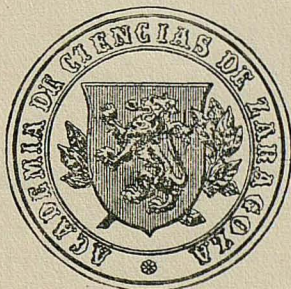


REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO - QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^a

TOMO VIII

FASCICULO 1.º



1953

INDICE

Señores Académicos	5
<i>Aspectos actuales de la Química Inorgánica</i> , por RAFAEL USÓN LACAL ...	9
<i>El hidruro de aluminio y sus derivados</i> , por EGON WIBERG y RAFAEL USÓN	33
<i>Estudio cariológico del "Decticus 'Alfibrons'" (Fabr.)</i> , por HORACIO MARCO MOLL	55
<i>Bibliografía Geológica de la provincia de Zaragoza</i> , por EDUARDO ALASTRUÉ	59

SEÑORES ACADÉMICOS

EN 1.º DE JULIO DE 1953

JUNTA DE GOBIERNO

PRESIDENTE	<i>Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto</i>
VICEPRESIDENTE	<i>Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué</i>
TESORERO	<i>" Sr. D. José Estevan Ciriquián</i>
BIBLIOTECARIO	<i>" Sr. D. Juan Martín Sauras</i>
SECRETARIO GENERAL	<i>" Sr. D. José M.ª Iñiguez Almech</i>
VICESECRETARIO	<i>" Sr. D. Julián Bernal Nieves</i>

ACADEMICOS NUMERARIOS

SECCIÓN DE EXACTAS

PRESIDENTE	<i>Ilmo. Sr. D. Teodoro Ríos Balaguer.</i> (Medalla núm. 25). 20 de enero de 1929. Independencia, 25.
VICEPRESIDENTE.	<i>Ilmo. Sr. D. José M.ª Iñiguez Almech</i> (Medalla núm. 19). 24 de marzo de 1933. Bolonia, 4, 3.º
SECRETARIO	<i>Ilmo. Sr. D. José Estevan Ciriquián.</i> (Medalla núm. 4). 24 de octubre de 1945. Valencia, 6, 1.º
ACADÉMICOS	<i>Ilmo. Sr. D. Santiago Amado Lóriga.</i> (Electo el 11 de noviembre de 1946). Requeté Aragonés, 14. <i>Ilmo. Sr. D. Roberto Araujo García.</i> (Electo el 11 de no- viembre de 1946). Arzobispo Apaolaza, 20. <i>Ilmo. Sr. D. Juan Marco Montón.</i> (Electo el 3 de febrero de 1949). Independencia, 24.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- PRESIDENTE *Ilmo. Sr. D. Vicente Gómez Aranda* (Medalla núm. 5).
24 de octubre de 1945. Independencia, 18.
- SECRETARIO *Ilmo. Sr. D. Juan Martín Sauras*. (Medalla núm. 11).
24 de octubre de 1945. Calvo Sotelo, 25.
- ACADÉMICOS *Ilmo. Sr. D. Juan Cabrera Felipe*. (Medalla núm. 23).
18 de marzo de 1934. Plaza de Santa Engracia, 1.
Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nieves. (Medalla núm. 2).
24 de octubre de 1945. Plaza de Aragón, 10.
Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué. (Medalla núm. 8).
24 de octubre de 1945. General Mola, 45.
Ilmo. Sr. D. Juan Bautista Bastero Beguiristain. (Medalla núm. 17). 24 de octubre de 1945. Coso, 61.
Ilmo. Sr. D. Gonzalo González Salazar y Gallart. (Medalla núm. 29). 15 de junio de 1952. Capitán Portolés, 20.

SECCIÓN DE NATURALES

- PRESIDENTE *Ilmo. Sr. D. Pedro Ferrando Más*. (Medalla núm. 12).
27 de marzo de 1916. General Mola, 9.
- VICEPRESIDENTE. *Ilmo. Sr. D. Agustín Alfaro Moreno*. (Medalla núm. 27).
24 de octubre de 1945. Zumalacárregui, 10.
- SECRETARIO *Ilmo. Sr. D. Ramón Esteruelas Rolando*. (Medalla número 15). 24 de octubre de 1945. Independencia, 4.
- ACADÉMICOS *Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto*. (Medalla núm. 30). 24 de octubre de 1945. General Mola, 32.
Ilmo. Sr. D. Pedro Ramón Vinós. (Medalla núm. 9). 24 de octubre de 1945. Costa, 12.
Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño. (Medalla núm. 21).
24 de octubre de 1945. Almagro, 7, 2.º
Ilmo. Sr. D. Jesús Sáinz y Sáinz Pardo. (Medalla número 6). 6 de mayo de 1951. Moncasi, 12.
Ilmo. Sr. D. José Sinués Urbiola. (Electo el 17 de junio de 1949). Sanclemente, 26.
Ilmo. Sr. D. Eduardo Alastrué Castillo. (Electo el 15 de octubre de 1951). Arquitecto Yarza, 5, 6.º
Ilmo. Sr. D. Cruz Rodríguez Muñoz. (Electo el 15 de octubre de 1951). Arzobispo Apaolaza, 20.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

SECCIÓN DE EXACTAS

- D. José Gabriel Alvarez Ude.* (3 de abril de 1916). Moreto, 7. Madrid.
- D. Julio Rey Pastor.* (3 de abril de 1916). Yerbal, 898. Buenos Aires (República Argentina).
- D. Pedro María González Quijano.* (1 de abril de 1922). Serrano, 57. Madrid.
- D. Manuel Lorenzo Pardo.* (24 de octubre de 1945). Monte Esquinza, 22. Madrid.
- D. Pedro Abellanas Cebollero.* (4 de noviembre de 1949). Francisco Silve-la, 71, 6.º B. Madrid.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- D. Manuel Martínez Risco.* (4 de noviembre de 1916). 8, Rue Rampal, París. XIX (Francia).
- R. P. Eduardo Victoria.* (16 de noviembre de 1921). Dr. Amigant, 14. Sarriá. Barcelona.
- D. Simón Benítez Padilla.* (28 de febrero de 1934). Pérez Galdós, 9. Las Palmas.
- D. José Casares Gil.* (11 de noviembre de 1946). Diego de León, 22. Madrid.
- D. José Romero Ortiz de Villacián.* (20 de febrero de 1947). Almagro, 3. Madrid.
- D. Julio Palacios Martínez.* (20 de febrero de 1947). Avda. Duque d'Avila, 124, 1.º Lisboa (Portugal).
- D. Emilio Gimeno Gil.* (20 de febrero de 1947). Marqués de Urquijo, 34. Madrid.
- D. José M.ª Albareda Herrera.* (20 de febrero de 1948). Serrano, 119. Madrid.
- D. José M.ª González Barredo.* (17 de junio de 1949). Universidad, Chicago (Estados Unidos).
- D. Mariano Velasco Duránte.* Pza. de Núñez de Arce, 7, 2.º 1.ª Barcelona.

SECCIÓN DE NATURALES

- D. Jesús M.^a Bellido Golferich.* (4 de noviembre de 1918). Montpellier (Francia).
- D. Manuel Aulló Costilla.* (24 de mayo de 1923). Velázquez, 80. Madrid.
- R. P. Jaime Pujiula.* (23 de diciembre de 1925). Dr. Amigant, 14. Sarriá. Barcelona.
- D. Ricardo del Arco.* (26 de octubre de 1931). Huesca.
- D. Alfonso Osorio Rebellón.* (4 de diciembre de 1933). Princesa, 15. Madrid.
- D. Carlos Rodríguez y López-Neyra.* (3 de abril de 1935). Director del Instituto Nacional de Parasitología. Granada.
- D. Rafael Ibarra Méndez.* (24 de octubre de 1945). Plaza de Alonso Martínez, 2. Madrid.
- D. José Cruz Lapazarán Beguiristain.* (24 de octubre de 1945). Ferraz, 57. Madrid.
- D. José M.^e Dusmet Alonso.* (24 de octubre de 1945). Plaza de Santa Cruz, número 6. Madrid.
- D. Maximino San Miguel de la Cámara.* Ponzano, 73. Madrid.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

SECCIÓN DE EXACTAS

- Dr. Alberto Einstein.* Princenton (Estados Unidos).
- Dr. Gastón Julia.* Versalles (Francia).

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- Dr. Charles Henry.* París (Francia).

SECCIÓN DE NATURALES

- Dr. Eugenio Seguy.* París (Francia).
- Dr. Henry Gaussen.* Toulouse (Francia).

ASPECTOS ACTUALES DE LA QUÍMICA INORGÁNICA

por RAFAEL USON LACAL

Se puede definir un concepto estático y después de encerrarlo en el marco de esta definición, analizar cómodamente las manifestaciones de su contenido. Cuando el concepto a definir es dinámico —y éste es, evidentemente, el caso de la Química Inorgánica— presenta una variabilidad en el tiempo que es causa de que una tal definición tenga solo una validez momentánea. Por ello, si queremos conocer la esencia de la Química Inorgánica, fuerza será hacer nuestro su dinamismo y, después de considerar su nacimiento, seguir su desarrollo hasta alcanzar la madurez y dar a sus matices actuales el valor de un nexo entre los hechos que les han dado vida y los desarrollos a que darán lugar.

Así, pues, nos proponemos determinar cómo se desgajó la Química Inorgánica del sistema complejo de conocimientos que llamamos Química, y cómo esta separación tuvo más bien un cariz negativo, debido a que fue su precoz hermana, la Química Orgánica, la que, con un desarrollo gigantesco y velocísimo, puso de por medio fronteras de contenido, método y resultados. Después, de qué modo la Química Inorgánica (tras unos fallidos intentos de estimular su crecimiento con la aplicación de ideas directrices orgánicas) encontró su propia esencia y alcanzó su madurez para llegar a su multiforme estado actual que encara un prometedor futuro.

Estos diferentes estadios dibujan separaciones en el transcurso del tiempo, que consideraremos como sigue: desde los comienzos de la Química hasta el año 1900 (época de formación); de aquí al 1940 (desarrollo y plenitud); los trece años siguientes hasta este momento (época actual), y su continuación, hasta donde puede ser previsible, en el futuro.

DESARROLLO DE LA QUÍMICA HASTA EL SIGLO XX

En los primeros destellos de la Química aparecen entremezcladas en el tiempo las aportaciones puramente prácticas con los intentos doctrinales, no muy afortunados. De la conjugación de los trabajos meramente prácticos con las elucubraciones puramente teóricas de los griegos, surge la Escuela de Artesanos Químicos de Alejandría y, con ella, las primeras menciones de la palabra *Chemeia*. El periodo egipcio y bizantino comprende los seis o siete primeros siglos de la Era Cristiana; la conquista de Egipto

por los árabes y la posterior expansión de este pueblo por gran parte de Europa, es el medio de difusión de la Química que, apenas nacida, se desvirtúa con las prácticas cabalísticas de los alquimistas. Aunque se consiguiesen resultados prácticos, apenas pueden salvarse de la general esterilidad, desde el punto de vista científico, unos pocos nombres, entre ellos ALBERTO MAGNO, ROGER BACON y nuestros RAIMUNDO LULIO y ARNALDO DE VILANOVA.

Posteriormente, la utopía del oro deriva hacia la del elixir de la vida con los yatroquímicos (siglo XVI), tendencia que, introducida por PARACELSO, desemboca en el Renacimiento, que inyecta también aquí su espíritu renovador de orientación hacia el saber puro. Los nombres de FRANCISCO BACON y ROBERT BOYLE representan la refutación de las doctrinas aristotélica y alquímica de los elementos. Efectivamente, BOYLE define como elemento "los límites prácticos del análisis químico", señalando qué sustancias consideradas, según esto, como elementos, pueden ser, más adelante, desdobladas en componentes primeramente no reconocidos. Cuando AUER V. WELSBACH, en 1885, resuelve el didimio en los dos metales praseodimio y neodimio, demuestra la justeza de esta profecía.

Con su definición de elemento, BOYLE echa los cimientos sobre los que, un siglo más tarde, construirán LAVOISIER y DALTON. Pero ese siglo está ocupado por el nacimiento y desarrollo de la primera teoría química: la teoría del flogisto.

El alquimista GEBER había señalado que las sustancias se quemaban si contenían el "principio de inflamabilidad", identificado dicho principio con el azufre. BECHER señaló que muchas sustancias combustibles no contenían azufre, y postuló la existencia en ellas de otro principio que llamó "terra pinguis". Esta idea fué recogida por STAHL, y en sus manos la terra pinguis se convirtió en flogisto.

Sin entrar a describir la teoría del flogisto, parece aleccionador señalar que puede convertirse en verdadera con solo cambiar las palabras *presencia de flogisto* por *ausencia de oxígeno*, pero para este giro de 180° en el pensamiento científico, fueron precisos casi cien años y los trabajos de LAVOISIER. Sin embargo, que la teoría de flogisto con todos sus errores era, como toda teoría científica, una pista adecuada para el correr de la investigación, queda demostrado por el trabajo experimental acumulado durante su período de vigencia. Destaca con luz propia, en el aspecto preparativo, SCHEELE, y son notables asimismo PRIESTLEY, BLACK, CAVENDISH y LAVOISIER por sus trabajos cuantitativos sobre gases.

LAVOISIER es, ante todo, el fundador de la Química moderna al interpretar en forma correcta sus resultados de calcinación del mercurio en espacio cerrado. Reconozcamos que el descubrimiento del oxígeno por PRIESTLEY y su comunicación a LAVOISIER fueron una oportuna y valiosa ayuda para estos trabajos fundamentales.

Las leyes de las proporciones constantes y múltiples, debidas a PROUT y a DALTON, son el fundamento experimental de donde procede toda teoría química. El hecho de que los elementos se unan entre sí según relaciones

de peso características para cada uno, o múltiplos de ellas, fué explicado por la teoría atómica al establecer que los pesos atómicos están relacionados con estos pesos equivalentes por factores numéricos enteros (1, 2, 3...). Sobre esta base fué posible simbolizar las combinaciones químicas por fórmulas estequiométricas, siendo los mencionados factores numéricos enteros la valencia del elemento, en cada caso.

También el concepto de molécula química fué construido sobre la base de estas leyes y se desarrolló a impulsos del concepto de molécula cinética introducido por los físicos. Se entendía por molécula química la más pequeña unidad de individualidad material producida por la unión de un número de átomos correspondientes a la fórmula estequiométrica, o un múltiplo de ésta, bajo la acción de una "afinidad química" especial. La interpretación de la naturaleza de esta afinidad química fué objeto de numerosas aportaciones. DAVY y BERZELIUS introdujeron el criterio electrostático al aceptar que los átomos eran entes cargados eléctricamente y, por ellos, fuerzas electrostáticas daban lugar a la molécula (Principio Dualístico), interpretación que permitió explicar el hecho experimental de la electrólisis. DUMAS preconizó la existencia de fuerzas de afinidad diferentes para cada elemento (Principio Unitario) para salvar las dificultades que el principio dualístico encontraba al intentar aplicarlo a la Química Orgánica desde que el propio DUMAS introdujo el Principio de sustitución.

Pero cualquiera que fuese la naturaleza de las fuerzas actuantes, se aceptó que, para la unión de los átomos, debían saturarse las unidades de afinidad o valencias de uno con el mismo número de valencias de otros átomos y, posteriormente, se identificó este número con la valencia deducida de la fórmula estequiométrica. La teoría de ARRHENIUS fué la causa de ulteriores reformas. Ya que los iones son las más pequeñas partículas de los electrolitos, el concepto de molécula como la más pequeña partícula que soporta la individualidad material de una sustancia, pierde su validez. Para los electrolitos fuertes, cuando menos, debía identificarse la valencia con la carga de los iones, volviéndose al principio dualístico, con la diferencia de que ya no es la electricidad en abstracto, sino la electroafinidad del elemento, la causa de su comportamiento químico.

