primer lugar los descendientes del  $Rn$ , la observación del espectro de la figura 3, pone de manifiesto que el RaB y RaC son los únicos emisores gamma. Con objeto de determinar  $Q_2$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$  son posibles tres modos operatorios.

a) Efectuar tres conteajes bajo el pico del RaC (609 Kev).

De este modo la ecuación anterior proporciona tres ecuaciones con tres incógnitas, lo que permite calcular  $Q_2$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$

b) Efectuar dos conteajes bajo cada uno de los picos del RaB y RaC. En este caso la citada ecuación proporciona un sistema de 4 ecuaciones con 3 incógnitas. La cuarta ecuación sirve de verificación.

c) Efectuar un solo contejo bajo los picos del RaB y RaC y determinación paralela del Rn mediante otro procedimiento.

LEROY (3) ha demostrado que los errores relativos cometidos en  $Q_2$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$  con los dos primeros métodos son muy elevados. El más preciso es el c). Ahora bien, como por ahora no se dispone en este laboratorio de un método independiente para la determinación del Rn, se ha seguido el método de un solo contejo bajo el pico de 609 Kev del RaC, y admitido (lo cual es una aproximación) la existencia de equilibrio radioactivo, es decir  $Q_i \lambda_i = \text{constante}$ .

Refiriéndose de nuevo al espectro de la figura 3, se observa una gran profusión de picos, por lo que, en principio las posibilidades de elección son varias. Existen, sin embargo, una serie de criterios que permiten seleccionar el más conveniente. Son estos, la resolución (la cual disminuye con la energía (4)), la relación pico/valle, la eficacia de contejo (que disminuye con la energía) y, finalmente, la proporción de emisión.

Las dos últimas características influyen lógicamente en la estadística. Teniendo en cuenta estos criterios, se han elegido los picos 609 Kev para los descendientes del Rn y 2.160 para los del Tn.

Con respecto al primero, cabe indicar, como se ha puesto de manifiesto en la citada figura 1 la contribución del pico de 583 del ThC' (puede, además existir una pequeña contribución del pico de 662 Kev del Cs-137 proveniente del Fallout). Por lo que respecta a la primera de las contribuciones citadas cabe señalar los siguientes hechos: a) El período del ThB es comparativamente muy superior al del RaB. b) Las concentraciones de los descendientes del Tn son unas  $10^{-2}$  veces inferiores a la de los descendientes del Rn. Por consiguiente, para tiempos de contejo de 10 a 20 minutos la citada contribución podrá desprejarse.

En cuanto a la segunda de las contribuciones citadas, creemos que, únicamente hay que considerarla cuando se mide la radiactividad de los suelos, ya que en el aire la concentración de óxidos de cesio-137 es despreciable. En cuanto a los descendientes del Tn las posibilidades de elección de fotopicos son muy restringidas. Se ha seleccionado el 2.610 que aunque posee una eficiencia pequeña (un 2,5 %) reúne, sin embargo, otras ventajas sobre otros posibles picos, entre otras la escasa contribución a esas energías de otros picos y el relativamente pequeño fondo.

La eficacia de detección en función de la energía de los fotones, para la geometría utilizada, se ha determinado mediante un cálculo de Monte-Carlo (5). Los resultados obtenidos con el sistema 360 del centro de proceso de datos de ENSIDESA se dan en la tabla 1 del trabajo II, publicado en este mismo número.

Conocidas las eficiencias de los picos 609 y 2.160 junto con la condición de equilibrio, las ecuaciones anteriores permiten calcular la actividad de los descendientes del Rn y Tn.

2. *Contaje alfa total.* Los emisores alfa de la serie del Rn son el RaA, RaC y RaC'. Ahora bien, como el período del RaC' es muy pequeño ( $1,5 \cdot 10^{-5}$ s) todo sucede como si el RaC emitiera simultáneamente las dos alfas (una con 0,04 % de relación de bifurcación y la otra con 0,9996 %).

Por consiguiente la contribución al contaje total de los descendientes del Rn vendría dado por la integral:

$$C_1 = E_{ff} \cdot \int_{t_1}^{t_2} (N_2' \lambda_2 + N_4' \lambda_4) dt \quad [1]$$

Para los descendientes del Tn y habida cuenta del pequeño período del ThA (0,15") que determina que al cabo del tiempo de espera (120") prácticamente haya desaparecido, la contribución a dicho contaje total, vendría dado por la expresión:

$$C_2 = E_{ff} \cdot \int_{t_1}^{t_2} N_4'' \lambda_4' dt$$

en la que  $N_4''$  y  $\lambda_4'$  se refieren al ThC. La razón de que en la expresión anterior no figure el coeficiente de bifurcación 0,35 se debe al hecho de que el período del ThC' es muy pequeño con relación al del ThC. Por consiguiente, llamando C al contaje total, se tendrá:

$$C = E_{ff} \left[ \int_{t_1}^{t_2} (N_2' \lambda_2 + N_4' \lambda_4) dt + \int_{t_1}^{t_2} N_4'' \lambda_4' dt \right]$$

ecuación con dos incógnitas,  $Q_4$  y  $Q_4'$ . Se necesita, por tanto, una segunda ecuación. Si, después de haber transcurrido un tiempo del orden de cinco períodos del correspondiente a la desintegración global de los descendientes del Rn (6), se realiza un segundo contaje, la contribución debida a dichos descendientes será despreciable frente al contaje de los descendientes del ThB (período, 10,6 h). Llamando  $C_3$  a este contaje, se tendrá:

$$C_3 = E_{ff} \cdot \int_{t_1+250}^{t_3} N_4'' \lambda_4' dt$$

Esta última ecuación permite calcular  $Q_4'$  y combinándola con la (3),  $Q_4$

Comparado con el método gamma, el de contaje alfa total posee una serie de ventajas: 1. Se mide un mayor número de desintegraciones (a igualdad de tiempo de aspiración y contaje). 2. La proporción de emisión es del 100 %. 3. El ruido de fondo es despreciable y 4.º La eficacia del equipo (cuya descripción se hace en un trabajo posterior) es superior en un factor del orden de 10 a la de un pico de energía media en espectrometría gamma. Globalmente considerado y con referencia al equipo de contaje de que se dispone en este laboratorio, el rendimiento resulta ser superior en un factor de 15 al del método gamma.

3. *Utilización de detectores sólidos de trazas.* En principio cualquier detector de partículas alfa puede utilizarse para la medida de la radiactividad del aire (7,8).

Entre los detectores más utilizados en el registro de partículas alfa, cabe mencionar los siguientes: el mylar, y el acetobutirato acetato y nitrato de celulosa.

En este laboratorio se viene trabajando desde hace unos dos años en la utilización de detectores sólidos de trazas y dentro de los citados anteriormente se han empleado en otros trabajos (9) el acetato y nitrato de celulosa. Se han realizado una serie de experiencias para estudiar el comportamiento de unos y otros, habiéndose podido establecer que el más indicado para el caso que ahora se estudia es el nitrato de celulosa en su versión roja.

Este detector consiste en un soporte de material plástico transparente sobre el que se halla depositado una película de  $8 \mu\text{m}$  de espesor de nitrato de celulosa al cual se le ha incorporado un colorante rojo cuyo objeto es el de mejorar la observación y contraste de las trazas. Estas, observadas al microscopio por transmisión a través de un filtro verde, destacan claramente como círculos de ese color sobre un fondo rojo. La traza revelada consiste en un taladro de la película de nitrato de celulosa. Su espesor, relativamente pequeño ( $8 \mu\text{m}$ ) determina que las que aparecen bajo un determinado campo se hallen situadas en un mismo plano, con la ventaja que ello suponen al desaparecer los problemas de enfoque. Las trazas debidas al fondo, que suele ser muy pequeño, se distinguen fácilmente de las debidas a las partículas alfa (aquéllas poseen bordes irregulares y suelen ser de mayor tamaño).

Dado que este detector es sensible únicamente a las alfas de energía inferior a 3 Mev (7) y habida cuenta de que las procedentes de los descendientes del Rn y Tn son más energéticas, se recurre a interponer entre el detector y el filtro cuatro láminas de mylar de 0,005 mm. de espesor. La exposición se realiza durante 1 hora. El revelado se lleva a cabo con disolución de NaOH al 20 % en peso a 60°C durante dos horas. En estas condiciones y para una actividad normal del aire y un volumen de  $45 \text{ m}^3$  (1/2 hora de aspiración) el contaje total alfa es de unos  $5.000 \text{ cm}^{-2}$ .

Evidentemente para calcular la actividad son aplicables las mismas expresiones anteriores para el contaje alfa total. Una de las ventajas del método es la de su sencillez, ya que no requiere equipo electrónico, resultando, además, muy útil en cierto tipo de medidas, como por ejemplo en el interior de minas, etc.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) SHLEINK, B., *Am. ind. Hyg. Ass. J.* 24, 180 (1963).
- (2) FONTÁN, J., Thèse doctorat de spécialité n.º 218, Toulouse (1964).
- (3) LEROY, B., Thèse doctorat de spécialité n.º 850, Toulouse (1969).
- (4) CROUTHAMEL, ADAMS Y ADAMS., E. *Applied gamma-ray spectrometry*, Pergamon Press, London (1970).
- (5) CASHWELL, E. D. y EVERETT, C. J., Ed. *Monte-Carlo method for random walk problems*, Pergamon Press. NY (1959).
- (6) DE LA CRUZ CASTILLO, F. DOMÍNGUEZ RODRÍGUEZ, G. y FERNÁNDEZ CELLINI, R., *Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quím.* 56, 707 (1960).
- (7) AVAN, L. y M., BLANC, D., TEYSSIER, J. L., Ed. *Ionographie*, Doin, París (1973).
- (8) POUCH, D., Thèse doctorat de spécialité n.º 1.264, Toulouse (1972).
- (9) GARZÓN, L. y CABO, J., *Anales de Física y Química*, pendiente de publicación.

# MEDIDA DE LA RADIATIVIDAD DEL AIRE

## II. METODO DE ESPECTROMETRIA GAMMA

Por

L. GARZON, C. GONZALEZ, R. GUERRERO

Departamento de Energía Nuclear de la E. T. S. de Ingenieros de  
Minas de la Universidad de Oviedo.

### RESUMEN

En el presente trabajo se describe el equipo de espectrometría gamma utilizado en este laboratorio para la determinación de la actividad de los descendientes del Rn y Tn en el aire y se consignan los resultados obtenidos en dos campañas de medidas.

\* \* \*

Básicamente este método comprende las siguientes operaciones: a) Recogida de los aerosoles del aire; b) Contaje bajo un determinado fotópico del espectro y d) Cálculo de las actividades de los descendientes del Rn y Tn.