Así, el concepto de valencia, que tuvo originariamente una significación puramente estequiométrica y se identificó después con el número de valencia, obtuvo con la teoría iónica una nueva significación, valencia de carga eléctrica, sin relación con la formación de moléculas.

Pero cuando ERLÉNMEYER y COUPER simbolizaron las valencias de afinidad por guiones en número igual al de valencias para cada átomo, se desarrolló una teoría estructural que, ampliada por VANT'HOF, LE BEL y KEKULÉ, dió lugar a la teoría estereoquímica, según la cual las valencias son fuerzas dirigidas. Con ello se dió al químico orgánico una perspectiva especialmente fructífera para la formulación en el papel de todas las moléculas razonablemente imaginables, que fueron, más o menos pronto, obtenidas también en sus tubos de ensayo.

Los avances en Química Inorgánica estuvieron condicionados por la

propuesta, por LOTHAR MEYER y DIMITRI MENDELEJEV, en 1869, de una clasificación de los elementos en orden creciente de sus masas atómicas, que puso de manifiesto la existencia de relaciones periódicas en sus propiedades y tuvo la brillante confirmación de su capacidad preconizadora. Estos hechos habían estimulado de tal modo la investigación inorgánica y los resultados obtenidos concordaban tan exactamente con los distintos fundamentos teóricos ya enumerados, que se creyó estar muy cerca de llegar a construir el edificio armonioso de una Química Inorgánica sin problemas. El intento de aplicar los criterios que habían sido punto de origen del desarrollo de la Química Orgánica estructural, condujeron a un punto muerto que provocó la deserción de los químicos hacia la investigación orgánica, que ofrecía, y daba con largueza, resultados encuadrables en el marco general de la teoría.

Fracasado este intento de adaptación de la Inorgánica, el decaimiento de la investigación en este terreno queda explicado por los siguientes hechos:

La gran mayoría de las combinaciones inorgánicas son sólidas a temperatura ambiente, pero, al no existir métodos de investigación del estado sólido, éste se consideraba poco menos que como depósito o estadio final de la purificación de una sustancia que, para utilizar nuevamente en un proceso químico, había que disolver o gasificar, con lo que la molécula disuelta o gaseosa era el centro de toda investigación. Por otra parte, con los procedimientos corrientes de la Química Inorgánica preparativa de aquella época, se puede reconocer la formación de una combinación solo en el caso de que tenga propiedades muy diferentes a las de las sustancias de partida. Como esta circunstancia no se da en los sistemas intermetálicos, carburos, etc., no se consiguieron en estos campos resultados apreciables. Finalmente, al considerar las *fuerzas* actuantes en una unión química como algo de naturaleza especial y no identificable con las restantes formas de la *energía*, se perdió la posibilidad de relacionar la composición de las combinaciones con ciertas propiedades de sus átomos, expresadas por los resultados obtenidos en el análisis espectral.

PROGRESO DURANTE EL SIGLO XX

Un salto de cuarenta años, fácilmente asequible en esta ojeada retrospectiva, nos ofrece un panorama completamente distinto. Frente al quietismo de principios de siglo nos encontramos con una Química Inorgánica que, tras haber realizado una labor insospechada, se enfrenta con una multitud de problemas.

LEWIS y KOSSEL, en 1916, han desarrollado la teoría del enlace homopolar utilizando el esquema atómico propuesto por BOHR tres años antes, esquema que al explicar de manera plenamente satisfactoria las líneas de las distintas series espectrales del hidrógeno, dirigirá la atención hacia la relación existente entre la energía de los electrones orbitales de un átomo y los espectros del átomo en cuestión.

El desarrollo del análisis de los cristales por BRAGG, después del descubrimiento por LAVE de la posibilidad de emplearlos como red de difracción adecuada para la de los rayos X, suministra el primer medio de investigar el estado sólido y de conocer experimentalmente la distribución atómica de las moléculas, en lugar de conformarse con especulaciones basadas sobre teorías de la valencia. Esto enseña, además, que no hay diferencia esencial entre las *fuerzas químicas* que ligan los átomos en "moléculas" y las *fuerzas físicas* que unen éstas para dar un cristal, cuya distinta naturaleza se venía presuponiendo. Para esto es necesario romper con muchas ideas tradicionales y llegar a confirmar que la molécula, como tal, no tiene realidad en estado sólido en la mayor parte de los casos, como se deduce del análisis por rayos X de gran número de compuestos sencillos.

Como consecuencia de esta desaparición de las diferencias que se suponía existían entre los enlaces "físicos" y "químicos", se aceptan, como tipos adicionales, el enlace metálico y el enlace por fuerzas de VAN DER WAALS, a pesar de que su explicación no se deduce sencillamente de la teoría de BOHR, como es el caso en el enlace homopolar, ni de ésta en conjugación con la de ARRHENIUS, como sucede con el enlace iónico. Solo en años más recientes el desarrollo de la mecánica cuántica ha hecho posible una explicación cualitativa (y aun cuantitativa en algunos casos) de estos dos tipos de enlace, mejorando también nuestros conocimientos sobre los enlaces homopolar e iónico.

El enlace iónico, que se presenta en las combinaciones entre elementos extremos del Sistema de Períodos, es el más sencillo de los cuatro tipos mencionados y, por ello, el mejor conocido. Procede de la atracción electrostática entre iones opuestamente cargados que tienen una gran estabilidad como consecuencia de su estructura de gas noble. Es preciso admitir la existencia de una fuerza repulsiva que, en las condiciones de equilibrio, compensa la atracción de COULOMB. Si, primeramente, no pudo darse una explicación satisfactoria de la naturaleza de esta fuerza, la pequeña compresibilidad de los cristales iónicos y la constancia de un cristal a otro, del radio iónico de los elementos deducido de análisis de los cristales, demuestra que, cualquiera que sea su naturaleza, esta fuerza varía con la distancia en forma mucho más rápida que la fuerza atractiva, lo que nos permite considerar los iones como esferas rígidas de radio constante, en primera aproximación.

El tratamiento cuantitativo del enlace iónico fué iniciado por BORN-LANDÉ, y mejorado sucesivamente por BORN-MAYER, LONDON y MAYER. En su forma más moderna, no sólo permite calcular energías de red (mediante el ciclo de BORN-HABER), compresibilidad de los cristales, frecuencias de vibración y coeficientes de dilatación térmica de las estructuras, etc., sino que explica variaciones estructurales. Por ejemplo, el por qué los halógenos de cesio, con excepción del fluoruro, cristalizan en la red del cloruro de cesio y no en la del cloruro sódico, como el resto de los halógenos alcalinos, resulta del cálculo de la estabilidad de una y otra estructura para estos casos. En edición a esto se pueden calcular las condiciones que se

presentarían en estructuras hipotéticas y deducir de los resultados la viabilidad de estas estructuras. Cálculos de la energía de red de un supuesto ClNe con la estructura del cloruro sódico nos da un valor negativo, lo que supone que tal red carece de estabilidad. Todavía estos cálculos pueden darnos idea de la naturaleza de un enlace por comparación de valores calculados, suponiendo un enlace iónico con los precedentes de datos experimentales. Así, se comprueba, por ejemplo, que en el ClI el enlace no es el correspondiente a la existencia de iones I^+ y Cl^- .

No hay en esta representación del enlace iónico la menor alusión a fuerzas dirigidas y, por ello, un ión podría, teóricamente, ejercer su acción sobre un número infinito de iones opuestamente cargados. La estructura de un cristal iónico queda, pues, determinada por consideraciones geométricas y, como acción reguladora adicional, por la necesidad de que se conserve la neutralidad eléctrica. Es por esto por lo que en un cristal de cloruro sódico existe la relación $\text{Cl}:\text{Na} = 1:1$, lo que no significa que existan enlaces Cl-Na . Efectivamente, en el cristal cada ión está rodeado por seis equidistantes opuestamente cargados, y ni siquiera estos seis enlaces son privativos de los iones, sino una característica de la estructura; al pasar a la estructura del cloruro de cesio cada uno de los iones está rodeado por ocho opuestamente cargados.

La teoría actual del enlace iónico no es capaz de explicar estructuras más complejas que han sido ya dilucidadas mediante rayos X. Por ello, en estos casos debemos limitarnos a tratamientos cualitativos en espera de mejoras posteriores que permitan su cálculo y explicación cuantitativa.

La causa del enlace homopolar, que se presenta en moléculas como Cl_2 , N_2 , NH_3 , etc., no puede ser, en modo alguno, la completa transferencia de electrones que da lugar al enlace iónico. LEWIS supuso un compartimiento de electrones, y su trabajo puede considerarse como la piedra fundamental de la moderna teoría de la valencia. Este compartimiento de electrones sugiere, en oposición al enlace iónico, que el número de enlaces posibles para un átomo es limitado y, si es n el número del grupo del Sistema de períodos a que pertenece el átomo, el número máximo de enlaces posibles es $8-n$. Además, estos enlaces tienen siempre una cierta disposición geométrica, lo que supone una diferencia ulterior con el enlace iónico.

HEITLER y LONDON intentaron un tratamiento cuantitativo que fué mejorado posteriormente por SLATER-PAULING, LENNAR-JONES y MULLIKEN, entre otros, que consiguieron explicar satisfactoriamente la distribución espacial de los enlaces (obstáculo que LEWIS no pudo superar) en función de las orbitales que intervienen en la formación del enlace. La forma angular de la molécula de agua, la piramidal del amoníaco, la tetraédrica de los compuestos del carbono y la octaédrica de ciertos complejos de WERNER, entre otras disposiciones geométricas posibles, son consecuencia del estado cuántico de los átomos. La posibilidad de resonancia entre distintas estructuras homopolares, y aun entre homopolares e iónicas, justifican la existencia de transiciones entre los tipos puros de enlace en muchos compuestos. La discusión de las propiedades magnéticas de compuestos homopolares

ha mostrado la posibilidad de deducir estructuras de medidas de este tipo, toda vez que el momento magnético de las moléculas depende casi exclusivamente del número de electrones no emparejados, y éste es consecuencia del tipo de orbitales puestas en juego.

Toda esta contribución teórica permite explicar que en el diamante, por ejemplo, se presente cada átomo de carbono unido tetraédricamente a otros cuatro, dando lugar a una estructura abierta en lugar del empaquetamiento compacto observado en los metales, y que tampoco aquí la molécula tenga significación estando determinado su tamaño por el del cristal que consideremos.

En cuanto al tratamiento cuantitativo del enlace homopolar, los resultados son aún más incompletos que en el enlace iónico por las dificultades matemáticas que se presentan ya al considerar estructuras muy sencillas.

La presentación del enlace metálico por DRUDE, como un armazón de iones positivos sumergido en un modo de gas constituido por electrones libres, permite explicar la estabilidad de las estructuras por la atracción entre ambos conjuntos opuestamente cargados, y la alta conductividad térmica y eléctrica por la movilidad inherente a los electrones libres.

Esto no permite explicar otras propiedades ni las características estructurales de los metales, y a mejorar esta situación tienden los trabajos de SOMMERFELD y los más recientes de BLOCH, con las ampliaciones de MOTT para los metales de transición que asignan a los electrones libres energías que quedan en una serie de zonas discretas (zonas de BRILLOUIN) separadas por regiones de energía prohibida. Las reglas empíricas de HUME-ROTHERY que postulan para un número de fases intermetálicas la relación de electrones de valencia a número de átomos como determinativa del tipo de estructura, encuentran su explicación con esta teoría según el número de electrones que pueden acumularse en dichas bandas, sin que tenga lugar solapamiento con zonas de energía más alta, en relación al número de átomos de la célula unidad.

Tampoco en el enlace metálico, así considerado, encontramos limitaciones espaciales o numéricas. Los enlaces de un átomo deben considerarse espacialmente distribuidos y actuando sobre el número total de átomos vecinos que puedan ser admitidos por consideraciones geométricas. Según esto, el enlace metálico recuerda al iónico por dar lugar a estructuras de elevada coordinación, pero difiere de él en que, al no existir la limitación de que se conserve la neutralidad eléctrica, encontramos de preferencia los tipos de empaquetamiento más compacto, lo que da a las estructuras intermetálicas su especial flexibilidad de composición en franco desacuerdo con las leyes de las proporciones constantes y múltiples.

La existencia de débiles interacciones entre moléculas saturadas fué propuesta por VAN DER WAALS (1873) para explicar el comportamiento de los gases reales, sin entrar a describir la naturaleza de las fuerzas actuantes ni su procedencia. DEBEY (1920) dió una explicación cualitativa al suponer una polarización de cada una de las partículas discretas por el campo

de sus vecinas. Sin embargo, los átomos de los gases nobles son esféricos y no hay posibilidad de admitir la existencia de dipolos permanentes ni inducidos, y aunque en las moléculas como N_2 , O_2 , H_2 , etc., la mecánica cuántica nos lleva a admitir la existencia de cuadrípolos, las fuerzas deducidas son sólo 1/100 de las observadas experimentalmente.

LONDON explica las fuerzas de atracción, para los átomos de los gases nobles o las moléculas de gases como los mencionados, suponiendo que en el punto cero existen diferentes configuraciones estables para los átomos y electrones, y que el paso continuo de una a otra da lugar a rápidas modificaciones de estructuras dipolares que actúan sobre las moléculas vecinas. Este movimiento en el punto cero lleva consigo un campo eléctrico alternativo sincronizado (pues los dipolos inducidos están en fase) sin que haya lugar a radiación de energía. Esto explica las fuerzas atractivas, pero deben existir fuerzas repulsivas que lleven a un equilibrio capaz de conferir a las partículas ligadas su tamaño característico. Estas fuerzas repulsivas se deducen del hecho de que al interpenetrarse las capas electrónicas debe guardarse el principio de PAULI (dos electrones no pueden estar en el mismo elemento de volumen si no tienen velocidades suficientemente diferentes) y para ello aumentar la velocidad de los electrones, lo que supone un consumo de energía y, como consecuencia, una repulsión.

Estructuralmente el enlace de VAN DER WAALS presenta un parecido formal con el metálico por no estar espacialmente dirigido y ser teóricamente admisible la posibilidad de que un átomo esté unido a un número infinito de vecinos. Consecuencia de este parecido son los empaquetamientos compactos encontrados en las estructuras de los gases nobles. En moléculas diatómicas el tipo de empaquetamiento depende exclusivamente de la forma de la molécula.

Los cálculos teóricos no necesitan, en este tipo de enlace, ningún artificio como el ciclo de BORN-HABER en los compuestos iónicos, pues las energías de red están representadas, sencillamente, por los calores de sublimación. Se obtienen, cuando menos, valores del mismo orden de magnitud que los encontrados experimentalmente, aunque no exentos de objeciones teóricas, toda vez que en su cálculo se prescinde del término que expresa las fuerzas repulsivas que no pueden considerarse de antemano como despreciables. Sea como quiera, los pequeños valores obtenidos dan una clara idea de la debilidad de este enlace.

La sucinta exposición que acabamos de hacer del enlace químico es, sin embargo, suficiente para comprobar que tanto las leyes de las proporciones constantes y múltiples como los rígidos conceptos de valencia y de molécula han perdido su aplicabilidad en gran número de casos, y cuando se conserva su vigencia es como consecuencia de otros factores cuya interdependencia viene a ser la causa inmediata de tal resultado.

Todavía los tipos de enlace mencionados son principalmente abstracciones teóricas que se presentan en casos muy especiales. Lo más frecuente es encontrar transiciones entre tales tipos, y el estudio de estas transiciones, por acumulación de datos sobre serie de compuestos, constituye una

materia del mayor interés, toda vez que persigue el conocimiento *real* del enlace químico conducente quizá al perfeccionamiento de los métodos de cálculo hoy todavía necesitados de correcciones empíricas no siempre justificables y sólo admisibles en cuanto llevan a conciliar los resultados teóricos y experimentales. Que el interés de la cuestión justifica las muchas aportaciones, que han hecho de este tema uno de los más discutidos en los últimos años, es evidente. Pero en la mayoría de los casos se trata apenas de especulaciones, y sólo en casos muy concretos se han logrado hasta ahora conocimientos suficientes para expresar regularidades y, aun en estos casos, se requiere aún mucho trabajo experimental. Una de estas regularidades, que marca una transición de las combinaciones salinas a las fases intermetálicas típicas, ha sido puesta de manifiesto por ZINTL por el estudio de la serie de compuestos formados por iones metálicos con estructura de gas noble (Mg o Li) con una serie horizontal del Sistema de Periodos (I, Te, Sb, Sn, etc.), encontrando que hasta el grupo cuarto se forman combinaciones salinas con iones I^- , Te^{2-} , Sb^{3-} , Sn^{4-} , mientras a partir del tercer grupo se tienen fases intermetálicas típicas. Pero, además, como se deduce de medidas de conductividad y de transporte, las combinaciones $SnMg_2$ o Sb_2Mg_3 no son combinaciones iónicas puras, y representan también estados intermedios, aunque no tan marcados como el límite existente entre los grupos tercero y cuarto. Otra transición bien estudiada es la que tiene lugar en los compuestos formados por el Ni con una serie horizontal de elementos. Se presentan transiciones de la estructura del $AsNi$ a fases intermetálicas del tipo del latón, pero, a diferencia del marcado límite de ZINTL en el caso anterior, tenemos aquí una transición suave como consecuencia de la variación lenta de los dos tipos de uniones operantes: heteropolar entre aniones y cationes, y atómica entre los cationes. Por último, el estudio de los compuestos formados por los elementos de un grupo del Sistema de Periodos entre sí o por los de dos grupos vecinos, permite comprobar que las uniones atómicas que conducen a combinaciones de valencia entre los elementos más ligeros van perdiendo su estabilidad conforme se acentúa el carácter metálico de los elementos, para dar paso, finalmente, a fases intermetálicas. El número de combinaciones, en sentido estricto, va decreciendo en el orden de los pares de grupos VI y VII, V y VI, etc., hasta el par III y IV del que no se conoce ninguna combinación, para, de nuevo, aumentar ligeramente en el par II y III y llegar a ser numerosas en I y II.

Un tipo de transición esencialmente distinto es el que tiene lugar en algunos sistemas (Mg-Tl) que presentan fases intermedias caracterizadas por una red análoga a la de uno de los compuestos, con una variación de la relación axial c/a , de tal modo, que coexisten simultáneamente varias estructuras casi análogas. Tenemos aquí una transición en fase heterogénea que está relacionada con el hecho de que el gas electrónico no se reparte uniformemente en el cristal, sino que posee una cierta "estructura" y está comprimido en unas direcciones más fuertemente que en otras, como po-

dría suponerse en un paso intermedio para la formación de una unión atómica. Esto se pone de manifiesto, además de por la transición heterogénea mencionada, por diferencias relativamente grandes de las distancias interatómicas, por valores de la dilatación térmica fuertemente dependientes de la dirección, por anisotropía diamagnética, etc. La existencia de tales fenómenos supone una clase especial de interacción cuyo estudio, de la mayor importancia, promete resultados aclaratorios sobre la arquitectura del gas electrónico en los metales.

De la determinación de estructuras cristalinas, principalmente mediante rayos X, ha sido posible asignar radios a los iones y, tras la acumulación del material necesario, abordar el tratamiento teórico de las estructuras de cuerpos cristalizados sobre la base de las tablas de radios iónicos dadas por GOLDSCHMIDT, ZACHARIASEN y, más tarde, por PAULING, y utilizando con buen éxito el postulado de aditividad de los radios, llegándose a la conclusión de que las relaciones de radios son las que determinan la estabilidad de las estructuras, pudiéndose prever, en muchos casos, conocido el valor de la relación de radios, la estructura que adoptará al cristalizar un determinado compuesto. La relación entre estructura cristalina y propiedades químicas es objeto de estudio por parte de la Cristalquímica, cuyo objetivo, aún lejano, es llegar a predecir las propiedades físicas y químicas a partir de las estructuras cristalinas. Esta rama de la Química ha logrado ya importantes conquistas, como la explicación del frecuente fenómeno conocido por reemplazamiento o sustitución isomorfa, que está determinado por la analogía de los radios iónicos de los elementos que se sustituyen con el requerimiento adicional de que se conserve la neutralidad eléctrica de la estructura total.

Pero también el concepto Isomorfismo ha sido ampliamente discutido en los últimos cien años. Realmente, MITSCHERLICH dijo solamente: "Hay cuerpos de composición química diferente que presentan formas cristalinas iguales o muy semejantes", y los resultados de muy amplias investigaciones posteriores se han englobado en la misma palabra que se aplica a cuestiones que difieren en puntos importantes. Dejando a un lado los sucesivos puntos de vista, diremos que actualmente se reconoce la no existencia de Isomorfismo en sentido estricto, que debe estimarse como superconcepto al que se llega por aproximación. Para el Isomorfismo en sentido más amplio hay diferentes criterios, y de entre ellos se eligen como capaces de comprender en la mejor forma los resultados cristalquímicos actuales, analogía cristal geométrica y miscibilidad. La analogía cristal geométrica se designa como Tipia. Independientemente del concepto de Tipia, pero coordinado a él en cierta manera, se consideran las relaciones de miscibilidad en aquellos casos en que el componente huésped de la red está más disperso que lo que corresponde a una distribución estadística. El concepto Tipia debe unirse al de Miscibilidad, y no limitar el último al caso de ser completa, por lo que debe añadirse aún alguna palabra como buena, parcial, mala, etc., siendo asimismo deseables los datos de temperatura y presión.

Además del principio, ya citado, de aditividad de los radios, se ha aportado mucho trabajo para fundar una química espacial resucitando el viejo principio de KOPP de aditividad de los volúmenes, llegándose a demostrar que los volúmenes moleculares de muchas combinaciones se pueden calcular con buena aproximación por adición de "incrementos de volumen" que no son constantes para cada elemento, como KOPP suponía, sino que dependen de la carga y enlaces del átomo en el caso particular considerado.

Hemos mencionado hasta ahora solo unos pocos de los hechos que han provocado una renovación tan profunda de los conceptos científicos. En adición a la introducción por BOHR de su modelo atómico, del estudio de los cristales por rayos X, de la investigación de los estados de energía de los átomos por medio de sus espectros y del desarrollo de la mecánica cuántica, diremos, y con esto englobamos lo anterior, que ha sido la aplicación de numerosos métodos físicos, de cuya potencialidad puede juzgarse por los resultados, la que ha hecho posible esta multiplicación de puntos de vista inéditos en Química Inorgánica.

En cuanto la materia y la energía se influyen mutuamente tenemos un vasto campo de procedimientos que abarca difracción de rayos X, difracción de electrones, espectros Raman, infrarrojo y espectros moleculares, espectros de emisión incluyendo espectros de rayos X, espectros de absorción, etc. Entre las propiedades magnéticas podemos señalar estudios del paramagnetismo normal, ferro y antiferromagnetismo y anisotropía diamagnética. Entre las eléctricas, la conductividad con sus posibles manifestaciones supra y semiconductividad, constantes dieléctricas y polarizabilidad. Propiedades ópticas, entre ellas índices de refracción, absorción y emisión de la luz y efecto fotoeléctrico. Propiedades térmicas, como puntos de fusión, ebullición y transformación, datos críticos, calores específicos, valores de entropía, densidad de vapor, dilatación térmica, conductividad calorífica, calores de formación, fuerza termoelectromotriz y, en fin, propiedades electroquímicas como conductividad, transporte, fuerza electromotriz de elementos galvánicos, etc.

Estimulado por el apoyo que supone la disponibilidad de este conjunto de métodos de investigación, el químico inorgánico, además de adquirir estas técnicas físicas, ha ampliado su campo de acción consiguiendo penetrar terrenos que, como aquellos en que necesariamente se ha de operar en condiciones extremas (muy altas o muy bajas temperaturas, elevadas presiones, o cantidades de sustancia muy pequeñas, etc.), habían permanecido inexplorados. Queremos destacar la posibilidad de manipular completamente fuera del contacto del aire, humedad o cualquier otra materia que no sea vidrio o mercurio, una gran cantidad de sustancias volátiles (entendiendo por tales las que tienen una tensión de vapor superior a 1 mm. de Hg a temperatura ambiente) que debemos principalmente a STOCK y que implica la penetración en el amplio campo de compuestos inestables frente al oxígeno y la humedad.

Perfeccionamientos no tan notorios como los citados, pero que abarcan la totalidad de los procesos químicos, han dado como resultado una consi-

derable ampliación del número de compuestos inorgánicos conocidos, y es de notar que entre las nuevas combinaciones existen muchas que plantean problemas teóricos en relación con sus enlaces que, todavía no resueltos, son motivo de investigaciones que llevarán seguramente a perfeccionamientos en la teoría del enlace químico.

QUÍMICA INORGÁNICA ACTUAL

Lo que antecede es un resumen de los avances de la Inorgánica en los cuarenta primeros años de este siglo. Desde esta fecha hasta hoy discurre lo que con toda propiedad podemos llamar Química Inorgánica actual.

Los actuales campos de acción de la Química Inorgánica son tan amplios como numerosos. Junto a un tipo de investigaciones, que podíamos llamar de carácter especial, y que abarca la preparación y estudio de numerosísimos compuestos, generalmente con una cierta sistemática y tendiendo a buscar relaciones que permitan encuadrarlos en marcos generales capaces de suministrar explicaciones sobre las propiedades de series de compuestos, como escalones previos para todavía más amplias generalizaciones, encontramos estudios de cuestiones generales, como determinaciones de estructuras por utilización de uno o varios de los métodos físicos mencionados, investigaciones sobre equilibrios en gases, soluciones y fundidos salinos y metálicos, trabajos sobre estado activo y reacciones entre sólidos, intentos de relacionar la constitución química con la actividad catalítica tanto en compuestos metálicos como no metálicos, estudios sobre disoluciones y estado molecular de los solutos, etc.

Obviamente, no es posible ni siquiera la simple enumeración de las distintas cuestiones que constituyen hoy otros tantos problemas inorgánicos, y a la elección de unos cuantos ejemplos no se puede dar más alcance que el de mostrar algo de esta pluralidad de puntos de vista, métodos y fines que constituyen la característica más acusada de la Química Inorgánica. Solo este objetivo es lo que pretendemos conseguir al relatar algunos avances conseguidos en los últimos años en la química de los elementos, de algunas combinaciones no metálicas y metálicas, en la química de las disoluciones y en la elaboración y puesta a punto de nuevos métodos físicos capaces de resolver interesantes problemas que caen fuera del alcance de los métodos existentes anteriormente.

Los avances logrados en la química de los elementos abarcan desde el llenado de los huecos que quedaban en el Sistema de Periodos y su ampliación, hasta alcanzar actualmente un número de 100 elementos, a la preparación de un gran número de isótopos radiactivos artificiales (que, en unión a los naturalmente existentes, se aproximan al millar), pasando por determinaciones cada vez más exactas de los pesos atómicos, investigaciones sobre mejores métodos de preparación y separación de elementos

y, en fin, mejoras en la producción de metales técnicamente importantes en estado de especial pureza.

Los nuevos elementos, a los que corresponden los números de orden 43, 61, 85, 87 y del 93 al 100 y cuyos nombres son Tecnecio, Promecio, Astat, Francio, Neptunio, Plutonio, Americio, Curio, Berkelio, Californio (para el 99 no se ha propuesto aún ningún nombre) y Centurio, han sido preparados mediante reacciones nucleares, con excepción del Francio, que es un producto de desintegración de la serie del Actinio. Los elementos transuránicos aportan algunos nuevos hechos, y plantean, asimismo, nuevos problemas. Entre los primeros se encuentra la observación de que el Neptunio es el punto de partida de una serie de desintegración que amplía las tres series naturales conocidas. Pero, además, ya desde el número 93 se pone de manifiesto un apartamiento de propiedades respecto de los elementos del mismo grupo del Sistema de Periodos, que justifica la suposición de que nos encontramos con una serie de elementos de propiedades análogas a los lantánidos, por lo que se les ha llamado actínidos, y que debe proceder de la puesta en juego de orbitales 5f, sin que del estudio de los espectros pueda obtenerse una prueba segura por la dificultad de decidir entre orbitales de enlace que, por tener energías muy próximas, apenas provocan variación en el estado cuántico. Aunque se admita la utilización de tales orbitales queda pendiente la cuestión del lugar donde comienzan a emplearse, ya que no hay razón de suficiente peso para admitir, sin más consideraciones, que tenga lugar en el torio.

Las principales razones invocadas para proclamar la existencia de una segunda serie análoga a los lantánidos son las siguientes:

El comportamiento análogo de los actínidos cuando están en el mismo estado de valencia, el parecido de los espectros de estos elementos y los de los lantánidos, la falta de identidad de propiedades con los elementos del período superior del Sistema de Periodos, el paramagnetismo de los iones análogo al observado en los lantánidos, la disminución del radio iónico con número atómico creciente que supone una contracción de los actínidos análoga también a la de los lantánidos, etc.

En adición a esta ampliación del número de elementos, se ha logrado la producción de casi 700 isótopos de estos 100 elementos por procedimientos artificiales como el bombardeo de toda clase de blancos con partículas nucleares y fotones de energía variable y, principalmente, con la pila de uranio que es la principal fuente productora, tanto por el número de isótopos producidos como por el rendimiento que se obtiene especialmente para isótopos cuyo índice de masa está próximo a 90 y 140. Si bien para la separación de especies radiactivas de las sustancias irradiadas se aplican reacciones conocidas, el modo de utilizarlas es tan diferente de los métodos analíticos comunes, que se habla de una rama especial de la Química —la Radioquímica— cuyo desarrollo tiene su fundamento en el hecho de que la relación de cantidad del elemento a separar respecto de la totalidad del material de partida es mucho más pequeña que la que puede encontrarse para cualquier otro trabajo químico y en que, ulteriormente, el tiempo de

vida media es, a veces, inferior al necesario para la realización de las operaciones analíticas corrientes. Por ello se prescinde frecuentemente de separaciones absolutas, pues, desde el punto de vista radioquímico, una impureza tiene poco interés supuesto que no sea radiactiva. Esto favorece la resolución del problema al poder utilizar para el aislamiento del material radiactivo la adsorción por substancias químicamente análogas y radioquímicamente indiferentes (portadores).

El problema más complicado que se puede presentar es la separación de un isótopo de la mezcla que contenga todos, y una aproximación a este problema se encuentra en la separación de un isótopo del material de la pila de uranio, problema que ha sido resuelto por OTTO HAHN y colaboradores que, en definitiva, han logrado los procedimientos para conseguir la separación de grupos, mezclas sencillas, y aun un isótopo cualesquiera de todos los demás mediante técnicas que requieren a lo más 15-20 minutos, tiempo que puede disminuirse para algunos elementos pertenecientes a los alcalinotérreos, gases nobles, halógenos, etc., dependiendo grandemente de la destreza personal del operador y, aún más, de la disponibilidad del personal auxiliar eficaz.