Según se indicó en un trabajo anterior publicado en esta misma revista, los descendientes del Rn y Tn, sólidos, se fijan a favor de fuerzas físicas sobre las partículas de polvo presentes en el aire. Entre los diversos procedimientos utilizados para la recogida de estos aerosoles (1) se ha elegido el más idóneo en este tipo de medidas, el cual consiste en hacer pasar un determinado volumen de aire a través de un filtro de gran eficacia de retención.

La soplante utilizada se ha construido siguiendo un diseño proporcionado por el Dr. Guedalia, de la Universidad de Toulouse, siendo una réplica de la que se utiliza en los laboratorios de contaminación y física de aerosoles de la citada Universidad.

La falta de espacio no permite se puedan incluir los planos del referido diseño, por lo que, en su defecto, se incluye una fotografía de dicha soplante.

Como puede observarse de su contemplación, consta, esencialmente, de una carcasa cilíndrica de aluminio, provista de una red metálica (situada en la proximidad de

uno de los extremos) que sirve para soportar y fijar el filtro. En el extremo opuesto va situado un motor de aspirador industrial Nilfisk, modelo GAE 220 V, 500 W. Con el filtro incorporado el caudal es de 90 m<sup>3</sup>/h.

El filtro utilizado es de 220 mm. de diámetro, tipo Poëلمان variedad amarilla, cuya eficacia (2) para el caudal empleado es prácticamente del 100 %.

El equipo de espectrometría gamma propiamente dicho consta de los siguientes elementos: a) Blindaje de plomo; b) Sonda detectora; c) Analizador de altura de impulsos y d) Impresora.

El blindaje de plomo tiene por objeto atenuar el fondo (en este caso dicha atenuación es del 90 %). Consiste en un cajón cúbico de 65 cm. de arista interior y 10 cm. de espesor de pared, construido con ladrillos de aleación Pb-Sb. Interiormente se halla forrado con placas superpuestas (de 1 mm. de espesor cada una) de Cd y Cu, cuyo objeto es atenuar los rayos X del plomo (3).

En su interior y situada verticalmente se halla la sonda detectora. Esta consiste en un detector de NaI(Tl) de 3" × 3" conectado al fotocátodo de un tubo fotomultiplicador, formando el conjunto un solo bloque. A continuación se halla conectado el preamplificador, cuyos dos cables de salida van conectados al analizador de altura de impulsos: uno el que transporta la señal a la entrada del amplificador de dicho analizador y el otro a su fuente de alimentación.

El analizador de altura de impulsos es un multicanal de la casa Intertechnique modelo SA-41 de 400 canales.

La salida de datos se realiza, bien visualmente mediante el osciloscopio incorporado, o bien por medio de una impresora IBM.

A continuación se describe brevemente el mecanismo de detección y almacenamiento del espectro. Se supondrá, al objeto de simplificar la exposición, que los fotones que penetran en el interior del detector son monoenergéticos.

A través de tres procesos, conceptualmente separables: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares, los fotones transforman su energía originándose en la conversión fotones secundarios, pertenecientes a la región visible del espectro, cuyo número resulta proporcional a la energía disipada por el fotón incidente.

Los fotones secundarios al llegar al fotocátodo del fotomultiplicador producen, a través del efecto fotoeléctrico, electrones en número proporcional al de fotones incidentes. Los fotoelectrones liberados son posteriormente acelerados y multiplicados a favor de sucesivas diferencias de potencial existentes entre los dínodos. Estos electrones alcanzan finalmente el cátodo originándose a la salida de éste una señal (pulso de tensión) de pequeño tamaño. Dicho pulso de tensión tendrá una altura (número de voltios) proporcional a la energía disipada por el fotón en un determinado proceso de pérdida de energía. Así pues, a la salida del ánodo aparecerán sucesivamente una serie de pulsos de diversos tamaños. Dichos pulsos son, posteriormente, amplificados en el preamplificador y amplificador de donde salen para entrar en el convertidor analógico-digital, que transforma las amplitudes de las diferentes señales en otros tantos trenes de impulsos periódicos, siendo el número de los impulsos de cada tren proporcional

a dichas amplitudes. Estos números a través de una escala de direcciones son clasificados y posteriormente almacenados en las diversas posiciones de la memoria de toros de ferrita. En esta memoria se inscribe una unidad por cada señal, poseyendo una capacidad de  $10^6$ . Su contenido se puede visualizar por medio de un osciloscopio incorporado al aparato o bien imprimirse.

**MODUS OPERANDI.** Teniendo en cuenta la actividad del aire, el caudal, y el error estadístico, se ha elegido un tiempo de aspiración ( $t_a$ ) de 30 minutos (4). Retirado el filtro se corta en cuatro partes y se introduce en un recipiente cilíndrico tras de lo cual se le ataca obligándole a adoptar la forma del recipiente, cerrándose éste finalmente con una tapa a rosca. Dicho recipiente se ha construido en material plástico (poliamida) con objeto de eliminar el efecto bremsstrahlung debido a la radiación beta. La forma, dimensiones y naturaleza del recipiente son importantes en el cálculo de la eficiencia de contaje (véase más adelante).

Finalizada esta operación, el recipiente se sitúa sobre la cara plana del cristal detector (sonda detectora) y una vez transcurrido el tiempo de espera (de 2 a 5 minutos), comienza el almacenaje del espectro en la memoria del multicanal. Previamente éste se ha ajustado a las condiciones de ganancia y tensión convenientes. Para las actividades normales basta un tiempo de contaje de 15 minutos. Finalizado éste, el multicanal pasa a la posición de lectura. La pantalla osciloscópica permite visualizar los límites de la gaussiana correspondiente al pico fotoeléctrico seleccionado, fijados los cuales, se pone en funcionamiento la impresora y se obtienen las intensidades correspondientes a cada canal.

El área bajo el pico seleccionado se obtiene por la fórmula:

$$S = \sum I_i C_i - \frac{I_n + I_r}{2} (C_r - C_n)$$

Siendo:  $I_i$  la intensidad y  $C_i$  el canal. El sumatorio se extiende entre los canales  $n$  y  $r$ .

Falta por conocer la eficacia de contaje. Para ello se ha seguido el método teórico de Monte-Carlo, el cual requiere el conocimiento preciso de las dimensiones del recipiente que contiene el filtro, la anatomía del cristal analizador y los diferentes coeficientes de atenuación de los diversos materiales atravesados por los fotones gamma.

Se ha escrito el correspondiente programa FORTRAN y ejecutado en una IBM-360 de la empresa ENSIDESA. Los resultados obtenidos para diferentes energías se consignan en la tabla I. A partir de la gráfica correspondiente se deduce un rendimiento del 8 % para el pico de 609 KeV. del Ra C y del 2,5 % para el de 2.615 KeV. del Th C”.

Conocidos el área y la eficacia, un programa FORTRAN permite, con una computadora IBM 11.30, obtener rápidamente los resultados.

Aparte de este método de cálculo, y con objeto de no depender de ningún centro de cálculo, se ha procedido a obtener una fórmula binómica, Actividad =  $K C(\dot{\gamma})$

sobre la base de operar siempre con los mismos tiempos de aspiración, espera y conteo que se han fijado en 30, 5 y 15 minutos respectivamente. Sobre esta base la actividad de los descendientes del Rn se obtiene aplicando la expresión:  $A = 2,48 \cdot 10^{-17} C(\gamma)$  Ci/l. en la que  $C(\gamma)$  representa el conteo.

TABLA I: EFICACIAS

E (KeV.)	Eff. (%)
300	15,0
500	9,7
90	5,7
1.700	3,6
2.500	2,5

Para la determinación de la concentración de los descendientes del Tn se ha elegido, según se ha indicado en otro lugar, el pico de 2.615 KeV.

Dado por una parte que el período del Th B es relativamente largo (10,6 h.) y por otra que la actividad de los descendientes del Tn en el aire es de un orden de  $10^{-1}$  veces la de los descendientes del Rn, el conteo bajo el pico mencionado hay que prolongarlo durante un tiempo de 2 a 3 horas. A partir del área y de la eficacia se calcula la actividad.

Sin entrar en detalles del cálculo de errores y en el supuesto de admitir equilibrio radiactivo en el aire, prácticamente el único error a considerar sería el estadístico, resultando inferior al 3 %. En un sentido más realista y habida cuenta del desequilibrio existente, el error es muy superior, habiéndose estimado por diversos autores entre un 10 y un 15 %.

Teniendo en cuenta el valor del fondo, el límite de sensibilidad del método es de  $3 \cdot 10^{-14}$  Ci/l. para los descendientes del Rn.

En la tabla II se consignan los valores obtenidos en medidas realizadas en el exterior del edificio de la E. T. S. de Ingenieros de Minas de Oviedo.

TABLA II  
ACTIVIDAD DE LOS DESCENDIENTES DEL RADON

MARZO 1973

Día	Hora	$A \times 10^{-13}$ Ci/l.
7		58
8		10,7
12		4
15		14
16		10,3
22		20
28	11,00	1,85

Día	Hora	Ax10 <sup>-13</sup> Ci/1.
28	12,00	0,89
28	13,00	0,42
28	16,00	1,05
28	17,00	1,23
28	18,00	1,60

#### OCTUBRE 1973

Día	Hora	Ax10 <sup>-13</sup> Ci/1
9	11,55	3,4
9	19,15	2,1
10	11,15	2,1
10	19,23	1,33
11	12,20	3,03
11	19,00	2,10
13	10,15	0,87
15	12,30	2,03
15	17,05	1,4
15	17,40	2,1
16	12,25	0,35
16	19,10	0,52
18	12,05	3,04
19	11,35	1,8
20	9,20	2,2
22	9,20	2,2
22	11,15	2,8
25	19,05	1,5
29	12,40	3,8
29	17,55	2,4
29	19,24	5,8
31	11,25	7,6
31	11,55	10,0
31	17,55	14,5
31	19,00	6,8

#### NOVIEMBRE 1973

Día	Hora	Ax10 <sup>-13</sup> Ci/1.
5	16,15	0,93
5	17,15	1,3
6	13,00	4,1
6	16,15	2,3
8	18,45	3,1
9	16,30	6,0
10	11,20	5,1
12	16,30	11,2
12	17,15	8,3
13	17,00	7,3
13	18,00	3,4
14	16,15	8,3
14	17,00	7,1
15	17,45	13,0
15	18,30	13,0
16	16,30	9,3
16	18,00	2,3

## BIBLIOGRAFIA

- (1) DE LA CRUZ CASTILLO, F.; DOMÍNGUEZ RODRÍGUEZ, G.; y FERNÁNDEZ CELLINI, R.; Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. 61, 707 (1960).
- (2) FONTÁN, J.; Thèse doctorat de spécialité N.º 218, Toulouse (1964).
- (3) CROUTHAMEL, C.; ADAMS, F. y DAMS, R. Ed. «Applied Gamma-ray spectrometry». Pergamon Press, 2.ª Ed. (1970).
- (4) DUEAS, C. Tesis doctoral, Valladolid (1973).