Cuando las cantidades de material a separar son imponderables, tienen importancia los métodos de separación por medio de portadores, la separación electroquímica sobre láminas de metal más noble, y la separación haciendo uso de diferencias extremas de solubilidad.

Recientemente se centra la atención en la separación de elementos activos sin portadores, para cuyo objeto el análisis cromatográfico, que juega ya un gran papel, tiene aquí un amplio campo de desarrollo.

Aparte del interés intrínseco que tiene la solución de todo problema científico, los isótopos radiactivos requieren la atención de numerosos investigadores por las posibilidades que su aplicación presenta en campos de investigación clásicos y modernos. Dejando aparte las interesantes aplicaciones en investigación biológica, mencionaremos su utilidad en la diferenciación de los distintos procesos químicos que pueden conducir a un final dado; cuestiones litigiosas desde tiempo atrás han sido resueltas ahora por empleo de material marcado con un isótopo radiactivo apropiado. Pero es en el campo de la química de las superficies, apenas asequible por otros procedimientos, donde su aplicación se presume como del mayor interés. Hasta la fecha se han realizado estudios sobre determinación de superficies específicas, sobre condiciones necesarias para la formación de depósitos monomoleculares, comprobación de la ecuación de FREUNDLICH en casos especiales, valoración de lugares defectuosos y su distribución en superficies metálicas como paso previo para determinaciones de su papel en la reactividad del material, etc. Junto a esto no son de menos valor algunas aplicaciones analíticas especiales.

Un tema antiguo, y siempre de actualidad científica, constituye la determinación de pesos atómicos de los elementos. Desde el año 1943 se han corregido los valores del 20 % de los elementos, siendo notables las modificaciones en los casos del Cu, Yt y Ru. Para estas determinaciones entran

en competencia métodos físicos y químicos, como la espectrografía de masas y las determinaciones analíticas gravimétricas realizadas sobre muestras de especial pureza y con empleo de métodos escrupulosamente observados y técnicas experimentales muy estrictas que incluyen las mayores precauciones. Realmente, el método de espectrografía de masas tiene una precisión mucho mayor, pero no puede obtenerse el máximo rendimiento porque no existe todavía un buen método directo de relacionar los ennegrecimientos producidos en las placas fotográficas con la intensidad de la corriente de iones, pues la función que liga estas dos variables depende de otras difícilmente controlables y, desde luego, se modifica de una placa a otra. Al emplear métodos indirectos (comparación con sustancias patrones, etc.) se facilita el trabajo y se pierde precisión que alcanza un orden análogo al que dan los métodos químicos.

Hemos de citar todavía las mejoras fundamentales conseguidas en la separación de elementos. Estos trabajos abarcan zonas de investigación muy amplias, pues el número de mezclas posibles es muy elevado y varía con ello la aplicabilidad de uno u otro procedimiento. Por ello nos limitaremos a reseñar brevemente los fundamentos de los métodos empleados.

La separación por medio de ClH se funda en el hecho de que mientras la solubilidad de la mayoría de los cloruros metálicos en agua a 0° varía en el intervalo de una potencia de 10, la variación de la solubilidad en ClH concentrado abarca un intervalo de cuatro potencias de 10. Posteriores modificaciones del método comprenden la disolución de sales en agua y precipitación con una mezcla de agua y éter saturada de ClH. Para las elevadas concentraciones de ClH empleadas, agua y éter son perfectamente miscibles.

La repartición entre dos disolventes no miscibles suministra otro método cuya aplicación a las tierras raras ha dado excelentes resultados. El método se practica agitando disoluciones acuosas de varias sales de los lantánidos que llevan como adición la sal amónica del anión, con éter. El rendimiento de una agitación es equivalente al de una cristalización en el método de cristalización fraccionada. Las ventajas en este caso proceden de la rapidez y comodidad mucho mayores de este procedimiento.

La separación por volatilización es un proceso de gran interés en el enriquecimiento de minerales comunes. Su aplicación ha llegado a un gran desarrollo en los últimos años con la resolución del problema más difícil que se puede plantear: la separación de los componentes de un silicato de composición compleja, que se consigue por cloración completa del mineral mezclado con carbón y condensación fraccionada de la mezcla de cloruros volátiles obtenidos.

Las separaciones electrolíticas han adquirido una importancia industrial extraordinaria por su aplicación a la refinación de los metales cobre y cinc por electrólisis de sus sales con cátodo de mercurio y posterior descomposición de la amalgama obtenida. Se ha logrado preparar en escala técnica cobre de 99,998 % y cinc de 99,999 % de pureza. Como consecuencia adicional se logra la separación cuantitativa de los metales acompa-

ñantes, en especial Cd y Tl. Como repercusión de estos resultados ha comenzado un estudio de las propiedades de estos metales de alto grado de pureza, encontrándose variaciones notables en las propiedades magnéticas y eléctricas, y un aumento considerable en la resistencia al ataque por ácidos, en relación a los datos procedentes de muestras más impuras. Esto supone el comienzo del desarrollo de una Química del estado metálico en estos grados de pureza que, por ampliación del campo de aplicación de las amalgamas, puede profetizarse que alcanzará un gran volumen en los próximos años.

COMBINACIONES DE LOS NO METALES

Las investigaciones que queremos destacar en este terreno son de dos tipos principales:

Estudios sobre compuestos que podíamos denominar como idos o preparación de combinaciones largamente buscadas, como consecuencia de la aplicación de métodos mejorados.

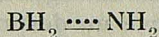
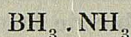
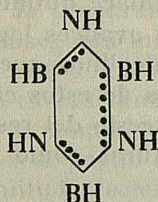
En segundo lugar investigaciones que se proyectan hacia nuevos campos.

Pertenecen, por ejemplo, al primer grupo los avances logrados en la preparación industrial de las combinaciones interhalogenadas fluoradas, que han determinado un gran número de trabajos sobre su aplicabilidad en la síntesis de numerosos nuevos compuestos debido a su gran capacidad de reacción. Que se haya logrado lo anterior es una consecuencia de los progresos realizados durante la última guerra en la preparación de flúor. Hoy se puede disponer con facilidad de este elemento y, como corolario, su química está siendo paulatinamente completada. Entre las combinaciones de azufre cabe destacar la obtención, según condiciones muy precisas, de los polisulfuros de hidrógeno. El procedimiento empleado es el de la destilación molecular con película descendente, y con él se ha dispuesto por primera vez de estos productos en estado de pureza apropiada para abordar determinaciones de estructura. Mediante estudio del espectro Raman se han podido determinar en todos estos compuestos estructuras catenarias con uniones por valencias principales.

Por estudios a la temperatura del aire líquido se ha conseguido la preparación de combinaciones inestables buscadas desde hace largo tiempo sin resultado positivo. A este grupo pertenecen SCNH , NCl_3 , $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, etcétera. Así se ha conseguido preparar soluciones en disolventes no acuosos del tan discutido NO_4H . Las soluciones de concentración hasta 70 % son prácticamente estables a temperatura ambiente, pero no se ha podido todavía aislar dicho ácido peroxinitrico.

En las investigaciones en nuevos campos destacan los resultados obtenidos en el campo de los hidruros volátiles por aplicación de la técnica de alto vacío. De los puntos más interesantes dentro de la importancia general de este tema, es la prosecución de los trabajos iniciados anteriormente por Stock sobre el borazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ con la preparación de un gran número

de combinaciones que pueden agruparse en cuatro tipos: derivados de los compuestos



designados como benceno, etano, etileno y acetileno inorgánicos.

Hasta la fecha se han estudiado más de 150 combinaciones distintas de estos cuatro tipos y, en todos los casos, la comparación de sus propiedades con las de los compuestos orgánicos correspondientes revela una identidad de comportamiento químico en concordancia con la constitución, toda vez que las combinaciones inorgánicas pueden deducirse de las orgánicas reemplazando dos átomos de carbono contiguos por el par Boro-Nitrógeno, que aporta el mismo número de electrones de enlace que los dos C.

La identidad de propiedades se pone de manifiesto por la proximidad de los valores de algunas constantes físicas del benzol y del borazol, que damos en la siguiente tabla.

CONSTANTES	BENZOL	BORAZOL
Peso molecular	78	80
F. ebullición	353° K	328° K
P. fusión	279° K	215° K
T ^a crítica	561° K	525° K
T ^a ebullición reducida	0,63	0,63
Densidad del líquido en el P. E. (grs/cm ³)	0,81	0,81
Calor de evaporación en el P. E. (k/cal)	7,4	7,0
Volumen molecular en el P. E. (cm ³)	96	100
Tensión superficial en el P. E. (dinas. cm ⁻¹)	31,0	31,1
Paracoro	206	203
Constante de Trouton	21,1	21,4
Constante de Eötvös	2,2	2,0
Distancias C-C y B-N, respec. (Å)	1,42	1,44

Digamos aún que en el borazol se ha logrado ya la preparación de derivados trimetilados, tanto en los átomos de B como en los de N (trimetilborazoles simétricos o "mesitilenos inorgánicos"), y el exametilado ("melitol inorgánico") y que en la actualidad las investigaciones se orientan hacia la introducción de nuevos sustituyentes en dichas cadenas laterales, lo que puede llevar, de conseguirse, a la penetración en un terreno de extraordinario interés y posibilidades.

COMBINACIONES METALICAS

Queremos presentar aquí también los resultados obtenidos sobre algunos compuestos correspondientes a elementos cuyo estudio es clásico, y

mostrar, posteriormente, cómo la aplicación de nuevos métodos ha ampliado nuestros puntos de vista sobre series de compuestos determinando su integración en el marco general de la teoría del enlace químico.

Como ejemplo del primer tipo consideraremos los avances logrados en la investigación de los calcogenuros de los metales alcalinos que, además de completar una parte no despreciable de la química de estos elementos, ponen nuevamente de manifiesto el apartamiento del cesio del resto de los metales de este grupo desde el punto de vista estructural, como ya se conocía por el estudio de los halogenuros.

Por lo que se refiere a los óxidos normales, se admitía que todos ellos cristalizaban con la red de la antifluorita. Determinaciones más cuidadosas y precisas han llevado a la comprobación de que el Cs_2O cristaliza con la estructura del anticloruro de cadmio, es decir, una red en capas.

Sobre la constitución de los peróxidos no existe ninguna duda. Son derivados del agua oxigenada, como se deduce de todas sus reacciones.

Los productos finales de la oxidación de los metales alcalinos son los compuestos KO_2 , RbO_2 y CsO_2 , que se formularon anteriormente con fórmulas dobles. Medidas del paramagnetismo han permitido asignarles la fórmula correcta, y determinaciones de rayos X dan como resultado que estos compuestos cristalizan con la estructura del C_2Ca , es decir, una estructura de ClNa deformada por el tamaño de los aniones, con lo que resulta un prisma tetragonal.

Sobre los compuestos M_2O_3 , de cuya existencia se dudaba, tenemos ahora certidumbre, ya que las medidas magnéticas son concordantes con la presencia de iones O_2^- que conducen a fórmulas $\text{M}_4\text{O}_{12}^{2-}(\text{O}_2^-)_2$, o sea fórmulas dobles $(\text{M})_4(\text{O}_2)_3$, y las determinaciones de estructuras por rayos X fija para estos compuestos la estructura del antifosfuro de torio (P_4Th_3) una red cúbica en la que cada torio está rodeado por 8P a igual distancia. De paso, esta estructura es uno de los nuevos tipos determinados en los últimos años.

La investigación de los sulfuros y seleniuros ácidos de los metales alcalinos (los últimos compuestos han sido preparados por primera vez recientemente) vuelve a señalar un distinto comportamiento del cesio. Para los compuestos de Na, K y Rb existe una forma cristalina romboédrica, a baja temperatura, que es una estructura de ClNa deformada y una estructura de ClNa a alta temperatura. Los compuestos de Cs cristalizan con la estructura del ClCs tanto a alta como a baja temperatura.

Todavía del estudio del sistema Cs-O se deduce la formación de las fases Cs_4O y Cs_7O y, en resumen, se intenta explicar las anomalías en la conducta del Cs por la fuerte polarizabilidad que debe ser inherente a un catión tan voluminoso de pequeño campo electrostático.

Los derivados metálicos del CO y del NO han sido objeto de muy numerosos y profundos estudios justificados por su especial naturaleza y por el interés que presentan tales combinaciones en relación a la teoría del enlace químico.

Ciñéndonos exclusivamente al caso de los carbonilos, con objeto de reducir a proporciones manejables un campo de tan gran amplitud, debemos destacar la preparación de los carbonilos de los metales del platino y de renio, conseguida mediante el empleo de nuevas técnicas de trabajo. Mientras los métodos clásicos de preparación de carbonilos metálicos se reducían casi exclusivamente a la síntesis directa partiendo del metal finamente dividido y monóxido de carbono, ha llegado a ser posible la formación de carbonilos a partir de combinaciones del metal correspondiente, cada vez con amplitud creciente, merced a la introducción de dos nuevos métodos: la síntesis con CO a alta presión por vía seca y la acción de CO a presión ordinaria sobre sistemas con fase líquida. Realmente, el interés preparativo debe limitarse al primero de estos métodos, pero el segundo nos da valiosas informaciones sobre la naturaleza química de estas combinaciones, pues se obtienen con su aplicación productos intermedios estables cuya posterior evolución y reacciones iluminan, de modo antes desconocido, su carácter y parentesco con otras combinaciones afines como los carbonilhalogenuros y carbonilhidruros.

Todo esto ha permitido llegar a conocer que los carbonilos sencillos puedan ser incluidos en un esquema general, si aceptamos que el CO se une directamente al átomo metálico aportando los dos electrones necesarios para la formación de un enlace simple covalente. Con ello el número atómico efectivo del metal llega a ser el correspondiente al gas noble siguiente en el Sistema de Períodos. Esto explica, además, el hecho de que no se conozcan carbonilos simples de los metales con número atómico impar, para los cuales es imposible alcanzar tal configuración. En cambio, en estos metales se observa la formación de nitrosil carbonilos y carbonilhidruros, y como los grupos NO y COH contienen un electrón de valencia en exceso sobre el grupo CO, se acepta que cada uno de estos grupos contribuye con tres electrones a la formación del enlace. Admitido esto, el número atómico efectivo llega a ser el del gas noble siguiente, y se explica satisfactoriamente la constitución de todas las series de compuestos.

AVANCES EN LA QUIMICA DE LAS DISOLUCIONES

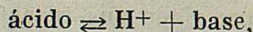
Junto al conocimiento del estado de los cuerpos es un tema del mayor interés conocer las leyes que rigen sus transformaciones. Estas transformaciones han sido estudiadas, hasta hace relativamente pocos años, sólo en soluciones acuosas, y aunque la química de estas disoluciones sigue y seguirá siendo de importancia capital (aún no está satisfactoriamente resuelto el porqué de la solubilidad o insolubilidad de las combinaciones químicas y sus relaciones con la constitución y otras propiedades), la investigación, en tiempos muy recientes, del comportamiento de las combinaciones químicas en otros disolventes, ha permitido sistematizar nuestros conocimientos sobre el estado disuelto aportando muchos nuevos hechos de aplicación directa a la química preparativa, aclarando gran parte del mecanismo de las interacciones solutodisolvente.

Ciertamente, muchas reacciones en NH_3 , FH y SO_2 fueron ya estudiadas desde principios de siglo, pero solo últimamente, con el estudio de otros disolventes, como SH_2 , CNH , NO_3H , SO_4H_2 , $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, I_2 fundido y BCl_3 y Br_2Hg fundido (estos dos últimos todavía no concluidos) ha sido posible reconocer que estos disolventes presentan una gran analogía con el agua que procede de que son comunes a todos, los siguientes hechos: Una débil conductividad del disolvente puro provocada por su propia disociación. Poder disolvente más o menos marcado sobre sustancias inorgánicas y orgánicas que, en muchos casos, se disocian electrolíticamente. Formación de solvatos por adición de moléculas del disolvente sobre las moléculas o iones disueltos. La posibilidad de clasificar los cuerpos disueltos en "ácidos", "bases" y "sales" y, consecuentemente, la existencia de "reacciones de neutralización". Finalmente, la existencia de fenómenos de solvólisis y anfoterismo, y la transformación de electrólitos potenciales en verdaderos, previa reacción con el disolvente.

La pequeña disociación del disolvente (los hidrogenados separan un protón y un resto negativo, los restantes se escinden en dos partes distintamente cargadas y la negativa se solvata con una molécula del disolvente neutro) fija cuáles son los solutos que actúan como ácidos y como bases en los diferentes sistemas: ácidos son los que se disocian liberando el ión positivo del disolvente, y bases los que liberan el negativo y, según esto, se tienen reacciones de neutralización siempre que tales ácidos y bases reaccionan entre sí liberando moléculas del disolvente. Las sales que sufren reacciones solvolíticas con el disolvente liberan ácidos y bases. Los fenómenos de anfoterismo tienen lugar cuando las sales se comportan frente a los ácidos fuertes como bases débiles, y frente a bases fuertes como ácidos. Finalmente, la transformación de electrólitos potenciales en verdaderos tiene lugar cuando sustancias disueltas que, por su constitución, no son disociables, son capaces de transformarse en sustancias disociables previa reacción con el disolvente, como es el caso del SO_3 y NH_3 en el agua.

De las consecuencias que se deducen de todos estos estudios para la Química general seleccionaremos dos:

Que la teoría de ácidos y bases de ARRHENIUS es capaz de explicar la división de los diversos solutos, en todos los sistemas en ácidos, bases y sales, mientras la teoría de BRÖNSTED que define las relaciones mediante la ecuación



no puede aplicarse sino a disolventes protónicos. Para los demás casos tal esquema no tiene posibilidad de validez.

En segundo lugar, estos estudios suministran nuevos puntos de vista sobre la química de diversas combinaciones complejas. Así, se obtienen relaciones genéticas y de parentesco de los aluminatos y cincatos en acuosistemas con amonocincatos, sulfosales y cianuros, yoduros sulfitos y nitratos complejos, pues todas las sales complejas mencionadas se forman en el sistema del correspondiente disolvente, según reacciones análogas, de sales sencillas con exceso de una "base".

NUEVOS METODOS FISICOS

Consideraremos una mejora en la técnica de trabajo con el microscopio electrónico, más que porque suponga un gran avance en su técnica, por los resultados interesantísimos e inéditos que su aplicación ha revelado y por el brillante futuro que le espera. Después, la adición al campo de los métodos que utilizan la difracción de radiaciones por la materia del método de difracción de neutrones y, por último, la puesta en marcha de un método de rayos X para determinar *la naturaleza de los enlaces* en cristales, aportación que supone un avance cuya importancia se destaca con su sola mención.

El perfeccionamiento mencionado en la técnica del microscopio electrónico es, sencillamente, una cámara cinematográfica que permite tomar dieciséis imágenes por segundo del campo reflejado en la pantalla luminosa del aparato. Pero su aplicación al estudio de sistemas intermetálicos (combinada con la sublimación en alto vacío del material a estudiar para lograr las finas películas necesarias para las preparaciones) ha permitido determinar la formación y transformación rapidísima de fases intermedias que hasta ahora no habían podido ponerse de manifiesto en los diagramas térmicos corrientes. Todavía no hay bastante material experimental acumulado para abordar la interpretación de estas transiciones, que son del mayor interés teórico, pero el método de investigación está siendo más y más utilizado y puede predecirse que desplazará a los métodos que operan con grandes cantidades de substancia en el momento en que se solucionen algunas dificultades que proceden de que, no sólo se intenta conocer la composición media de estas películas (lo que para tan pequeñas cantidades de substancias presenta ya dificultades), sino también la composición de las deshomogeneidades que se produzcan eventualmente como consecuencia de una pequeña transformación.

La difracción de neutrones por los cristales fué demostrada por BRAGG en 1945 empleando un haz monocromático de neutrones. Con este método parece ser que se resuelve la vieja cuestión, talón de Aquiles de los métodos anteriores, de situar la posición de los átomos de H, cuyo poder difractor para rayos X y electrones es muy pequeño. Hasta ahora el método se ha aplicado al estudio de las combinaciones NaH y NaD para confirmar las posiciones de los átomos de H y D. Un estudio anterior de los hidruros alcalinos por difracción de rayos X, dió como resultado que los iones metálicos formaban una red cúbica centrada en las caras, pero sin poder distinguir entre las posibles estructuras que llenan esta exigencia: la del cloruro sódico y la de la blenda. Al localizarse los átomos de H y D por este nuevo método se ha podido confirmar la primera posibilidad.

La aplicación de la difracción de rayos X a la investigación del tipo de unión entre átomos, sigue un curso muy parecido al procedimiento desarrollado por BRAGG para determinar la situación de los átomos. Por medida de las intensidades con que los rayos Roentgen son reflejados por un plano

del cristal se obtienen los coeficientes de una serie de FOURIER que da la densidad electrónica en función de las coordenadas del punto de la red considerado. Esta serie puede simplificarse para redes con centro de simetría, y una ulterior simplificación puede conseguirse limitándose a un análisis bidimensional en lugar de tridimensional proyectando sobre un plano adecuado. Cuando se considera el máximo de densidad electrónica que fija la situación de un átomo, tenemos el método de BRAGG, pero si se tienen en cuenta las suaves ondulaciones de la curva de distribución electrónica que quedan entre estos máximos, es cuando interviene el método a que nos referimos, y es claro que en tal caso debe refinarse el procedimiento para conseguir la sensibilidad necesaria para que estas ondulaciones destaquen lo suficiente para permitir medidas de su intensidad. Es preciso, desde luego, el empleo de rayos X de muy pequeña longitud de onda, pero además se utiliza un artificio matemático cuyo efecto es análogo al que se obtendría si los valores hallados procediesen de determinaciones a alta temperatura.

La aplicación de este método a sustancias cuyo tipo de enlace es conocido que, como control, han sido las primeras investigadas, ha dado los siguientes resultados:

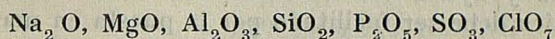
En el cloruro de sodio y el diamante se han encontrado los efectos que eran de esperar. La diferencia entre los tipos de unión se pone de manifiesto en que mientras la densidad electrónica entre los iones Na^+ y Cl^- disminuye a valores pequeñísimos, se encuentra entre dos átomos de C del diamante un mínimo (comparado con el máximo que rodea los átomos) de valor apreciable.

Después el método ha sido aplicado a sustancias cuyo tipo de unión ya no es tan seguramente conocido como en los casos anteriores. Entre ellas citaremos SiO_2 (en forma de cuarzo) y MgO .

Para la distribución de la densidad electrónica entre Si y O en el cuarzo, es análoga a la obtenida entre C y C en el diamante, es decir, existe entre los átomos un mínimo de valor apreciable. Sin embargo, un análisis más cuidadoso demuestra que el "overlapping" entre las capas electrónicas de los átomos al ser proyectadas sobre un plano, conduce a un mínimo igual al encontrado en oposición al caso del diamante, donde el mínimo calculado para una tal construcción tiene un valor esencialmente más pequeño que el encontrado experimentalmente. Como en el SiO_2 el efecto encontrado no puede tampoco explicarse aceptando que los átomos tienen una amplitud de vibración mayor que los de C en el diamante, se postula la existencia de una transición en el tipo de unión, la que concuerda con los valores encontrados para la refracción molecular.

Las investigaciones con óxido de magnesio refuerzan, en cierto modo, los resultados en el cuarzo, pudiéndose notar análogamente una transición entre los tipos de enlace homopolar y heteropolar. La distribución electrónica encontrada para el MgO concuerda con la determinada en el ClNa , si nos limitamos a consideraciones cualitativas, pero con un criterio cuantitativo más estricto debe destacarse que el valor de la densidad electrónica

encontrado para el MgO es tres veces mayor que en el ClNa para un análisis bidimensional ($0,60 \text{ E/A}^2$ y $0,23 \text{ E/A}^2$, respectivamente) y unas 30 veces mayor para un análisis tridimensional ($0,2 \text{ E/A}^3$ y $0,06 \text{ E/A}^3$, respectivamente). Tampoco aquí se puede explicar esta elevación de la densidad electrónica por una amplitud de vibración de los átomos en el MgO superior a la de los átomos en el ClNa, ya que, antes bien, es mucho más pequeña en el primero que en el segundo. Resulta con esto que la homopolaridad de los enlaces que debe aumentar en la serie



se nota ya en el segundo miembro, a pesar de que cada Mg está rodeado por 6 O y, por ello, sobre cada dirección de enlace Mg-O sólo puede ponerse de manifiesto $1/3$ del efecto total.

Todavía se ha aplicado este método a la investigación del enlace en metales, empleándose de preferencia metales ligeros para que las leves ondulaciones de la curva de distribución electrónica no queden enmascaradas por la gran acumulación que rodea los centros de gravedad de los átomos. Se eligen por ello Mg y Al para los que se espera 2 y 3 electrones conductores, respectivamente. Se encuentran distribuciones electrónicas entre los átomos sin ondulaciones de ningún género y cuyo valor concuerda con que el número de electrones previstos en cada caso esté homogéneamente distribuido por toda la red. Si se calcula el volumen que los iones positivos ocuparían en tales redes concuerdan los resultados con los deducidos por otras consideraciones espaciales.

Las investigaciones y resultados mencionados muestran, por consiguiente, que se puede llegar a diferenciar, por medio de los rayos X, y con ayuda de la síntesis de FOURIER, los tipos de unión entre los átomos, y que es posible, además, reconocer la presencia de transiciones en el tipo de enlace.

Con esto se pone a nuestra disposición el primer medio directo de determinar experimentalmente estos tipos de enlace, método que ha de ser ampliamente utilizado, pues es capaz de arrojar luz sobre cuestiones teóricas interesantísimas que, como hemos mencionado, son en el presente objeto de discusiones sobre la base de datos obtenidos por vía indirecta, frecuentemente incompletos o dudosos.

Hemos visto que la Química Inorgánica resurgió de su pasajera e injustificada decadencia y cobró nueva y exuberante vida ampliando sus puntos de vista y extendiéndose por campos imprevistos. Pero, en el continuo fluir de la Ciencia, los nuevos adelantos alumbran nuevos problemas, y en Química Inorgánica podemos darnos cuenta, a la luz del mucho trabajo realizado, de que tenemos mucho por hacer.

En efecto, lo más importante en la Ciencia no es sólo la acumulación de nuevos hechos, sino también su utilización para la formulación y verificación de nuevos esquemas conceptuales. Todas las cuestiones fundamentales, como teorías de enlaces, estructura cristalina; número de combinaciones capaces o incapaces de existir y causas; combinaciones en equilibrio

y su energética y transformaciones; transcurso de las reacciones; química de las superficies, estado activo de la materia y reacciones entre sólidos; causa esencial de la solubilidad y sus relaciones con constitución y estructura cristalina; estabilidad, reactividad y relación con el tipo de enlace, y, en fin, todos nuestros conocimientos requieren un perfeccionamiento que no puede abordarse con el material disponible hasta ahora. El estudio de las combinaciones ya conocidas y la preparación de otras nuevas debe ofrecernos nuevas posibilidades de comprobar la insuficiencia de nuestros esquemas generales y ayudarnos a remozarlos. Este continuo laborar en Química Inorgánica debe ser facilitado por la puesta en marcha de nuevas técnicas de trabajo y por la utilización de métodos y modos de pensar físico-químicos. Que las fronteras entre Química Inorgánica y Química Física se desvanecen, y estos dos terrenos se interpenetran y fecundan en grado creciente, no es una novedad. Pero al lado de este hecho hay una cuestión que procede de un lado distinto, del campo de la Geología. Lo que ha venido a constituir la Biología para la Química Orgánica representa para la Inorgánica el estudio de los procesos que tienen lugar en la tierra, y especialmente en su corteza. Estamos acostumbrados a que ésta nos suministre las materias primas para Ciencia y Técnica, pero los procesos geoquímicos que transcurren a temperaturas y presiones muy elevadas o tienen un dilatado transcurso, están esperando aún el estudio de los químicos inorgánicos en la medida y profundidad que se dedican a otras cuestiones.

El material bibliográfico consultado durante la preparación y redacción del presente trabajo ha sido muy copioso. En adición a la lectura de un elevado número de libros, monografías y separatas de conferencias, hemos creído preciso efectuar una revisión completa de muchos de los artículos publicados durante los últimos años en un cierto número de revistas, preferentemente, *Annual Reports of the Progress on Chemistry*, *Angewandte Chemie*, *Chemical Reviews*, *Quarterly Reviews*, *Die Naturwissenschaften*, *Fortschritte der chemischen Forschung*, *Journal of Chemical Education*, *Revue General des Sciences*, etc. Los datos acumulados fueron criticados y el manuscrito redactado sufrió no menos de cinco revisiones durante las cuales se introdujeron modificaciones profundas, por no mencionar el constante retoque de numerosos detalles. De todo ello resultó la supresión de numerosas cuestiones, ante la necesidad de reducir drásticamente el volumen de la introducción histórica y, sobre todo, de entresacar tan solo unas pocas cuestiones típicas para *ilustrar* algunos aspectos actuales de la Química inorgánica.

Es patente, pues, que el presente trabajo no pretende ser, en modo alguno, completo. Tenemos, sin embargo, la esperanza de que pueda mostrar el encadenamiento de ideas y circunstancias que han contribuido al Renacimiento de la Química inorgánica en las últimas décadas del presente siglo, y poner de relieve la falsedad de la creencia —aún muy extendida— de que la Química inorgánica carece de problemas.

EL HIDRURO DE ALUMINIO Y SUS DERIVADOS

por EGON WIBERG y RAFAEL USÓN *

ZUSAMMENFASSUNG

Die Hydrid-Forschung hat in den letzten Jahren einen bemerkenswerten Fortschritt erlebt der zur Darstellung der Hydride der meisten Elemente fuehrte. Die letzten Ergebnisse der Forschung lassen die staendig steigende Bedeutung, die dem Aluminiumwasserstoff sowohl als AlH_3 als auch als AlH_4^- Gruppe zukommt, erkennen. In dieser Arbeit wird ueber die Chemie des Aluminiumwasserstoffs berichtet unter Beruecksichtigung neuester, bisher groesstenteils unveroeffentlichter Ergebnisse aus Untersuchungen die am Institut fuer Anorganische Chemie Muenchen durchgefuehrt wurden.

La investigación en el terreno de los hidruros ha experimentado en los últimos años un notable desarrollo que ha conducido a la preparación de la mayor parte de los hidruros de los elementos. La posición en el Sistema de Períodos de los elementos cuyos hidruros son todavía desconocidos, permite adelantar que su preparación y estudio, interesantes desde el punto de vista de la sistemática, apenas influirá sobre nuestras actuales concepciones teóricas.

Aspectos parciales y totales de la Química de los hidruros han sido objeto de varias revisiones en las últimas décadas¹. Los últimos progresos de la investigación sobre hidruros destacan, de manera especial, el creciente interés que presenta el hidruro de aluminio como tal AlH_3 y como grupo AlH_4^- . El objeto de este trabajo es revisar los diversos aspectos de su Química, incluyendo los resultados obtenidos recientemente en el Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Munich, en gran parte todavía no publicados.