SOPLANTE Y FILTRO



MULTICANAL E IMPRESORA



BLINDAJE DE PLOMO

# MEDIDA DE LA RADIATIVIDAD DEL AIRE.

## III. METODO DE CONTAJE ALFA.

Por

L. GARZON RUIPEREZ, A. ISIDRO MONTES,  
J. M. PEREZ IGLESIAS y C. FERNANDEZ GONZALEZ

Departamento de Energía nuclear. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Universidad de Oviedo.

### RESUMEN

En el presente trabajo se describe un equipo de contaje alfa de gran eficacia de detección cuyas características han sido estudiadas.

#### 1. *Descripción del equipo.*

El equipo de contaje que se ha puesto a punto en este laboratorio consta de los siguientes elementos: a) Un centelleador de  $Szn(Ag)$ ; b) Un fotomultiplicador; e) Zócalo y preamplificador y d) Fuente de alimentación, discriminador y escala.

El centelleador. Esencialmente es una substancia que posee la propiedad de emitir fotones luminosos cuando pasa a su través una partícula ionizante. Parte de la energía de la partícula se invierte en excitar los átomos de la substancia centelleante a niveles electrónicos superiores al fundamental, la desintegración de los cuales se realiza con emisión de fotones luminosos. El centelleador utilizado consiste en un soporte circular ( $2r = 210$  mm.) de material plástico que lleva incorporado el centelleador de  $SZn(Ag)$ . Como, lógicamente, debe ser transparente a los fotones luminosos, hay que evitar que incidan sobre él los de la luz exterior, para lo cual se halla recubierto por la cara exterior de una fina lámina de Al de  $1/300$  mm. de espesor, la cual, por otra parte, no impide que sea atravesada por las partículas alfa, aunque la energía de éstas sea pequeña (Una partícula alfa de  $3Mev$  posee un alcance en el Al de unos  $10^{-4}$  mm.). Este detector es prácticamente insensible a partículas beta y fotones.

El fotomultiplicador. Se trata de un tubo multiplicador de electrones (tipo 54 A.V.P. de la Radiotechnique) cuya cara de entrada está acoplada ópticamente al

fotocátodo. Contiene una serie de dínodos cuyo coeficiente de emisión secundaria, por efecto termoelectrónico, es elevada.

Un divisor de tensión permite establecer sucesivas diferencias de potencial entre el fotocátodo y primer dínodo y entre éste y los siguientes con objeto de que el coeficiente de multiplicación de cada dínodo sea suficientemente elevado.

La ganancia,  $G$ , depende de la tensión interdinódica  $V$  según la expresión:  $G = KV^n$  ( $n =$  número de dínodos; 11 en este caso) El valor de  $V$  se halla comprendido entre 100 y 200 volts. De la ecuación precedente se deduce  $\Delta G/G = n\Delta v/V$ , por lo que variaciones relativamente débiles de  $V$ , provocan fluctuaciones importantes de  $G$ . De aquí, la necesidad, principalmente en espectrometría, de disponer de una alimentación de HT muy estabilizada.

Las características más importantes del fotocátodo y multiplicador son las siguientes:

*Fotocátodo.* Semitransparente, frontal, sensible al azul. Composición: Sb-Cs; diámetro útil 111 mm.; superficie útil 97 cm<sup>2</sup>; corriente oscura  $10^{-15}$  A/cm<sup>2</sup>.

*Multiplicador.* Dínodos opacos en cascada, en número de 11. Capacidades: entre ánodo y último dínodo, 3pF; entre ánodo y todos los electrodos reunidos, 5pF.

La altura total del fotomultiplicador es de 230 mm.

Zócalo y preamplificador. El zócalo acoplado al fotomultiplicador permite realizar la repartición de tensiones entre el fotocátodo y primer dínodo y entre éste y los sucesivos, proporcionando, además, la resistencia de carga a la salida del ánodo. A continuación del zócalo se halla el preamplificador, modelo PPM-20, de la misma firma citada anteriormente. Sus características más importantes son: Alta tensión media, 900 V; ganancia asociada, 10; fondo  $\leq 6$  cuentas/minuto y rendimiento  $4\pi$  para la fuente de Am-241, 33 %.

Fuente de alimentación, discriminador y escala. Son módulos normales en este tipo de instrumentación. La tensión de polarización es de —24 Volt. proporcionada por pilas.

## 2. *El proceso de contaje.*

Al entrar la partícula ionizante en el detector, transforma su energía en fotones luminosos, en número proporcional a esa energía. Estos fotones son recogidos en el fotocátodo en el cual tiene lugar el efecto fotoeléctrico, liberándose electrones en número proporcional al de fotones incidentes (y por tanto a la energía de la partícula ionizante). Los electrones liberados experimentan una multiplicación según van siendo acelerados a favor de las sucesivas diferencias de potencial existentes entre dínodos. Finalmente llegan al ánodo, donde son colectados. Como la capacidad del sistema es constante, la variación de la carga colectada determina una variación de la tensión anódica, produciéndose un pulso de tensión que será, asimismo, proporcional a la carga colectada (y por tanto a la energía de la partícula).

El pulso de tensión es amplificado, primero en el PM y posteriormente en el

amplificador del discriminador. A la salida de este discriminador, el pulso entra en una escala de contaje.

Los elementos detector, fotomultiplicador y PM se hallan situados en el interior de un recipiente hermético construido en Oviedo según diseño proporcionado por el Dr. Guedalia del Centro de Física Atómica y Contaminación de la Universidad de Toulouse. La falta de espacio impide incluir en este trabajo el diseño de las diferentes piezas de dicho recipiente, por lo que, en su defecto, se incluye una fotografía del equipo completo.

El centelleador va situado sobre la parte superior, de superficie interior tronco-cónica (el fotocátodo, situado en la base menor del tronco de cono tiene 130 mm. de diámetro exterior, mientras que el detector tiene 210 mm.). Esta es la característica más sobresaliente del equipo y a la que se debe su mayor eficacia en comparación con otros diseños.

La superficie interior del citado tronco de cono se ha cromado con objeto de tener una buena superficie reflectante que permita reemitir al fotocátodo los fotones que incidán sobre la misma, que serán principalmente los procedentes de las zonas más exteriores del filtro.

*Puesta en estación del equipo y calibrado del mismo.* Operando con una HT de unos 700 volts. se ha hecho variar la ganancia y umbral del discriminador (línea base) hasta reducir el ruido electrónico a unas pocas cuentas/ min. Fijados los valores de la ganancia y umbral del discriminador se ha procedido a determinar la curva característica, con objeto de hallar el valor de la HT óptima. Para ello se ha utilizado una fuente calibrada de Am-241 (Amersham), cuya intensidad nominal se conoce ( $1,67 \cdot 10^5$  p  $\alpha$ /min). Colocada la fuente en contacto con el detector y en su centro se ha ido variando la HT y anotando para cada valor de ésta el contaje registrado en un tiempo dado (1 min.). El diagrama (HT, contaje) permite localizar el plató y la abscisa de su punto medio, que corresponde a 850 volts.

Para la determinación de la eficacia de contaje se ha utilizado la misma fuente de Am-241, si bien se ha reducido la superficie emisora con objeto de poder cubrir mayor número de puntos a lo largo de dos diámetros perpendiculares del detector. La reducción de dicha superficie emisora se ha realizado adosando a la pastilla una lámina de acetato de celulosa sobre la que previamente se practicó un orificio circular de 3 mm. de diámetro. Colocada la fuente en el centro del detector se halló que la intensidad se reducía a 100/802 del valor nominal.

En las zonas del detector próximas a los extremos la eficacia es inferior a la que se obtiene en la zona central, lo cual es debido a que en la vertical de aquéllas no se encuentra el fotocátodo. Esta circunstancia motivó que hubiera que realizar contajes cada 3 mm. sobre dos diámetros perpendiculares, resultando un total de 66 medidas para cada diámetro. A una misma distancia del centro del detector se realizan, por lo tanto, 4 contajes. A la vista de los valores obtenidos se pudo comprobar que para una zona central de radio prácticamente igual al del fotocátodo la eficacia se mantiene constante, cosa por otra parte lógica, teniendo en cuenta que para un radio superior la

vertical de cualquier punto del detector cae fuera del fotocátodo, precisamente en la superficie tronco-cónica especular a la que antes se aludió.

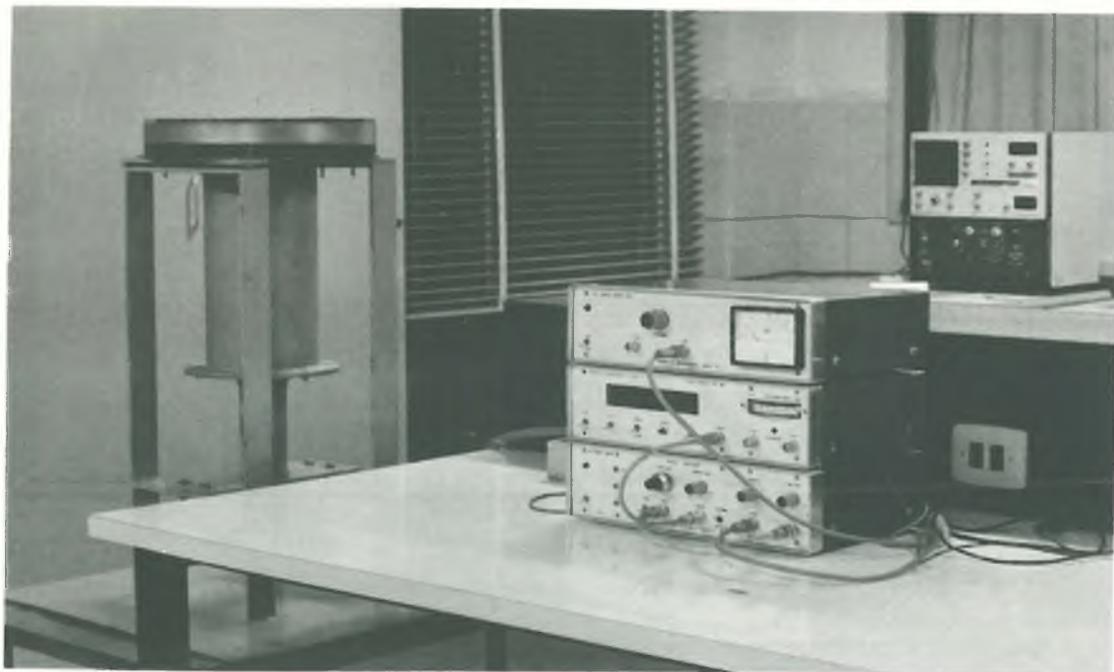
La zona exterior, es decir la comprendida entre los radios del detector y fotocátodo, se ha considerado dividida en coronas circulares de anchura igual a dos diámetros de la fuente (6 mm.). De los ocho contajes, dos para cada uno de los extremos de los dos diámetros, se halló la media,  $C_i$ . El contaje medio total se calculó por la expresión:

$$C = \frac{\sum C_i S_i}{S}$$

en la cual  $S_i$  es el área de cada corona y  $S$  la superficie total del detector. Por otra parte el contaje teórico se obtiene multiplicando  $S$  por la intensidad de la fuente. La eficiencia resultó ser 0,48. Ahora bien, como en el caso de los filtros, la emisión es en  $4\pi$ , la eficiencia a tener en cuenta en la medida de la radiactividad del aire es la mitad del valor anterior, es decir 0,24.

*Modus operandi.* Se utiliza el mismo filtro que en el método por espectrometría gamma. La duración de la aspiración es de 5 minutos, el tiempo de espera, 2 minutos y el tiempo de contaje 2 minutos. El filtro se coloca sobre el detector, cubriendo toda la superficie del mismo. A partir del número de cuentas obtenido, se deduce la actividad, bien utilizando el correspondiente programa FORTRAN o aplicando la expresión  $A = 9,62 \cdot 10^{-17} C \alpha Ci/l.$ , válida únicamente para los tiempos citados. Para la determinación de la actividad de los descendientes del  $T_n$ , es necesario esperar un tiempo del orden de cinco períodos de los descendientes del  $R_n$  (globalmente, 40 minutos) antes de proceder a realizar un contaje.

Un programa similar al anteriormente citado, permite calcular la actividad correspondiente.



Equipo de contaje Alfa

# ESTUDIO DE LOS PASTIZALES DE DIENTE Y DE SIEGA EN ALGUNAS LOCALIDADES DE LA CORDILLERA CANTÁBRICA, CON ESPECIAL ATENCIÓN AL COMPORTAMIENTO ECOLÓGICO DE LA *FESTUCA HYSTRIX* BSS(\*)

Por

M. MAYOR, J. ANDRES, G. MARTINEZ, F. NAVARRO, T. E. DIAZ

Departamento de Botánica.

Facultad de Ciencias.—Universidad de Oviedo

## RESUMEN

En el presente trabajo, hacemos un estudio sobre la zonación de los pastizales en el Puerto de la Espina (Asturias), vertiente meridional de la Cordillera Cantábrica en San Emiliano (León) y en Villanueva de la Peña (Palencia), así como el estudio del comportamiento ecológico y fitosociológico de la *Festuca hystrix* Bss., del cual deducimos tres nuevas asociaciones pascícolas: *Festuca hystrix-Thymus mastigophorus*; *Festuca hystrix-Oreocloa seslerioides* y *Festucetum burnatii*.

## SUMMARY

In the present work we are doing a study of the division of pastures in the Crossing Pass of La Espina (Asturias) Southern Side of the Cantabric-Cordillera in San Emiliano (León) and Villanueva de la Peña (Palencia) and a study of the ecological and phytosociological behavior of the *Festuca hystrix* Bss., from which we deduce three new pasture associations: *Festuca hystrix-Thymus mastigophorus*; *Festuca hystrix-Oreocloa seslerioides* y *Festucetum burnatii*.

Al estudiar las comunidades pascícolas de la Cordillera Cantábrica, nos encontramos que ellas están situadas dentro del sector ibero-atlántico de Dupont (5), caracterizado por presentar un clima atlántico, con abundantes precipitaciones durante el año y con temperaturas suaves, lo que determina que el paisaje vegetal tenga este aspecto verde característico, al igual que las regiones atlántico-centro europeas.

Desde hace cinco años, nos hemos propuesto el estudio de los pastizales de las distintas localidades de la Cordillera Cantábrica, labor que ofrece sus dificultades, debido a que es una de las regiones de España menos estudiada. El primer punto de partida para

---

(\*) Comunicación presentada en la XIV Reunión Científica de la Sociedad Española para el Estudio de los Pastos. Provincias Vascongadas, Junio 1973.

esta clase de trabajos es el conocimiento de su flora. Para ello, nos hemos auxiliado de las publicaciones de M. LOSA y P. MONTSERRAT (20-23), ARRIEU ( ), BORJA (3), GAY (7), GUINEA (8-9), LAÍNZ (10-19), RIVAS MARTÍNEZ, IZCO y COSTA (28), algunas de las nuestras (24-26) y, para la determinación de las especies, hemos utilizado las claves de COSTE (4), TUTIN (29) y WILLKOMM y LANGE (30-31), entre otras.

Pero el conocimiento de la flora de una región no es suficiente para poder interpretar el tapiz vegetal, es preciso, además, conocer su corología (areal de las especies), tratar de analizar su ecología (medio en que viven) e interpretar su sociología (grado de sociabilidad para formar comunidades), y, por último, ver la disposición de estas comunidades en el espacio y tiempo, así como su dinamismo (fitotopografía) (según BOLÓS (2)).

Si bien nos definimos como fitosociólogos, la Fitosociología es una ciencia de síntesis, cuyo estudio exige conocimientos florísticos, corológicos, climáticos, geográficos, ecológicos y edáficos.

La labor de estos años nos ha inspirado el aforismo botánico de «andar y ver», para, posteriormente, interpretar. Son numerosas las zonas ya visitadas, así como los datos recogidos, y en el estado actual de nuestros conocimientos, podemos ya iniciar una labor de síntesis.

Si bien el ser los pioneros en el estudio de una región es siempre un hecho estimulante, por otra parte recae sobre nosotros la gran responsabilidad de establecer las primeras directrices que puedan servir de base para posteriores investigaciones.

El estudio de las comunidades pascícolas, siguiendo el método de Braun-Blanquet, ofrece sus dificultades, ya que las listas de los inventarios están formadas por numerosas especies, y la influencia antropozoogena se hace notar mucho más que cuando se trata de interpretar una formación arbórea o arbustiva.

Hay que tener en cuenta que los pastizales son etapas, en la mayoría de los casos, de sustitución de una vegetación climax arbórea. Bosque de hayas, castaños, avellanos, abedules y robles, han sido degradados y transformados en praderas. Por ello, el estudio de la vegetación potencial tiene un gran interés al tratar de interpretar las asociaciones pascícolas, así como, a la inversa, el estudio de los pastizales nos es de gran utilidad al interpretar la vegetación potencial.

Es difícil encontrar en la Cordillera Cantábrica asociaciones puras en el sentido de BRAUN-BLANQUET (no olvidemos que la Fitosociología es una abstracción), más bien podemos decir que abundan las mezclas. Pero, ¿por qué se han producido? Esto es uno de los interrogantes que pretendemos aclarar. Conscientes de estas situaciones, nos valemus de nuestra formación fitosociológica para hacer una interpretación de dichas mezclas. La causa fundamental de por qué se producen es debida, a nuestro juicio, a intercalaciones de areniscas sobre suelos calizos.

Nuestro objetivo es hacer ver a los ingenieros agrónomos el comportamiento ecológico de algunas especies de interés pascícola y situarlas dentro de las unidades fitosociológicas previamente establecidas.

Pero sólo el que conoce las asociaciones puras es capaz de ver estas mezclas

e interpretar la influencia que ejerce la presencia de especies de otras comunidades. Es preciso darse cuenta que los pastizales están sometidos a un cierto dinamismo evolutivo, esto es lo que tiene que captar el fitosociólogo.

Nuestra misión como botánicos, consiste en señalar qué tipos de comunidades se dan en una zona determinada, su disposición en el espacio y en el tiempo, así como su dinamismo.

En el presente trabajo acompañamos una serie de zonaciones donde queremos poner de manifiesto cómo se pueden presentar tres o cuatro comunidades pascícolas diferentes en un espacio reducido, debido a la distinta naturaleza del suelo, inclinación, exposición y humedad.

Con ello, queremos señalar que cuando se trata de hacer una explotación agrícola, será preciso conocer previamente estas situaciones, para que pueda ser eficaz.

Dedicamos en este trabajo especial atención al comportamiento ecológico y fitosociológico de *Festuca hystrix* Bss., que se halla distribuida por el centro y sur-este de la Península (FONT-QUER (6)), y que hace su irradiación en las vertientes meridionales de la Cordillera Cantábrica.

De nuestros estudios deducimos que, fitosociológicamente, se encuentra situada entre las alianzas *Xero-Bromion Br. Bl. (1931) 1936* (pastizales meso-eutrofos submediterráneos-europeos), *Festuco-Poetalia ligulatae Riv. God. et Riv. Mart. 1963 (27)* (pastizales duros cacuminales mediterráneos) y *Festucion burnatii Riv. God. et Riv. Mart. 1963 (27)* (pastizales de las altas montañas calizas cantábricas) (cuadro núm. 4).

Describimos tres nuevas asociaciones:

- 1.—*Festuca hystrix-Thymus mastigophorus*
- 2.—*Festuca hystrix-Oreochloa sesleriodes*.
- 3.—*Festucetum burnatii*.

Las asociaciones *Festuca hystrix-Thymus mastigophorus* y *Festuca hystrix-Oreochloa sesleriodes*, se presentan sobre los pisos montanos, a diferencia del *Festucetum burnatii* que se halla situada en las altas montañas calizas de la Cordillera Cantábrica.

#### ASOCIACION FESTUCA HYSTRIX-THYMUS MASTIGOPHORUS (Cuadro n.º 1).

Se caracteriza por presentarse sobre suelos profundos, poco pedregosos e inclinados. Son especies características de la asociación: *Thymus mastigophorus* Lacaita, *Ononis striata* Gouan. y *Paronychia kapela* (Hacq.) Kerner. Hay que resaltar un empobrecimiento en especies saxícolas, así como una mayor abundancia de especies pertenecientes a la clase *Festuco Brometea Br. Bl. & Tx. 1943 s. str.*, tales como *Achillea odorata* L., *Coronilla minima* L., *Hippocrepis comosa* L., *Fumana procumbens* (Dunal) Gren & Godron, *Globularia nudicaulis* L., *Onobrychis viciaefolia* Scop.

Se establece una variante con *Artemisia assoana* Wk.

Los inventarios han sido tomados en las siguientes localidades:

N.º 1.—Carretera de Guardo a Cervera (Palencia).

N.º 2 a 5.—Villanueva de la Peña (Palencia).

N.º 6.—Carretera de Cervera a Castrejón de la Peña (Palencia).

N.º 7.—Peña Redonda (Palencia).