A. MONOALANO, DIALANO Y POLIALANO

El hidruro de aluminio AlH_3 fué preparado por primera vez por E. WIBERG y O. STECHER² sometiendo una mezcla de trimetilaluminio e hidró-

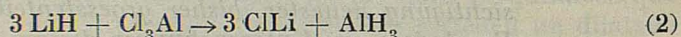
* Dirección actual de R. Usón: Facultad de Ciencias, Plaza de Paraíso, 1, Zaragoza (España).

geno a la acción de una descarga eléctrica. Por este método se obtiene una mezcla de sustancias sólidas y líquidas como consecuencia de la sustitución gradual de grupos metilo por átomos de hidrógeno:



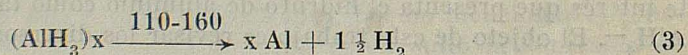
El componente principal de los líquidos es el compuesto $(\text{AlHR}_2)_2$. Del producto de reacción sólido puede separarse, por reacción con trimetilamina, un compuesto de composición bruta $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$ que, por calentamiento en vacío, desprende NR_3 para dar $(\text{AlH}_3)_x$, un sólido blanco, polímero, no volátil, a través de una serie de pasos intermedios que comprenden productos de composición bruta $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{NR}_3$ ($n = 1, 3, 5$), cada vez más ricos en AlH_3 . En analogía a las denominaciones borano, silano, germano, estannano para BH_3 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , hemos propuesto para el hidruro de aluminio AlH_3 la denominación "alano".

El año 1947, A. E. FINHOLT, A. C. BOND jr. y H. I. SCHLESINGER, encontraron un método de preparación más sencillo³, mediante la reacción entre hidruro de litio finamente dividido y cloruro de aluminio en solución etérea:

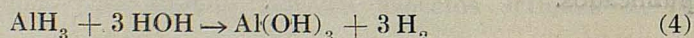


Según E. WIBERG, H. GRAF y R. USÓN⁴, la disolución etérea así preparada contiene hidruro de aluminio monómero. Esta disolución es, sin embargo, inestable y separa hidruro de aluminio polímero $(\text{AlH}_3)_x$, análogo al formado por la acción de la descarga eléctrica en el método de WIBERG y STECHER. Según E. WIBERG y R. USÓN⁵, la velocidad de polimerización es tal, que en una disolución 0,32 molar se polimeriza en 24, 48, 72, 240 y 888 horas un 5,2, 8,2, 11,6, 32,4 y 54,2 %, respectivamente.

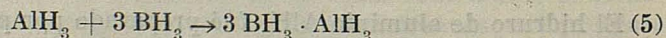
El compuesto $(\text{AlH}_3)_x$ obtenido de esta manera, es estable en alto vacío hasta una temperatura comprendida en el intervalo 110-160°, lo que indica la existencia de diversos valores para el grado de polimerización x . Por encima de este intervalo, el hidruro se descompone rápida y cuantitativamente en aluminio metálico e hidrógeno:



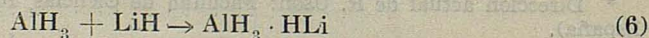
El hidruro de aluminio reacciona vivamente con agua desprendiendo hidrógeno



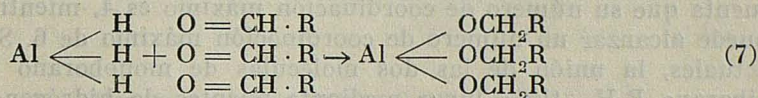
con hidruro de boro (en forma de diborano), con formación de un hidruro de boro y aluminio líquido y espontáneamente inflamable



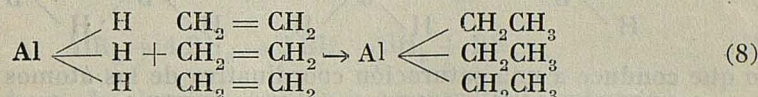
y con hidruro de litio, con formación de un hidruro de aluminio y litio soluble en éter



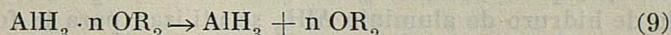
Según E. WIBERG y A. JAHN⁶, las disoluciones etéreas de hidruro de aluminio muestran una acción reductora comparable a la del hidruro de aluminio y litio (ver más abajo); por la falta de hidruro de litio las reacciones transcurren más moderadamente y su mecanismo se pone de manifiesto en la formación de trietilato de aluminio, según



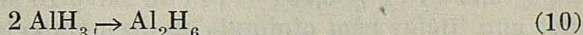
La reacción es análoga a la formación de trietilaluminio a partir de hidruro de aluminio y etileno, que ha sido descrita recientemente por K. ZIEGLER⁷:



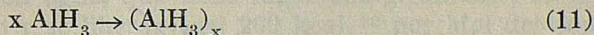
La cuestión de la existencia de un hidruro de aluminio dímérico Al_2H_6 , análogo al diborano B_2H_6 , ha sido recientemente investigada y contestada positivamente por E. WIBERG y R. USÓN⁸. Por adición de benceno a una disolución etérea de AlH_3 y subsiguiente destilación fraccionada, el hidruro de aluminio, que en la disolución etérea se encuentra en forma de un éterato, desprende éter:



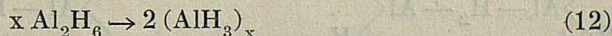
y las moléculas de AlH_3 que quedan libres saturan sus valencias residuales coordinativas, en parte por dimerización formando dialano Al_2H_6 soluble en benceno



y en parte formando polímeros superiores $(\text{AlH}_3)_x$, insolubles en benceno



Si en la disolución bencénica de Al_2H_6 se elimina el disolvente por sublimación en vacío, la polimerización progresa hasta el grado final $(\text{AlH}_3)_x$



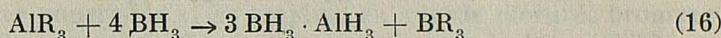
Los sólidos polímeros obtenidos por este procedimiento se comportan químicamente como los preparados por evaporación de disoluciones etéreas de AlH_3 . Su estabilidad térmica es, sin embargo, superior, ya que la descomposición en los elementos tiene lugar por encima de 180-190°, lo que debe ser condicionado por un mayor valor del grado de polimerización x , debido a la falta del éter que actúa estabilizando por coordinación. (Ver más adelante).

Como procede de todo esto, el hidruro de aluminio tiene una composición y fórmula bruta XH_3 análogas a las del compuesto hidrogenado de su homólogo más ligero, el boro. Mientras los compuestos XH_3 se conocen sólo

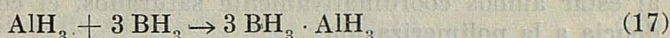
tilamina o éter—, la ulterior polimerización a $(\text{AlH}_3)_x$ tiene lugar más lentamente o cesa por completo, según sea la solidez de la unión con la molécula donora utilizada. Por lo demás, también el compuesto de adición de hidruro de aluminio con hidruro de boro, del que nos ocuparemos a continuación, representa un ejemplo de una tal estabilización.

B. BORANATO DE ALUMINIO $3\text{BH}_3 \cdot \text{AlH}_3$

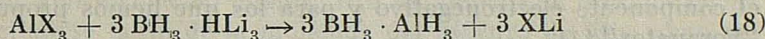
Tanto por acción de diborano $(\text{BH}_3)_2$ sobre trimetilaluminio AlR_3 a 60° ⁹



como sobre hidruro de aluminio $(\text{AlH}_3)_x$ a temperatura ambiente ²



o por reacción entre boranato de litio con haluros de aluminio anhidros a $60-90^\circ$ en atmósfera de gas inerte ¹⁰

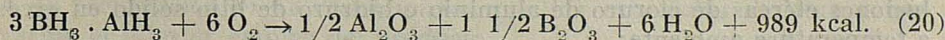


se obtiene un compuesto de composición y magnitud molecular $3\text{BH}_3 \cdot \text{AlH}_3$. El compuesto, que presenta unida a cada hidrógeno del hidruro de aluminio AlH_3 una molécula de monoborano BH_3 , es un líquido incoloro, fácilmente volátil y altamente oxidable de P. F. — $64,5^\circ$ y P. E. $44,5^\circ$ y peso específico 0,569 a 0° ¹¹ y es el compuesto de aluminio más volátil que conocemos hasta ahora.

En la descomposición con agua, que tiene lugar enérgicamente, se forman 12 Moles de hidrógeno y se liberan casi 200 kcal. ¹² por Mol del compuesto



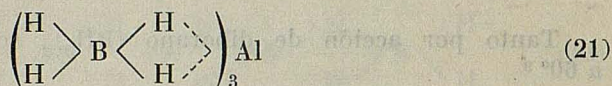
La combustión con oxígeno, que tiene lugar espontáneamente, suministra ¹³ un calor de combustión elevadísimo, cerca de 1.000 kcal ¹² debido, especialmente, a los altos calores de formación de los óxidos de aluminio y de boro



Debido a la trivalencia del aluminio y del boro, el consumo de oxígeno es un 25 % más pequeño que el consumido por cantidades equimoleculares de los análogos compuestos hidrogenados del tetravalente carbono, por lo que el boranato de aluminio $\text{B}_3\text{H}_{12}\text{Al}$ produce un calor de combustión de

unas 3.800 kcal. por kilogramo de mezcla de partida ($B_3H_{12}Al + 6 O_2$), frente a solo 2.500 kcal. en el caso del hidrocarburo saturado con igual peso molecular, punto de ebullición, contenido en hidrógeno y peso específico, es decir, del pentano C_5H_{12} ($C_5H_{12} + 8 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 6 H_2O + 835 \text{ kcal.}$). Por ello, este compuesto líquido de aluminio representa una considerable e interesante acumulación de energía, de tal modo, que puede pensarse en su empleo para fines especiales; por ejemplo, como combustible de retro-propulsión.

La determinación de la estructura, por el método de difracción de electrones, conduce al esquema



según el cual corresponde a los átomos de boro un número de coordinación 4, y al átomo de aluminio un número de coordinación 6, por lo que, al estar ambos coordinativamente saturados, el compuesto no tiene tendencia a la polimerización.

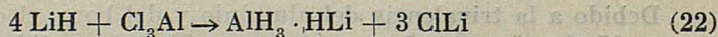
Este compuesto es un representante de un gran grupo de hidruros dobles del hidruro de boro $nBH_3 \cdot MeH_n = (BH_4)_n Me$ ($Me = \text{metal}$, $n = \text{valencia del metal}$), en los que el hidruro de boro como grupo complejo BH_4 es el componente electronegativo y para los que hemos propuesto el nombre "boranatos" ^{4,14}.

C. ALANATO DE LITIO

Un hidruro doble del hidruro de aluminio, de especial interés e importancia, es el hidruro doble de aluminio y litio $AlH_3 \cdot HLi = AlH_4Li$. Pertenece a una clase de hidruros dobles $nAlH_3 \cdot MeH_n = (AlH_4)_n Me$, para los cuales hemos propuesto el nombre "alanatos" ^{4,15}, de modo que el compuesto considerado debe designarse como "alanato de litio".

a) Preparación y propiedades

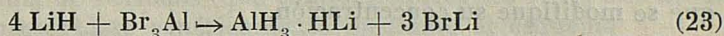
Según A. E. FINHOLT, A. C. BOND jr. y H. I. SCHLESINGER (1947), el alanato de litio puede prepararse por la reacción, ya mencionada, entre disoluciones etéreas de cloruro de aluminio e hidruro de litio sólido en exceso, a temperatura ambiente:



Este método de preparación presenta una serie de inconvenientes que proceden de que el cloruro de litio simultáneamente formado es insoluble

en éter y se deposita sobre el hidruro de litio que aún no ha reaccionado, impidiendo su ulterior conversión. De aquí que, para que el rendimiento no sea muy desfavorable, se necesite pulverizar el hidruro de litio hasta un grado de muy fina división (unas 110 mallas), lo que, dada la dureza y agresividad del material, requiere bastante tiempo y hace preciso el empleo de un molino especial que permita trabajar en atmósfera de gas inerte. Todavía es preciso emplear un gran exceso de hidruro de litio y, finalmente, utilizar para el "encendido inicial" de la reacción una cierta cantidad de alanato de litio previamente preparado por un método especial, para evitar que, tras un periodo de incubación durante el cual la reacción no procede o lo hace muy lentamente, tenga lugar el proceso en forma no controlable y explosiva.

Como mostraron E. WIBERG y M. SCHMIDT¹⁶ (1952), todos estos inconvenientes pueden ser superados si se emplea, en vez de cloruro, bromuro de aluminio. Esto da lugar a la formación de bromuro de litio soluble en éter, en lugar de cloruro de litio insoluble

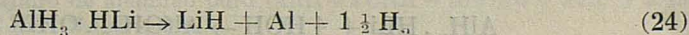


Esta sencilla modificación hace que el hidruro de litio (trocitos del tamaño de avellanas) se disuelva fácilmente en la disolución etérea del bromuro de aluminio con formación cuantitativa de alanato de litio, de forma que puede prescindirse tanto de la molienda del hidruro de litio como del empleo de un exceso de éste y del "encendido inicial" de la reacción. La disolución etérea de alanato de litio así obtenida contiene bromuro de litio disuelto, lo que no representa inconveniente alguno para el empleo del compuesto en síntesis orgánicas.

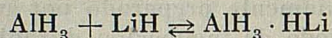
E. WIBERG y R. USÓN¹⁷ han logrado (1953) la preparación de disoluciones puras de alanato de litio, con rendimiento cuantitativo, al modificar el método de FINHOLT y colaboradores, empleando cloruro de aluminio sólido en lugar de su disolución etérea. De este modo puede prescindirse del exceso de hidruro de litio y tampoco se requiere un encendido inicial, pues la reacción comienza inmediatamente, ya que el calor de disolución del cloruro de aluminio sólido utilizado, suministra la energía de activación necesaria. Es suficiente, además, moler el hidruro de litio a unas 40 mallas, lo que acorta considerablemente el tiempo de molienda y evita tener que operar en atmósfera de gas inerte.

Estas dos modificaciones del método inicial hacen que el alanato de litio pueda considerarse como un producto corriente de laboratorio que puede ser rápida y cómodamente preparado. La elección entre las dos posibilidades de preparación viene condicionada por las exigencias de pureza que presente el ulterior empleo del producto.

El alanato de litio puede aislarse de su disolución etérea por evaporación del éter en vacío, en forma de un sólido blanco pulverulento que se descompone a 125° en hidruro de litio, aluminio e hidrógeno

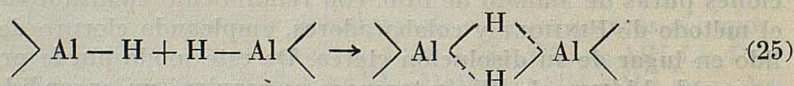


Una descomposición análoga tiene lugar a temperatura ambiente, según E. WIBERG y R. USÓN¹⁸, en las disoluciones etéreas de alanato de litio por acción catalítica de metales finamente divididos, lo que supone que tales disoluciones son metastables y su descomposición espontánea puede acelerarse por acciones catalíticas, en un transcurso de reacción análogo a la demolición térmica del compuesto sólido (24). Efectivamente, la ecuación de formación (6) a partir de los hidruros componentes representa un equilibrio

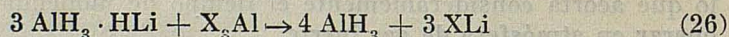


que, a temperatura ambiente, se desplaza hacia la izquierda por efecto de la subsiguiente polimerización del AlH_3 monómero formado. Por ello, la concentración de las disoluciones puras de alanato de litio disminuye lentamente. Como encontraron E. WIBERG, R. BAUER, M. SCHMIDT y R. USÓN¹⁹, la adición de una pequeña cantidad de hidruro de litio sólido impide este desplazamiento del equilibrio, y las disoluciones pueden conservarse sin que se modifique su concentración.