#### ASOCIACION FESTUCA HYSTRIX-OREOCHLOA SESLERIODES (Cuadro n.º 2).

Son especies características: *Oreochloa sesleriodes* (All) Richter, *Globularia repens* Lám., *Sideritis hyssopifolia* L. Establecemos una sub-asociación con *Hieracium bombycinum* Bss. & R. Se caracteriza por comportarse como fisurícola y sobre suelos esqueléticos más inclinados que la anterior. Predominan un mayor número de especies saxícolas y disminuyen los de la clase *Festuco Brometea*.

Los inventarios han sido tomados en las siguientes localidades:

N.º 1.—Peña Redonda (Palencia).

N.º 2.—Proximidades de la cumbre de Peña Redonda (Palencia).

N.º 3-4.—Pantano de Porma (León).

N.º 5.—Lillo (Peña Susaron, León).

#### ASOCIACION FESTUCETUM BURNATHII (Cuadro n.º 3).

Se diferencia, frente a las otras dos asociaciones, en que alcanza mayores altitudes, situándose preferentemente sobre las vertientes nortes de la alta montaña caliza cantábrica.

Son especies características: *Festuca burnathii* St-Yv., *Poa alpina* L., *Dethawia tenuifolia* (Ramond ex DC.) Gay, *Sesleria coerulea* (L) Ard., *Endressia pyrenaica* (Gay ex DC.) Gay, *Sedum atratum* L., *Androsace villosa* L. Esta asociación se desarrolla también sobre suelos inclinados y pedregosos. La presencia de *Festuca hystrix* Bss. corresponde a su límite superior, estando ausente en algunas localidades, y siendo sustituida en altitud por *Festuca burnathii* St-Yv.

Otro carácter que hay que destacar es la escasez de especies de la clase *Festuco Brometea*, cosa lógica, pues, según opinan RIVAS GODAY y RIVAS MARTÍNEZ, la alianza *Festución burnathii* debe llevarse a la clase *Elyno-Seslerietea* Br. Bl. 1948.

Los inventarios han sido tomados en las siguientes localidades:

N.º 1-3.—Fuente Dé (Santander).

N.º 4-5.—Alto de Casares (León).

En el cuadro núm. 6, establecemos un estudio comparativo entre las asociaciones formadas por *Festuca hystrix-Thymus mastigophorus* y *Festuca hystrix-Oreochloa sesleriodes*, consignando el número de presencia en relación con la totalidad de los inventarios incluidos en los cuadros.

Incluimos tres esquemas sobre la zonación de los pastizales:

- 1.º) Puerto de La Espina (Asturias).
- 2.º) Zonación de los pastizales en la vertiente meridional de la Cordillera Cantábrica en San Emiliano (León).
- 3.º) Zonación de los pastizales en Villanueva de la Peña (Palencia). Indicamos, solamente, las especies más significativas.

#### ZONACION EN EL PUERTO DE LA ESPINA (Esquema 1).

Corresponde a una zona silíceica donde se aprecia de una forma clara los cambios de vegetación, en función de la humedad y de la influencia antrozoógena.

Primero tenemos un brezal-pastizal, euatlántico, parecido al del norte de Galicia, con *Ulex europaeus* L., *Daboecia cantábrica* (Hund) Koch., *Agrostis setacea* Curt. y *Avena sulcata* Gay. Segundo, un pastizal acidófilo perteneciente a la alianza *Cynosurion cristati* Tx. 1947. Como especies características destacamos: *Carum verticillatum* (L) Koch., *Cynosurus cristatus* L., *Linum bienne* Miller. Tercero, comunidad higrófila con *Nardus stricta* L., *Deschampsia caespitosa* (L) Beauv., *Festuca rubra* L. var. *rivularis* (Bss) Hack. Cuarto, comunidad turbosa con «Sphagnum» con *Carex duriaei* Kunze (endemismo ibero-atlántico), *Drosera rotundifolia* L., *Carex paniculata* L y *Carex stellulata* Murr.

#### ZONACION DE LOS PASTIZALES EN LA VERTIENTE MERIDIONAL DE LA CORDILLERA CANTABRICA, EN SAN EMILIANO (LEON). (Esquema 2).

Estos pastizales son fundamentalmente eutrofos y están situados principalmente entre las alianzas *Meso-Bromion* Br. Bl. et Moor 1938, *Xero-Bromion* Br. Bl. 1936 y *Arrhenatherion elatioris* Br. Bl. 1925, pero hay zonas de areniscas que condicionan la infiltración de especies de las alianzas *Nardo-Galion saxatilis* Prsg. 1949 y *Cynosurion cristati* Tx 1947, (Mayor, Andrés, G. Martínez) (25-26).

Incluimos un cuadro en el que se indica su posible dinamismo (cuadro núm. 4).

En el esquema ponemos, en primer lugar, los pastizales de la alta montaña caliza cantábrica: *Festucion burnatii* Rivas Goday & Rivas Mart. 1963, siendo las especies más características: *Festuca burnatii* St-Yv., *Pimpinella tragiium* Vill., *Poa ligulata* Bss., *Saxifraga conifera* Cosson et Durieu, *Arenaria grandiflora* L., *Hutchinsia alpina* (L) R. Br. subsp. *auerswaldii* (Willk) Laínz.

En segundo lugar, pastizales de diente que pueden ser dallados; éstos pertenecen a la alianza *Meso-Bromion* y a la asociación *Pulsatillo-Cha maespartietum sagittale* M. Mayor, J. Andrés y G. Martínez, 1970, donde establecemos dos variantes, una, acidófila con infiltración de especies del orden *Nardetalia* Prsg. 1949, y, otra, basófila con especies propias del orden *Brometalia erecti* (W. Koch. 1926) Br. Bl. 1936.

Son especies características de la variante acidófila: *Meum athamanticum* Jacq., *Avena pratensis* L. subsp. *sulcata* (Gay) St-Yv., *Potentilla erecta* (L) Rauschel, *Sieglingia decumbens* (L) Bernh., *Nardus stricta* L.

Son especies características de la variante basófila: *Bromus erectus* Huds., *Festuca pratensis* Huds., *Helianthemum nummularium* (L.) Miller, *Carum carvi* L., *Trisetum flavescens* (L) Beauv.

En tercer lugar, ponemos un pastizal de siega eutrofo, perteneciente al orden *Arrhenatheretalia* Pawl. 1928 con *Festucolium loliaceum* (Huds) P. Fournl. (25), *Rumex acetosa* L., *Festuca pratensis* Huds., *Trifolium pratense* L., *Trisetum flavescens* (L) Beauv., *Medicago lupulina* L., *Arrhenatherum elatius* (L) B. ex J. et C., subsp. *bulbosum* (Willd.) Hyl.

Y finalmente, en cuarto lugar, incluimos un pastizal de siega encharcado próximo al río, perteneciente al orden *Molinietalia coeruleae* W. Koch 1926, con las siguientes especies: *Polygonum bistorta* L., *Caltha palustris* L., *Carum verticillatum* (L) Koch., *Lychnis flos-cuculi* L., *Crepis paludosa* Moench., *Blysmus compressus* (L) Panz., ex Link., *Senecio aquaticus* Huds.

### ZONACION DE LOS PASTIZALES EN VILLANUEVA DE LA PEÑA (PALENCIA). (Esquema 3).

En primer lugar, tenemos un pastizal sobre suelo pedregoso con sopladura del viento y casi sin inclinación, con *Ononis striata* Gouan, *Achillea odorata* L.

Segundo pastizal petrano fisurícola con *Poa ligulata* Bss., *Hieracium bombycinum* Bss. & R. y *Pimpinella tragiium* Vill.

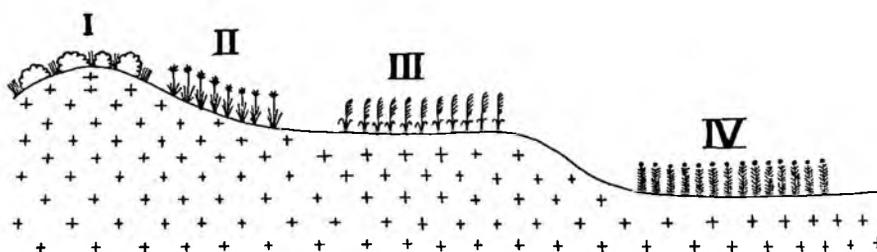
Tercero, un pastizal perteneciente a la alianza *Bromion Br. Bl.* 1936 con *Onobrychis viciaefolia* Scop., *Astragalus sempervirens* Lam., subsp. *sempervirens*.

Cuarto, pastizal higrófilo acidófilo con *Deschampsia caespitosa* (L) Beauv. y *Cynosurus cristatus* L.

Quinto, brezal-pastizal oligotrofo-eutrofo sobre areniscas, alternando con calizas, con *Calluna vulgaris* (L) Hull., *Erica vagans* L., *Chamaespartium sagittale* (L) P. Gidbs., *Halimium umbellatum* (L) Spach., *Festuca ovina* L., *Avena pratensis* L., subsp. *sulcata* (Gay) St-Yv. y *Trisetum flavences* (L) Beauv.

ZONACION DE LOS PASTIZALES EN EL PUERTO DE LA ESPINA (ASTURIAS; 650 m.s.n.m.)  
(SOBRE SUSTRATO ACIDO)

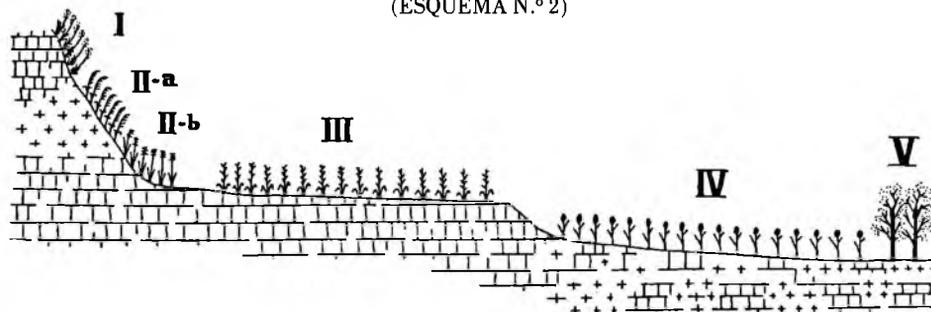
(ESQUEMA N.º 1)