E. WIBERG, H. GRAF y R. USÓN²⁰ han determinado ebulloscópicamente que el peso molecular del compuesto en disolución etérea aumenta con la concentración y, así, se tienen en disoluciones 0,08 molares, moléculas dimeras $(\text{AlH}_4\text{Li})_2$, mientras en una disolución 0,8 molar, es decir, para una concentración diez veces superior, existen moléculas trimeras $(\text{AlH}_4\text{Li})_3$. Estos resultados se explican como mejor si se acepta que, en analogía a la polimerización del hidruro de aluminio AlH_3 (15), con creciente concentración tiene lugar una asociación creciente entre los átomos de aluminio de las moléculas de alanato de litio, por medio de puentes de resonancia de hidrógeno, como se representa en el siguiente esquema

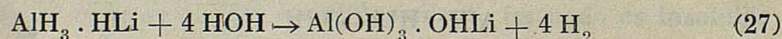


El alanato de litio reacciona con cloruro y bromuro de aluminio en solución etérea, con formación de AlH_3 monómero⁵

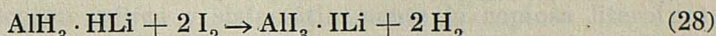


lo que pone de manifiesto que en este caso, el alanato de litio reacciona como hidruro doble $\text{AlH}_3 \cdot \text{HLi}$, pues de reaccionar como hidruro complejo AlH_4Li debiera dar lugar a la formación de $(\text{AlH}_4)_3 = (\text{AlH}_3)_4$, es decir hidruro de aluminio tetramero, en analogía a la formación de $(\text{BH}_4)_3\text{Al}$ (ecuación 18) a partir de BH_4Li y Cl_3Al .

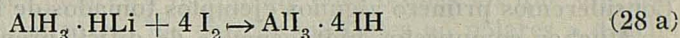
Con agua reacciona el alanato de litio, enérgicamente, con desprendimiento de dos veces el volumen de hidrógeno que contiene:



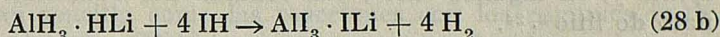
Con yodo reacciona, según E. WIBERG y R. USÓN²¹ desprendiendo todo su hidrógeno:



Es probable la formación de IH como producto primario de reacción

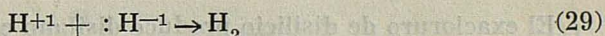


que reaccionará posteriormente con más $\text{AlH}_3 \cdot \text{HLi}$

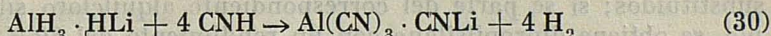


de manera que el proceso total es representado por la ecuación (28).

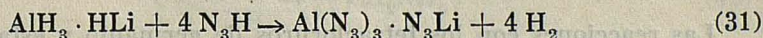
Las reacciones (27) y (28 b) pertenecen a un grupo que tiene como característica general, la formación de hidrógeno molecular a partir de dos hidruros, uno de un elemento de la parte derecha del Sistema de Períodos (que contiene hidrógeno como catión), y otro, de un elemento de la parte izquierda del Sistema de Períodos (que contiene hidrógeno como anión). El proceso puede representarse genéricamente mediante el esquema



En este proceso el equilibrio está desplazado a la derecha, por lo que las reacciones transcurren cuantitativamente a temperatura ambiente, si no requieren una energía de activación. De aquí, que reacciones de este tipo tengan importancia preparativa y analítica. En el terreno preparativo, por ejemplo, la reacción entre alanato de litio y cianuro de hidrógeno²² da lugar a la formación de un cianuro doble de aluminio y litio:



La reacción con azida de hidrógeno produce una azida de aluminio y litio²³:



un compuesto sólido que contiene 12 átomos de nitrógeno por cada uno de aluminio y de litio*.

Desde el punto de vista analítico, la ecuación (27) es el fundamento de un método de valoración de alanato de litio si se mide el volumen de hidrógeno desprendido en la hidrólisis de una muestra de su solución etérea, mientras E. WIBERG y R. USÓN encontraron en la ecuación (28) el fundamento de un método volumétrico: una muestra de la disolución etérea de alanato de litio se vierte sobre un exceso de solución de yodo en éter anhidro y el exceso de yodo se valora con tiosulfato del modo acostumbrado, tras diluir con agua.

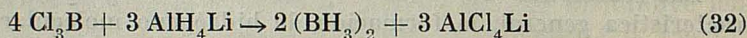
* Empleando alano AlH_3 en vez de alanato de litio, puede prepararse, mediante las reacciones (30) y (31) cianuro de aluminio puro ($\text{AlH}_3 + 3 \text{CNH} \rightarrow (\text{CN})_3\text{Al} + 3 \text{H}_2$) y azida de aluminio ($\text{AlH}_3 + 3 \text{N}_3\text{H} \rightarrow (\text{N}_3)_3\text{Al} + 3 \text{H}_2$).

b) *Acción reductora*

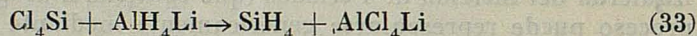
Debido a su fuerte acción reductora, el alanato de litio es ya hoy uno de los más valiosos medios auxiliares en síntesis inorgánicas y orgánicas. Consideremos primero algunos ejemplos tomados de la Química Inorgánica.

Muchos compuestos hidrogenados de difícil preparación o cuya obtención se producía con muy bajo rendimiento, pueden prepararse hoy fácilmente y, en algunos casos, con rendimiento cuantitativo, empleando alanato de litio^{3, 24}.

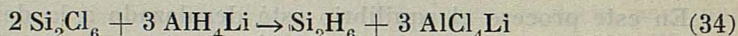
Así, por ejemplo, a partir de cloruro de boro se obtiene, cuantitativamente, diborano:



el tetracloruro de silicio da con un rendimiento de casi 100 %, monosilano:

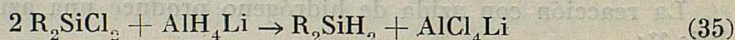


El exacloruro de disilicio produce disilano con un rendimiento de 90 %:

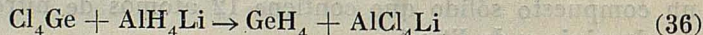


Hasta el descubrimiento de esta reacción, el disilano era sólo un producto secundario en la obtención de monosilano por hidrólisis del siliciuro de magnesio.

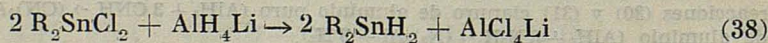
Con muy buen rendimiento pueden obtenerse análogamente silanos sustituidos; si se parte del correspondiente alquilcloro silano, por ejemplo, se obtiene dipropilsilano con un rendimiento del 80, %:



Las reacciones con los tetracloruros de germanio y estaño



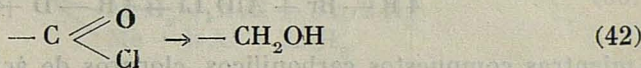
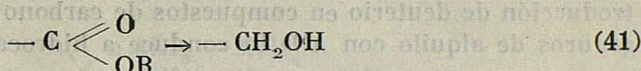
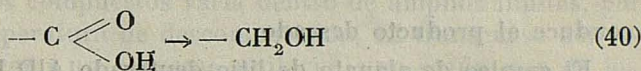
producen monogermano y monoestannano con rendimientos de 30 y 20 %, respectivamente, lo que representa una gran mejora si se piensa que los anteriores métodos de preparación de, por ejemplo, monoestannano, además de requerir aparatos complicados producían sólo trazas del hidruro. Asimismo se ha logrado por primera vez la preparación de estannanos sustituidos partiendo de alquilcloroestannanos, por ejemplo, dimetilestannano con un rendimiento de 70, %:



Pero es en Química Orgánica donde la aplicación de este nuevo agente hidrogenante ha obrado de manera revolucionaria. Ya que existen trabajos de conjunto que recogen crítica y sistemáticamente la copiosa literatura que en pocos años se ha publicado sobre esta cuestión (ver, por ejemplo, U. SOLMS, *Chimia*, 5, 25, 1951) nos limitaremos a recordar que, en general, son los enlaces múltiples polares o fácilmente polarizables los que son atacados por este reactivo, mientras los enlaces múltiples no polares o difícilmente polarizables resisten su acción inalterados. Las hidrogenaciones se producen rápidamente y, predominantemente, de manera cuantitativa, y su realización es tan sencilla como las reacciones con los compuestos de GRIGNARD. Así, por ejemplo, aldehídos y cetonas son reducidos a alcoholes

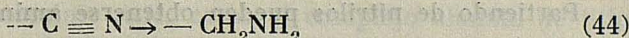
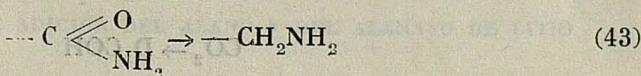


los ácidos carboxílicos y sus derivados dan alcoholes primarios



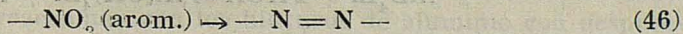
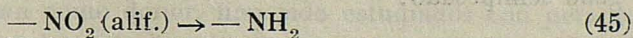
Precisamente estas reacciones son de especial importancia, ya que hasta ahora la reducción de grupos carboxílicos a grupos alcohol sólo era posible en condiciones drásticas.

Amidas y nitrilos dan aminas primarias

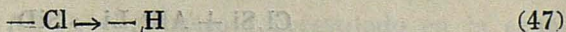


lo que representa un nuevo camino para la producción de aminas de interés farmacológico.

Nitrocompuestos alifáticos dan aminas, mientras los aromáticos producen azocompuestos

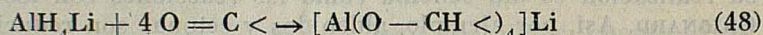


y a partir de halogenuros de alquilo se obtienen hidrocarburos



Los alcoholes, éteres y las uniones múltiples carbono-carbono no son atacados, con lo que a lo interior se suma la valiosa posibilidad de realizar reducciones selectivas. Sin embargo, en condiciones adecuadas llega a ser posible una realmente extraordinaria síntesis organometálica con insospechadas posibilidades, como ha mostrado recientemente K. ZIEGLER ⁷.

Las hidrogenaciones con alanato de litio tienen lugar fijándose el átomo de hidrógeno electronegativo al electropositivo carbono y el electropositivo aluminio se une al heteroátomo electronegativo de la unión múltiple

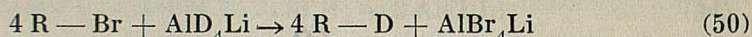


formándose una sal cuya hidrólisis

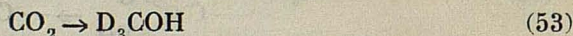
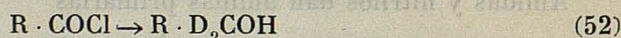
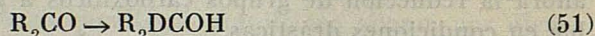


conduce al producto deseado.

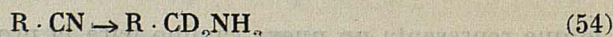
El empleo de alanato de litio deuterado AlD_4Li permite la cómoda introducción de deuterio en compuestos de carbono; así, la reacción de halogenuros de alquilo con AlD_4Li conduce a hidrocarburos deuterados



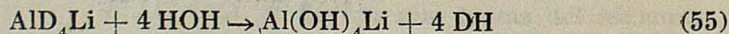
mientras compuestos carbonílicos, cloruros de ácido y dióxido de carbono producen alcoholes deuterados conteniendo 1, 2 y 3 átomos de deuterio, respectivamente.



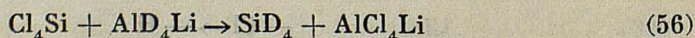
Partiendo de nitrilos pueden obtenerse aminas deuteradas



Ulteriormente, la hidrólisis de alanato de litio deuterado AlD_4Li permite disponer de un procedimiento sencillo para la preparación de hidrógeno semipesado:

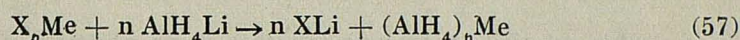


y la reacción con halogenuros produce hidruros pesados, por ejemplo, silano pesado:



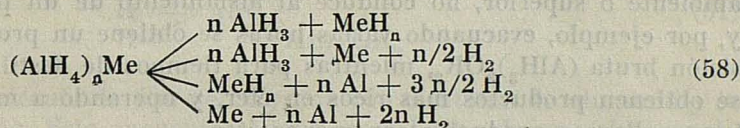
c) Reacciones de doble descomposición

Una importante clase de reacciones de doble descomposición entre alano de litio y halogenuros metálicos es la que conduce a la formación de halogenuro de litio y alanatos metálicos:



Entre los alanatos que por este procedimiento han sido preparados hasta la fecha, se encuentran tanto productos solubles en éter $[(\text{AlH}_4)_2\text{Be}^{25}, (\text{AlH}_4)_2\text{Mg}^{26}, (\text{AlH}_4)_3\text{Ga}^{27}]$ como productos insolubles en este disolvente $[(\text{AlH}_4)_3\text{In}^{28}, (\text{AlH}_4)_4\text{Ti}^{29}, \text{AlH}_4\text{Ag}^{30}, (\text{AlH}_4)_2\text{Mn}^{31}]$. Los alanatos solubles en éter muestran una acción reductora idéntica a la del alano de litio.

La estabilidad de estos compuestos varía dentro de amplios límites, por lo que respecta a su temperatura de descomposición. El transcurso del fenómeno no se produce según un esquema unitario, sino según uno de los cuatro siguientes:



según sean las estabilidades relativas de los dos hidruros componentes MeH_n y AlH_3 .

D. COMPUESTOS DE ADICIÓN DEL ALANO Y DEL ALANO DE LITIO

Tanto el hidruro de aluminio AlH_3 como el complejo alano de litio AlH_4Li , pueden actuar como ácidos, en el sentido de la definición de LEWIS, puesto que el átomo de aluminio en estos compuestos contiene orbitales estables aún no ocupadas que pueden acomodar pares de electrones suministrados por un donor en una típica reacción ácido-base.

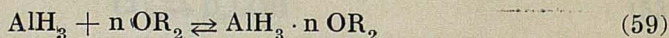
Hasta ahora, sólo los productos de reacciones ácido-base, en las que oxígeno o nitrógeno actúan como donor, han sido estudiados con detalle. Como hemos dicho, los hidruros de los elementos de la parte derecha del Sistema de Periodos reaccionan con los hidruros de aluminio con desprendimiento de hidrógeno molecular y, aunque también en estos casos la reacción debe proceder primeramente de manera que se forme una sal (por ejemplo, $\text{H}_2\text{O} + \text{AlH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+\text{AlH}_3^-$), el proceso representado en la ecua-

ción (29) tiene lugar tan rápidamente que no puede reconocerse la formación de un compuesto de adición intermedio. Pero si, en lugar de los hidruros mismos, se emplean sus derivados substituidos, es decir, éteres en vez de agua, o aminas terciarias en lugar de amoníaco, queda excluida la posibilidad de una deshidrogenación intramolecular, y las sales formadas son los productos finales y aislables.

a) *Oxígeno como donador*

El hecho de que el éter dietílico $O(C_2H_5)_2$ es el disolvente de los hidruros de aluminio más corrientemente empleado, justifica que sea también el mejor investigado desde el punto de vista que nos ocupa. Las no muy marcadas cualidades donoras del oxígeno en el éter dietílico hacen que los compuestos de adición formados sean poco estables, como se pone ya de manifiesto por la inestabilidad de las disoluciones éteres de AlH_3 . Ulteriormente, la evaporación del éter en estas disoluciones, a temperatura ambiente o superior, no conduce al aislamiento de un producto definido y, por ejemplo, evacuando varias horas se obtiene un producto de composición bruta $(AlH_3)_3OR_2$, mientras para tiempos de destilación más cortos se obtienen productos más ricos en éter, y operando a más alta temperatura se llega a productos con menos éter.