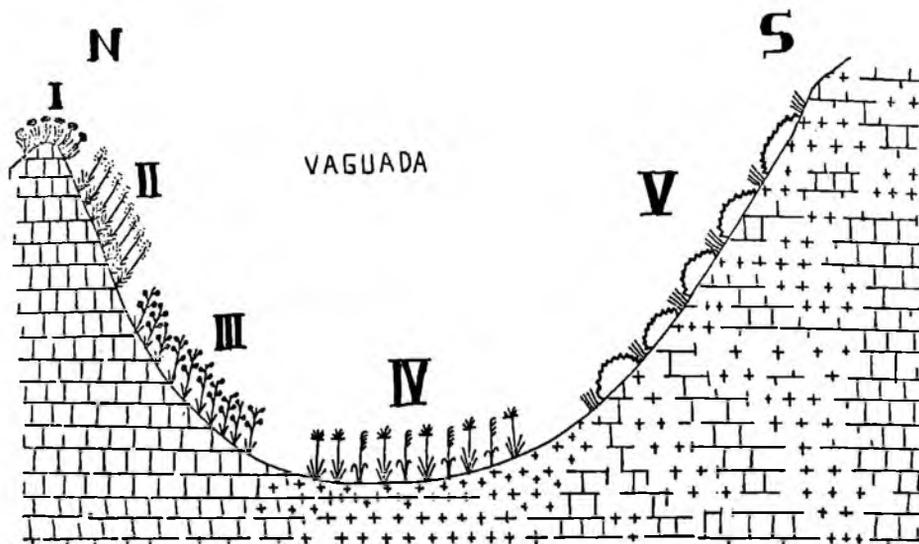
- I. BREZAL-PASTIZAL: *Erica cinerea* L.; *Ulex europaeus* L.; *Daboecia cantabrica* (Hudson) C. Koch.; *Agrostis setacea* Curt. *Avena sulcata* Gay.  
 II. PASTIZAL ACIDÓFILO PERTENECIENTE A LA ALIANZA *CYNOSURION CRISTATI* Tx. 1947: *Carum verticillatum* (L.) Koch *Cynosurus cristatus* L.; *Linum bienne* Miller.  
 III. COMUNIDAD HIGROFÍLICA: *Nardus stricta* L.; *Deschampsia caespitosa* (L.) Beauv.; *Festuca rubra* var. *rivularis* (Bess.) Hack.  
 IV. COMUNIDAD TURBOSA CON «SPHAGNUN»: *Sphagnum* sp.; *Carex diruaeiz* Kunze (Endemismo ibero-atlántico); *Drosera rotundifolia* L.; *Carex paniculata* L.; *Carex stellulata* Murr.

ZONACION DE LOS PASTIZALES EN LA VERTIENTE MERIDIONAL DE LA CORDILLERA CANTABRICA EN SAN EMILIANO, 1.300 m.s.n.m. (LEON). Sobre Calizas intercaladas con Areniscas.

(ESQUEMA N.º 2)



- I. PASTIZAL SAXICOLA SOBRE ROCAS: *Festuca burnatii* St-Yv.; *Pimpinella tragiium* Vill.; *Poa ligulata* Boiss.; *Saxifraga conifera* Cosson & Durieu; *Arenaria grandiflora* L.; *Hutchinsia alpina* (L.) R. Br. subsp. *auerswaldii* (Willk.) Laínz.  
 II. PASTIZAL DE DIENTE QUE A VECES PUEDE SER DALLADO:  
 a-VARIANTE ACIDÓFILO→*NARDETALIA* PRSG. 1949: *Meum athamanticum* Jacq.; *Avena pratensis* L. subsp. *sulcata* (Gay) St-Yv.; *Potentilla erecta* (L.) Rauschel; *Siegingia decumbens* (L.) Bernh.; *Nardus stricta* L.  
 b-VARIANTE BASOFÍLA→*BROMETALIA ERECTI* (W. KOCH. 1926) BR. BL. 1936.: *Bromus erectus* Huds.; *Festuca pratensis* Huds.; *Helianthemum nummularium* (L.) Miller; *Carum carvi* L.; *Trisetum flavescens* (L.) Beauv.  
 III. PASTIZAL DE SIEGA EUTROFO→*ARRHENATHERETALIA* PAWL. 1928.: *Festulolium loliaceum* (Huds.) P. Fourm. *Rumex acetosa* L.; *Festuca pratensis* Huds.; *Trifolium pratense* L.; *Trisetum flavescens* (L.) Beauv.; *Medicago lupulina* L. *Arrhenatherum elatius* (L.) B. ex J. et C. subs. *butbosum* (Willd.) Hyl.  
 IV. PASTIZAL DE SIEGA ENCHARCADO PROXIMO AL RIO→*MOLINIETALIA* W. KOCH. 1926.: *Polygonum bistorta* L. *Caltha palustris* L. *Carum verticillatum* (L.) Koch.; *Lychnis flos-cuculi* L.; *Crepis paludosa* Moench.; *Blysmus compressus* (L.) Panz. ex Link.; *Senecio aquaticus* Hill.  
 V. SAUCERA.



I. PASTIZAL PEDREGOSO DE SOPLADURA DE VIENTO CASI SIN INCLINACION:  
*Ononis striata* Gouan.  
*Achillea odorata* L.

II. PASTIZAL PETRANO FISURICOLA.:  
*Poa ligulata* Bss.  
*Hieracium bombycinum* Bss. & R.  
*Pimpinella tragium* Vill.

III. PASTIZAL DE *BROMION* BR. BL. 1936.  
*Onobrychis viciaefolia* Scop.  
*Astragalus sempervirens* Lám. subs. *sempervirens*.

IV. PASTIZAL HIGROFILO ACIDOFILO:  
*Deschampsia caespitosa* (L.) Beauv.  
*Cynosurus cristatus* L.

V. BREZAL-PASTIZAL OLIGOTROPO-EUTROFO, CON ARENISCAS Y CALIZAS:  
*Calluna vulgaris* (L.) Hull.  
*Erica vagans* L.  
*Chamaespartium sagittale* (L.) P. Gibbs.  
*Halimium umbellatum* (L.) Spach.  
*Festuca ovina* L.  
*Avena pratensis* L. subsp. *sulcata* (Gay.) St-Yves.  
*Trisetum flavescens* (L.) Beauv.

CUADRO N.º 1  
ASOCIACION DE FESTUCA HYSTRIX BSS. THYMUS MASTIGOPHORUS  
LACAITA

Altitud.	1.000	1.000	1.050	1.100	1.150	1.600
Exposición.	—	N	N	N	N	S
Inclinación ( %).	10	10	5	20	80	3
Cobertura.	95	80	70	90	60	80
Area en m².	50	20	40	40	10	20
Número de especies.	45	28	24	32	20	23
Número de inventario	6	13	19	17	18	7
Número de orden	1	2	3	4	5	7

CARACTERISTICAS DE ASOCIACION  
Y UNIDADES SUPERIORES.

Festuca hystrix Bss.	4.4	4.4	3.3	2.2	1.2	4.5
Thymus mastigophorus Lacaita.	2.2	1.2	3.3	2.2	2.2	2.2
Arenaria aggregata (L.) Loisel.	+2	1.1	1.1	+2	1.1	1.1
Avena pratensis L. subssp. ibérica St. Yves.	3.3	2.2	+2	2.2	.	+
Teucrium polium L.	1.1	1.2	+2	1.1	.	1.1
Paronychia kapela (Hacq.) Kerner.	1.2	1.2	2.4	.	3.4	1.2
Ononis striata Gouan.	2.2	2.4	1.2	.	.	.
Arenaria obtusiflora G. Kunze subsp. ciliaris (Loscos) Font Quer. F.	+2	+	+	.	+	1.1
Poa ligulata Boiss.	+2	.	.	.	.	.

VARIANTE.

Artemisia assoana Wk.

2.3

COMPañERAS SAXICOLAS.

Arenaria grandiflora L.	+2	2.2	+	1.1	.	+2
Chaenorhinum origanifolium (L.) Fourr.	.	+	.	.	1.1	.
Pimpinella tragium Vill.	1.2	.	.	.	1.1	+
Trinia glauca (L.) Dumort.	+	+	.	.	.	.
Hieracium bombynicum Bas. and R.	.	.	.	.	2.2	.
Sedum acre L.	1.1	.	.	.	1.1	.
Erinus alpinus L.	.	.	.	.	.	.
Ononis pusilla L.	+	.	.	.	.	.
Thymus serpyllum L.	+2	.	.	.	.	.
Asplenium ruta-muraria L.	+	.	.	.	+	.

CARACTERISTICAS DE FESTUCO - BRO-  
METEA Br. Bl. and Tx. 1943, s. str.

Helianthemum canum (L.) Baumg.	+	3.3	3.3	3.4	2.2	3.3
Aphyllanthes monspeliensis L.	4,4	1.1	+	2.2	1.2	2.2
Anthyllus vulneraria L. subsp. ibérica (Becker) J. alas.	+	+	+	+	.	+
Thesium pyrenaicum Pourret.	+2	.	+	.	.	+
Gobularia nudicaulis L.	+	.	2.2	.	.	+2
Koeleria vallesiacca (Sut.) Gaud. subsp. humilis Br. Bl.	3.3	+	+2	.	.	1.3
Sideritis hirsuta L.	1.1	+	+	.	.	.
Fumana laevipes (L.) Spach.	1.1	2.2	.	.	.	1.1
Achillea odorata L.	2.2	.	2.3	2.4	.	.
Coronilla minima L.	+2	.	1.1	.	.	+
Carduncellus mitissimus (L.) DC.	1.1	.	.	1.1	.	.
Astragalus incanus L.	+2	.	.	.	.	.
Hippocrepis comosa L.	.	1.2	.	.	.	2.2
Festuca ovina L.	.	.	.	3.4	.	2.2
Onobrychis viciaefolia Scop.	.	.	.	2.3	.	.
Bromus erectus Huds.	+2	.	.	.	.	.
Filipendula vulgaris Moench.	1.1	.	.	.	.	.
Inula montana L.	1.1	.	.	.	.	.
Asperula cynanchica (Bauhin) L.	+	1.2	.	.	.	.
Astragalus sempervirens Lám. subsp. sempervirens.	.	.	.	.	.	.
Fumana procumbens (Dunal) Gren and Godron.	.	.	2.2	.	.	+2

COMPañERAS.

Potentilla crantzii (Crantz) G. Beck ex Fritsch.	1.2	1.2	.	2.2	+2	+3
Cladonia foliacea (Huds.) Schaer. var. con- voluta. (Lamk.) Vain.	+	+2	.	+	.	.
Buffonia tenuifolia L.	1.1	1.1	.	+	.	+
Helianthemum apenninum (L.) Miller.	.	1.1	.	2.2	.	1.1
Linum suffruticosum L. subsp. saisooides (Lám.) Rouy.	.	.	+	2.3	.	1.2
Coris monspeliensis L.	.	.	.	.	+	2.2
Koeleria caudata (Link.) Steud.	.	.	.	.	+	+

Teucrium chamaedrys L. en 1 : 1.1; en 5 : 2.2; Sedum album L. en 1 : 1.1; en 5 : 1.1; Sedum sc.  
difforme (Jacq.) Pau en 1 : +; en 5 : 1.1; Petrorhagia prolifera (L.) P. W. Ball and Heywood. en  
1 : +; en 7 : +; Eryngium campestre L. en 4 : 2.2; en 7 : +; Scrophularia crithmifolia Boiss en  
3 : +; en 7 : +; Carex humilis Leyss. en 2 : 1.2; en 4 : 2.2; Cerastium gracile Dufour en  
2 : +; en 4 : 1.1; Galium pyrenaicum Gou. en 4 : 1.2; en 6 : 1.1; Jurinea humilis DC en 3 : +;  
en 5 : +; Arabis alpina L. en 1 : 1.1; Filago gallica L. en 1 : +; Velezia rigida L. en 1 : +; Aste-  
rolinum linum-stellatum (L.) Duby, en 1 : +; Helichrysum stoechas (L.) Dc. en 1 : +; Carex  
halleriana Asso. en 1 : 3.3; Genista scorpius (L.) DC. en 7 : +; Scorzonera hispanica L. en  
7 : 1.1; Carlina corymbosa L. en 7 : +2; Juniperus communis L. en 3 : 1.2; Crucianella angustifolia  
L. en 2 : +2; Cerastium glomeratum Thuill. en 2 : +; Catapodium sp. en 4 : +; Ononis spinosa  
L. en 4 : 1.1; Hieracium pilosella L. en 4 : 1.1; Galium verum L. en 4 : +2; Lotus corniculatus  
L. en 4 : 2.2; Astragalus sempervirens Lám. subsp. nevadensis (Boiss.) P. Monts. en 4 : 1.2; Alyssum  
alysooides (L.) L. en 4 : +; Trifolium campestre Schriber en 4 : +; Cynosurus echinatus L. en  
4 : +; Eufragia sp. en 5 : 2.2; Galium murale All. en 5 : +2; Phleum pratense L. en 6 : +;  
Platago psyllium L. en 3 : +; Satureia acinos (L.) Scheele en 6 : 2.2; Trifolium ochroleucon Hudson  
en 6 : 3.4; Poa bulbosa L. en 6 : +2; Lithodora diffusa (Lag.) J. M. Johnston subsp. diffusa  
en 6 : 1.2; Festuca rubra L. en 6 : 1.2; Chamaespartium sagittale (L.) P. Gíbs. en 6 : 1.2; Trifolium  
dubium Sibth. en 6 : +2.

ASOCIACION FESTUCA HYSTRIX BSS. OREOCHLOA SESLERIOIDES  
(ALL.) RICHTER

Altitud (m.)	1.300	1.700	1.250	1.300	1.400
Exposición.	SO	NO	S	NO	N
Inclinación (%).	60	50	10	90	50
Cobertura.	60	80	50	10	80
Area en m <sup>2</sup> .	10	10	10	20	10
Número de especies.	14	12	16	11	28
Número de inventario.	8	9	47	48	50
Número de orden.	1	2	3	4	5

CARACTERISTICAS DE ASOCIACION  
Y UNIDADES SUPERIORES.

Festuca hystrix Bss.	3.3	4.4	4.4	3.3	3.3
Oreochloa seslerioides (All.) Richter.	3.3	4.4	1.2	2.2	2.2
Erinus alpinus L.	1.1	.	.	1.1	.
Globularia repens Lám.	+	+2	.	.	.
Sideritis hyssopifolia L.	.	1.2	.	.	1.1

CARACTERISTICA DE SUBASOCIACION.

Hieracium bombycinum Bss. and R.	.	1.1	+	+	2
----------------------------------	---	-----	---	---	---

COMPAÑERAS SAXICOLAS.

Arenaria grandiflora L.	+2	+2	2.2	.	1.1
Chaenorhinum origanifolium (L.) Four.	+	+	+2	+	.
Avena pratensis L. subsp. ibérica St. Yves.	.	.	2.2	1.1	1.1
Ononis striata Gouan.	.	+2	.	.	.
Teucrium polium L.	.	1.2	.	.	.
Paronychia kapela (Hacq.) Kerner.	+2	.	.	.	2.2
Pimpinella tragium Vill.	.	.	.	.	+
Sedum acre L.	.	.	.	.	.
Erodium petraeum (Gouan) Willd. subsp. glandulosum (Cav.) Bonnier.	+	.	.	.	.
Teucrium pyrenaicum L.	.	1.2	.	.	1.1
Saxifraga paniculata Miller.	.	.	.	.	.
Crepis alba Vill. var. asturica (Lacaita and Pau) Babcock.	.	.	.	.	1.1

CARACTERISTICAS DE FESTUCO - BRO-  
METEA Br. Bl. and Tx. 1943 s. str.

Helianthemum canum (L.) Baumg.	.	.	.	.	.
Koeleria vallesiacca (Sut.) Gaud. subsp. humilis Br-Bl.	+2	.	1.1	2.2	3.3
Bromus erectus Huds.	.	.	.	.	1.1
Inula montana L.	.	.	.	1.1	1.1
Asperula cynanchica (Bauhin) L.	.	.	.	1.1	.
Anthyllis vulneraria L. subsp. ibérica (Becker) Jalas.	.	.	.	.	1.1
Helianthemum croceum (Desf.) Pers.	2.3	.	.	.	1.1

COMPAÑERAS.

Teucrium chamaedrys L.	.	1.1	.	1.1	.
------------------------	---	-----	---	-----	---

Sedum album L. en 3 : + ; en 5 : 1.1; Sedum brevifolium DC. en 3 : 1.1; en 5 : + ; Galium pumilum (Lmk.) Ry. en 4 : + ; en 5 : + ; Rhamnus alpinus L. subsp. alpinus en 4 : + ; en 5 : + ; Koeleria crassipes Lge. en 1 : + ; Carex humilis Leyss. en 1 : 2.2; Juniperus communis L. en 1 : 2.+ ; Saxifraga canaliculata Bss. and R. ex Eng. en 1 : +2; Arctostaphylos uva-ursi Spr. en 2 : 1.3; Digitalis parviflora Jacq. en 2 : 1.3; Hieracium pilosella L. en 3 : + ; Lotus corniculatus L. en 5 : + ; Melica ciliata L. en 3 : 1.1; Senecio minutus (Cav.) DC. en 3 : +2; Thymus zygis- L. en 3 : 1.1; Linaria supina (L.) Chas. en 3 : 1.2; Ononis minutissima L. en 3 : + ; Campanula rotundifolia L. en 4 : + ; Dianthus hispanicus Asso. en 5 : +2; Silene legionensis Leg. en 5 : 1.1; Poa alpina L. en 5 : +2; Rhinanthus minor L. en 5 : 2.2; Sedum forsteranum Sm. en 5 : +2; Sanguisorba minor Scop. en 5 : + ; Daphne laureola L. var. cantabrica (Wk.) Wk. en 5 : +.

ASOCIACION FESTUCETUM BURNATII (FESTUCION BURNATII RIVAS GODAY AND RIVAS MARTINEZ 1963)

	1.890	1.850	1.870	1.340	1.380
Altitud (m).	N	S	S	N	N
Exposición.	35	2	2	60	80
Inclinación (%).	70	60	40	60	70
Cobertura.	10	30	20	10	2
Área en m <sup>2</sup> .	25	17	26	19	12
Número de especies.	48 A	41 A	42 A	101 A	102 A
Número de inventario	1	2	3	4	5
Número de orden.	2.3	2.2	3.3	4.4	2.2
Festuca hystrix Bss.					

CARACTERISTICAS DE ALIANZA Y UNIDADES SUPERIORES.

Festuca burnatii St-Yv.	3.3		+ 2	2.3	3.3
Poa alpina L.	2.2		1.1		
Dethawia tenuifolia (Ramond ex DC.) Godron.	+ 2	2.2	1.1	+	
Sesleria coerulea (L.) Ard.	2.2				
Oreochloa seslerioides (All.) Richter.	2.2	1.1			
Endressia pyrenaica (Gay ex DC.) Gay.	+ 2		+ 2		
Sedum atratum L.	1.1		2.2		
Carex sempervirens Vill.	+ 2		+ 2		
<b>Androsace villosa L.</b>		<b>2.2</b>	<b>1.1</b>		
Matthiola fruticulosa (L.) Maire subsp. perennis (P. Conti) P. W. Ball.				2.2	1.1
Draba dedeana Boiss. and. Reuter in Boiss.			+	1.2	1.2
Minuartia verna (L.) Hiern.	1.1				
Agrostis Schleicheri Jord. et Verl.	+ 2				
Antennaria dioica (L.) Gaertn.		2.2			
Arenaria purpurascens Ramond ex DC.			1.1		
Euphorbia chamaebuxus Bernard ex Gren. and Godron.			2.2		

COMPAÑERAS SAXICOLAS.

Saxifraga hypnoides L.	+ 2		2.2	3.3	
Arenaria grandiflora L.		+	1.1	+ 2	
Saxifraga trifurcata Schrader.				1.3	1.3
Hutchinsia petraea (L.) Reichenb.	+				
Chaenorhinum organifolium (L.) Fourr.			+ 2		
Rahmus alpinus L.			+ 2		
Pimpinella tragium Vill.			+ 2		
Carex brevicollis DC.					
Hutchinsia alpina (L.) R. Br. subsp. auerswaldii (Willk) Lainz.					1.1

CARACTERISTICAS DE FESTUCA BROMETEA BR. BL. ET. TX. 1943. S. STR.

Helianthemum canum (L.) Baug.		4.4	3.3	3.4	1.2
Anthyllis vulneraria L.	+ 2	2.2		1.2	1.2
Phyteuma orbiculare L.		+			

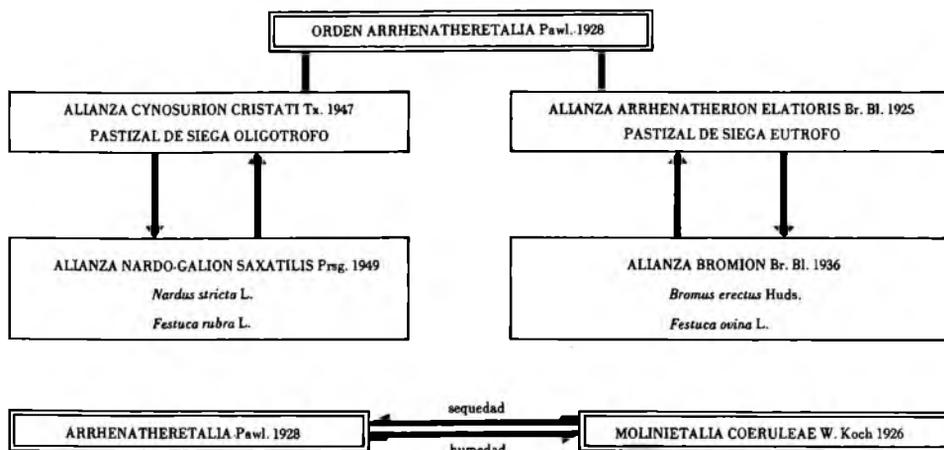
COMPAÑERAS.

Thymus serpyllum L.	+ 2	2.2	2.2		
---------------------	-----	-----	-----	--	--

Festuca indigesta Bss. en 2 : 2.2; en 3 : + 2; Koeleria caudata (Link.) Steud. en 1 : 1.2; en 2 : 2.2; Carex humilis Leyss. en 1 : 1.2; en 2 : 3.3; Carex ornithopodioides Haussm. en 1 : +; en 3 : +; Jurinea humilis DC. en 2 : 2.2; en 3 : 1.1; Linum suffruticosum L. subsp. saisioloides (Lám.) Rouy. en 2 : 2.2; en 3 : + 2; Rhinanthus minor L. en 4 : 2.2; en 5 : 1.1; Valeriana tuberosa L. en 4 : + 2; en 5 : + 2; Ranunculus gramineus L. en 4 : 1.1; en 5 : + 2; Anemone baldensis Turra subsp. pavoniana (Bss.) Lainz en 4 : +; en 5 : + 2; Alchemilla hoppeana (Richb.) Dalla Torre en 1 : 1.2; Trinia glauca (L.) Dumort. en 2 : 1.1; Avena montana Vill. en 2 : + 2; Hieracium bombayinum Bss. and R. en 4 : + 2; Poa ligulata Boiss en 5 : + 2; Myosotis sylvatica Hoffm. en 1 : +; Cystopteris fragilis (L.) Bernh. en 1 : +; Gentiana verna L. en 1 : +; Saxifraga canaliculata Boiss and Reuter ex Engler en 1 : +; Luzula pediformis L. en 1 : +; Aquilegia discolor Levier et Leresche en 1 : +; Potentilla crantzii (Crantz.) G. Beck ex Frietach. en 3 : + 2; Genista legionensis (Pau) Lainz en 3 : + 2; Galium pumillum Murr. en 4 : + 2; Erucastrum nasturtifolium (Poir.) O. E. Schulz en 4 : 1.1; Arabis alpina L. en 4 : +; Romulea bulbocodium (L.) Seb. et M. en 3 : 1.1.

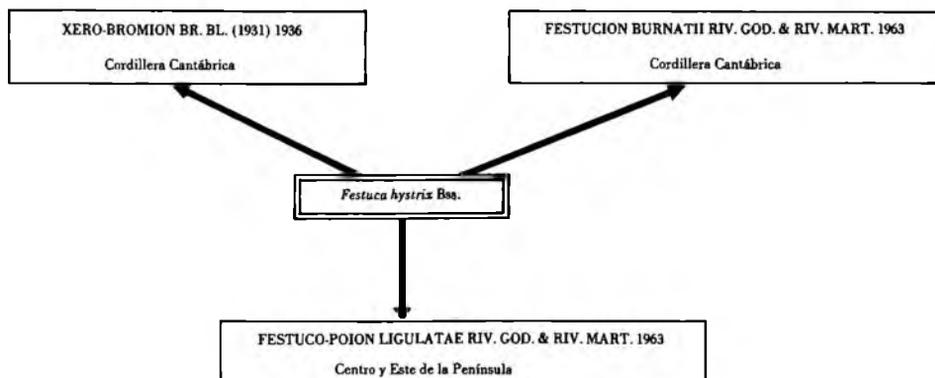
CUADRO N.º 4

DINAMISMO DE LAS COMUNIDADES PASCICOLAS EN LA VERTIENTE MERIDIONAL DEL PUERTO VENTANA



CUADRO N.º 5

COMPORTAMIENTO FITOSOCIOLOGICO DE FESTUCA HYSTRIX BSS.



CUADRO N.º 6

ESPECIES	Número de inventarios en la asociación Festuca hystrix-Thymus mastigophorus : VII	Número de inventarios en la asociación Festuca hystrix-Oreochloa seslerioides : V
<i>Oreochloa seslerioides</i> (All) Richter	—	V
<i>Globularia repens</i> Lam.	—	II
<i>Sideritis hyssopifolia</i> L.	—	II
<i>Hieracium bombycinum</i> Bss & R.	—	III
<i>Erodium petraeum</i> (Gn) Will. ssp. <i>sp. glandulosum</i> (Cav) Bnn.	—	I
<i>Crepis albida</i> Vill. var. <i>asturica</i> (Lac & Pau) Babcock	—	I
<i>Teucrium pyrenaicum</i> L.	—	I
<i>Thymus mastigophorus</i> Lacaita	VI	—
<i>Arenaria aggregata</i> (L) Loisel	VII	—
<i>Ononis striata</i> Gouan.	III	I
<i>Paronychia kapela</i> (Hacq) Kerner	IV	I
<i>Poa ligulata</i> Bss	II	—
<i>Achillea adorata</i> L.	III	—
<i>Coronilla minima</i> L.	III	—
<i>Hippocrepis comosa</i> L.	II	—
<i>Fumana laevipes</i> (L) Spach.	III	—
<i>Globularia nudicaulis</i> L.	IV	—

## BIBLIOGRAFIA

- (1) ARRIEU, F., 1944.—Vegetation des Picos de Europa. Les paysages pastoraux.—Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse.—79 : 359-377.
- (2) BOLOS, O., 1962.—El Paisaje Vegetal Barcelonés.—Fac. Filosf. y Letras.—Univ. Barcelona.
- (3) BORJA, J., 1952.—Datos para la Flora Cantábrica. Plantas de Nocado (León).—An. Inst. Bot. A. J. Cavanilles. XI-I : 419-436
- (4) COSTE, H., 1937.—Flore de la France de la Corse et des contrées limitrophes. I, II, III. Lib. Scientif. et Technique Albert Blancherd. París.
- (5) DUPONT, P., 1962.—La Flore Atlantique Europeenne.—Fac. des Scien. Toulouse.
- (6) FONT QUER, P., 1954.—Le Festucetum hystricis, una asociación montagnarde nouvelle de l'Espagne.—Vegetatio, VII : 135-136.
- (7) GAY, J., 1836.—Duriacae iter asturicum botanicum anno 1.835, susceptum.—Ann. des Scienc. Nat., Botanique ser. 2,6 : 113-137; 213-225; 340-355. París.
- (8) GUINEA, E., 1946.—De mi primer viaje botánico a los Picos de Europa. An. Inst. Bot. A. J. Cavanilles, VII : 335-357.
- (9) GUINEA, E., 1956.—Geografía Botánica de Santander. Publi. Excm. Diput. Prov. de Santander.
- (10) LAINZ, M., 1955.—Adiciones al catálogo de la Flora Montañesa.—Altamira : 325-335.
- (11) LAINZ, M., 1956.—Aportaciones al conocimiento de la flora Montañesa (I).—Collec. Bot. 5 : 147-158.
- (12) LAINZ, M., 1957.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. II.—Collec. Bot. VII, n.º 25 : 1-32,
- (13) LAINZ, M., 1959.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. III.—Collec. Bot. VIII, n.º 32 : 672-696.
- (14) LAINZ, M., 1960.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. IV.—BIDEA (C.) n.º 1 : 3-42.
- (15) LAINZ, M., 1961.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. V.—BIDEA (C.) n.º 3 : 147-186.
- (16) LAINZ, M., 1962.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. VI.—BIDEA (C.) n.º 5 : 3-43.
- (17) LAINZ, M., 1963.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. VII.—BIDEA (C.) n.º 7 : 35-81.
- (18) LAINZ, M., 1964.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. VIII.—BIDEA (C.) n.º 10. 173-218.
- (19) LAINZ, M., 1970.—Aportaciones al conocimiento de la Flora Cántabro-astur. IX.—BIDEA (C.) n.º 15 : 3-45.
- (20) LOSA, M., 1941.—Plantas de los alrededores de Riaño, León.—An. Inst. Bot. A. J. Cavanilles.—II : 172-187.
- (21) LOSA, M., 1957.—Catálogo de las plantas que se encuentran en los montes palentino-leoneses.—An. Inst. Bot. A. J. Cavanilles.—XV : 243-376.
- (22) LOSA, M. y MONTERRAT, P.—1951.—Aportaciones al conocimiento de la Flora de los montes cantábricos.—An. Inst. Bot. A. J. Cavanilles.—X-II : 413-489.
- (23) LOSA, M., y MONTERRAT, P., 1953.—Nueva aportación al estudio de la Flora de los montes cántabro-leoneses.—An. Inst. Bot. A. J. Cavanilles.—XI-II : 385-482.
- (24) MAYOR, M. y ANDRÉS, J., 1968.—Festulolium loliaceum (Huds.) P. Fourn. en Villargusán (León).—Trab. Dep. Botánica y F. Veg.—Fac. Cienc.—Madrid.—I, n.º 3 : 149-152.
- (25) MAYOR, M., ANDRÉS, J. y MARTÍNEZ, G., 1970.—Comportamiento fitosociológico de Pulsatilla rubra subsp. hispánica en algunas localidades de la Península Ibérica.—Rev. Fac. Cienc. Oviedo.—XI, n.º 2 : 297-304.
- (26) MAYOR, M. ANDRÉS, J. y MARTÍNEZ, G., 1970.—Híbridos intergenéricos en gramíneas en la Península Ibérica (Festuca × Lolium). Rev. Fac. Cienc. Oviedo.—XI, n.º 2 : 291-296.
- (27) RIVAS GODAY, S. y RIVAS MARTÍNEZ, S., 1963.—Estudio y clasificación de los pastizales españoles.—Publ. Minist. Agricultura.—Madrid.
- (28) RIVAS MARTÍNEZ, S., IZCO, J. y COSTA, M., 1971.—Sobre la Flora y Vegetación del Macizo de Peña Ubiña.—Trab. Dep. Botánica y F. Vegetal.—3 : 47-123.
- (29) TUTIN, T. G. & cols.—Flora Europaea.—I, II, III.—Cambridge at the Univer. Press.
- (30) WILLKOMM, M., 1893.—Supplementum podromi florum hispanicae. Stuttgartiae.
- (31) WILLKOMM, M. et LANCE, J., 1861-1880.—Prodromus Florae Hispanicae, I, II, III.—Stuttgartiae.

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

REDACCION:

DIRECTOR: *Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno*

SECRETARIA: *Srta. Dr. R. Moro García*

La suscripción anual es de 250 pesetas para España y de 400 pesetas para el extranjero (comprendidos los gastos de envío)