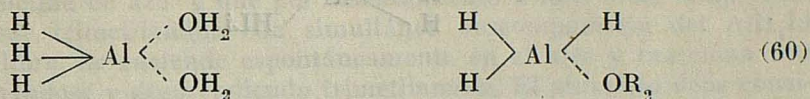
Por ensayos a temperaturas entre -60° y -50° , E. WIBERG y R. USÓN³² han aislado el compuesto $2 AlH_3 \cdot OR_2$. Es obvio que, aun a bajas temperaturas, la tendencia a la polimerización del hidruro de aluminio no puede ser totalmente contrarrestada por la formación de un compuesto de adición estable o, con otras palabras, el éter es una base tan débil que la sal formada se disocia, y el equilibrio



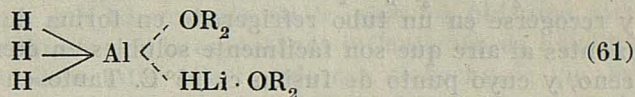
está desplazado hacia la izquierda. Esto concuerda con la preparación de Al_2H_6 , ya descrita, por destilación fraccionada de una disolución de AlH_3 en éter-benceno.

Puede esperarse que la neutralización de hidruro de aluminio con una base más fuerte conduzca a productos más estables. Efectivamente, E. WIBERG y W. GOESELE³³ han logrado la preparación de los compuestos $AlH_3 \cdot 2 OR_2$ (estable hasta -5°) y $AlH_3 \cdot OR_2$ (estable a temperatura ambiente), en los que OR_2 tetrahidrofurano. Correspondientemente, las disoluciones de AlH_3 en este disolvente son estables, y el proceso de polimerización que tiene lugar en las disoluciones en éter etílico no se encuentra aquí, porque en este caso la energía de los enlaces coordinados formados es suficiente para que el equilibrio (59) esté desplazado a la derecha.

El aluminio debe considerarse, en estos dos compuestos de adición con tetrahidrofurano, como tetra y pentavalente, respectivamente, desde el punto de vista coordinativo

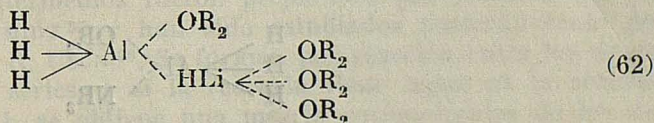


El estado de la cuestión en el caso del alanato de litio ha sido investigado por E. WIBERG y R. USÓN³⁴ y sus resultados concuerdan con lo encontrado en el caso del AlH_3 . Con éter dietílico existe un compuesto de adición $\text{AlH}_4\text{Li} \cdot 2 \text{OR}_2$ estable a temperaturas por debajo de -25° . El compuesto tiene una tensión de vapor lo suficientemente alta a temperatura ambiente para que todo el éter pueda eliminarse por destilación en alto vacío. Ya que el número de coordinación máximo del aluminio, en todas las combinaciones de adición del hidruro de aluminio conocidas hasta ahora, es 5, debemos aceptar la siguiente estructura:



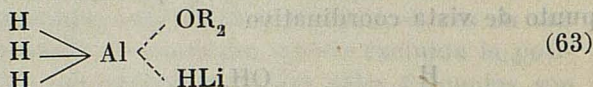
en la que una molécula de éter se coordina con el átomo de aluminio y la otra con el de litio. Esto encuentra apoyo en el hecho de que el boranato de litio BH_4Li forma un monoeterato $\text{BH}_4\text{Li} \cdot \text{OR}_2$, en el que el éter tiene que estar necesariamente coordinado con el átomo de litio, toda vez que el átomo de boro ya presenta en la sal libre su covalencia máxima de 4. Todavía el hecho de que un donador más fuerte como la trimetilamina (ver más abajo) forma con alanato de litio un monoaminato, es un apoyo ulterior a esta interpretación de la estructura del compuesto $\text{AlH}_4\text{Li} \cdot 2 \text{OR}_2$.

Con tetrahidrofurano forma el alanato de litio, según E. WIBERG y R. USÓN³⁵ un tetraeterato $\text{AlH}_4\text{Li} \cdot 4 \text{OR}_2$, estable a temperaturas por debajo de 0° . De acuerdo con lo expuesto en el caso del dieterato del alanato de litio, su estructura debe ser



en la que el átomo de aluminio alcanza de nuevo una covalencia de cinco, y el de litio su covalencia máxima de cuatro. El compuesto funde a unos $10-12^\circ$, y evacuando a temperatura ambiente, pueden eliminarse hasta tres moles de tetrahidrofurano por mol del compuesto, obteniendo así el monoeterato $\text{AlH}_4\text{Li} \cdot \text{OR}_2$ que, a temperatura ambiente, no tiene tensión de vapor apreciable, lo que pone de nuevo de manifiesto las mejores características donoras del tetrahidrofurano en comparación con el éter dietílico.

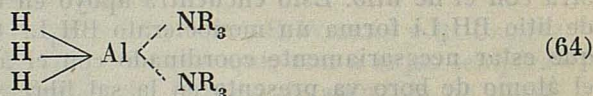
De acuerdo con la estructura (62), la estructura de este monotetrahidrofuranato debe ser



b) *Nitrógeno como donador*

Como hemos mencionado, tanto el amoníaco como las aminas primarias y secundarias reaccionan con los hidruros de aluminio con desprendimiento de hidrógeno; las aminas terciarias, por el contrario, dan lugar a reacciones ácido-base con formación de sales estables.

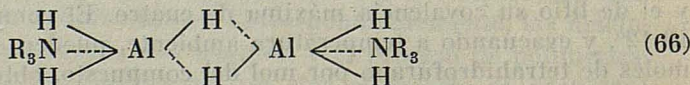
Si se hace reaccionar una disolución etérea de hidruro de aluminio AlH_3 con un exceso de trimetilamina, se obtiene, según E. WIBERG, H. GRAF y R. USÓN⁴ una disolución transparente y estable. Destilando en vacío el éter y el exceso de trimetilamina queda un residuo sólido, blanco, de composición $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$, que puede sublimarse en vacío a 40° sin descomposición, y recogerse en un tubo refrigerado en forma de cristales incoloros y fumantes al aire que son fácilmente solubles en éter tetrahidrofurano y benceno, y cuyo punto de fusión es 95°C . Tanto en solución etérea como en solución bencénica, el peso molecular del compuesto es el correspondiente a la fórmula $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$, cuya estructura es



Si, en lugar de hacer reaccionar un exceso de trimetilamina, se opera en la relación molar $\text{AlH}_3:\text{NR}_3$ 1:1 se obtiene el compuesto $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ que sublima en vacío a 60° , funde a 76° , humea al aire con desprendimiento de trimetilamina, reacciona con agua en forma explosiva y con llama, y es fácilmente soluble en éter, tetrahidrofurano y benceno. Mientras que en solución etérea el compuesto es monómero y se encuentra probablemente en forma de un aminato-eterato



en solución bencénica tiende a dimerizarse para formar $(\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3)_2$



es decir, un diaminato del dialano que, como el hidruro, sólo es capaz de existencia en ausencia de éter.

El alanato de litio reacciona en solución etérea con trimetilamina en exceso, en un transcurso de reacción lento, dando lugar, según E. WIBERG y R. USÓN³⁶, a un compuesto de adición $\text{AlH}_4\text{Li} \cdot \text{NR}_3$ poco soluble en éter e insoluble en benceno. El compuesto es un sólido blanco, estable en vacío hasta por encima de 225° y que por calentamiento a más altas temperaturas desprende trimetilamina con simultánea descomposición del AlH_4Li que queda libre. Se enciende espontáneamente en el aire y reacciona con agua inflamándose y desprendiendo trimetilamina. El aluminio debe considerarse de nuevo como pentavalente.



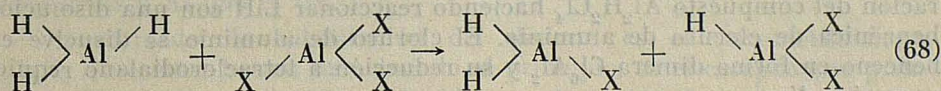
y la estructura probable de todos estos compuestos con aluminio pentavalente es una bipirámide triangular con el átomo de aluminio en el centro y tres átomos de hidrógeno coplanares con él y los otros dos ligandos ocupando los dos restantes vértices a uno y otro lado de este plano.

Es interesante el hecho de que los aminatos del hidruro de aluminio AlH_3 y del alanato de litio AlH_4Li son más lábiles que los hidruros mismos, como se pone de manifiesto por la espontánea inflamación de aquéllos en contacto con aire. Esto debe estar relacionado con el hecho de que los hidruros puros se encuentran polimerizados en mayor o menor grado [ecuaciones (15) y (25)], mientras sus compuestos de adición con trimetilamina no presentan esta asociación, y son, por ello, más reactivos.

E. COMPUESTOS DE SUSTITUCIÓN

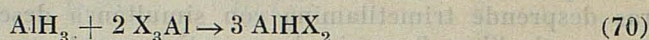
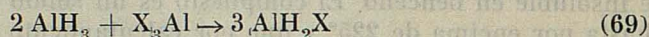
El hidruro de aluminio AlH_3 puede considerarse como el miembro final de tres series de compuestos que comienzan en los halogenuros de aluminio X_3Al ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y convergen hacia un punto final común —el AlH_3 — a través de miembros intermedios AlHX_2 y AlH_2X .

Estos miembros intermedios fueron preparados por primera vez por E. WIBERG y M. SCHMIDT³⁷ y han sido estudiados posteriormente por E. WIBERG, H. GRAF y R. USÓN³⁸. Se forman por reacción entre los miembros extremos de las series, y si la reacción tiene lugar en la relación molar $\text{AlH}_3:\text{AlX}_3 = 1:1$, se obtiene una mezcla equimolecular de los derivados mono y dihalogenado según el esquema



Igual que los productos de partida, los compuestos mono y dihalo-

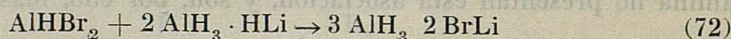
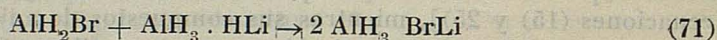
genados existen en las disoluciones etéreas en forma de eteratos $\text{AlH}_{3-n}\text{X}_n \cdot \text{OR}$, y eligiendo convenientemente las relaciones de reacción pueden prepararse aislados



De las disoluciones etéreas así preparadas pueden aislarse por evaporación del éter en vacío, eteratos monómeros de composición $\text{AlH}_2\text{X} \cdot \text{OR}_2$ (líquidos incoloros, transparentes que se descomponen si se intenta destilarlos) y $\text{AlHX}_2 \cdot \text{OR}_2$ (aceites de intervalo de ablandamiento -60 a -58° , -110 a -105° y -48 a -46° y puntos de destilación 95° (1 mm.), 91° (alto vacío) y 105° (alto vacío) para AlHCl_2 , AlHBr_2 y AlI_2 , respectivamente).

Por la acción del calor todos estos compuestos se desproporcionan según transeuros que vienen dados por las ecuaciones (69) y (70) leídas de derecha a izquierda. La tendencia a la desproporción es mayor en los derivados monosustituídos que en los disustituídos y dentro de cada serie aumenta de los derivados yodados a los clorados.

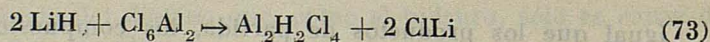
Por reacciones entre mono y dibromalano, de una parte, y alanato de litio, en solución etérea, se forman, según E. WIBERG, H. GRAF, M. SCHMIDT y R. USÓN³⁹, disoluciones etéreas de hidruro de aluminio



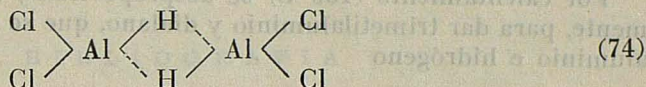
que, a diferencia de las preparadas a partir de los compuestos clorados, son estables y no separan hidruro de aluminio polímero $(\text{AlH}_3)_x$. Es posible que contengan bromoalanato de litio $\text{AlH}_3 \cdot \text{BrLi}$ $\text{AlH}_3 \cdot \text{BrLi}$. Ya que se conocen también otros compuestos del tipo AlX_4Li , parece factible la existencia de nuevas series de compuestos de sustitución del alanato de litio $\text{AlH}_{4-n}\text{X}_n\text{Li}$ ($n = 1, 2, 3$ y 4 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I), posibilidad que está siendo investigada más detenidamente.

Como han mostrado E. WIBERG y A. JAHN⁴⁰, las disoluciones etéreas de los halogenalanos pueden emplearse como reductores selectivos de sustancias orgánicas. Con esto, los procesos (69) y (70) en combinación con (26) cobran mayor importancia por permitir la eliminación del hidruro de litio del alanato de litio, sin que quede disminuida la estabilidad y acción reductora de las disoluciones etéreas así obtenidas.

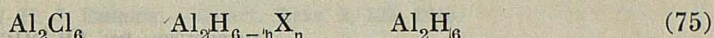
La cuestión de la existencia de derivados halogenados del dialano Al_2H_6 ha sido investigada por E. WIBERG y R. USÓN⁴¹, que han logrado la preparación del compuesto $\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ haciendo reaccionar LiH con una disolución bencénica de cloruro de aluminio. El cloruro de aluminio se disuelve en benceno en forma dímica Cl_6Al_2 y su reducción a tetraclorodialano requiere varios días



El tetraclorodialano puede aislarse de la disolución sublimando el benceno en alto vacío y es un líquido muy viscoso, transparente, que humea al aire enturbiándose rápidamente, pero estable en vacío hasta temperaturas relativamente elevadas ($> 200^\circ \text{C}$). Su peso molecular en solución benzenica permite asignarle la estructura

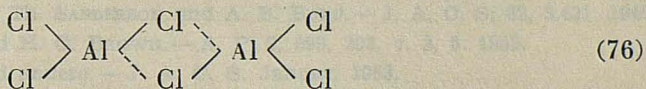


lo que junto con el método de preparación permite su integración en una serie de compuestos que partiendo del cloruro de aluminio Cl_6Al_2 , tiene como miembro final el dialano Al_2H_6



El intento de preparar otros miembros de esta serie por reducción posterior del tetraclorodialano, no ha dado resultado hasta ahora, tanto operando con un exceso de hidruro de litio como con alanato de litio cuya acción reductora debería ser más eficaz. La cuestión está siendo investigada y es probable que la reacción de Al_2H_6 con las cantidades calculadas de Cl_6Al_2 conduzca al resultado deseado.

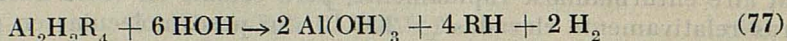
La resistencia del compuesto $\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ a una reducción ulterior pone de manifiesto la especial estabilidad (comparar también su estabilidad térmica) de la unión por puentes de hidrógeno (74) en comparación con la unión por puentes de halógeno que es responsable de la dimerización del cloruro de aluminio



Es también interesante que la substitución de los dos átomos de cloro del puente por átomos de hidrógeno conduce a un compuesto cuyas características homopolares son mucho más marcadas que las del cloruro de aluminio, que está en la línea entre compuestos iónicos y homopolares (así, por ejemplo, Cl_6Al_2 es un sólido a temperatura ambiente, $\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, por el contrario, un líquido, Cl_6Al_2 es poco soluble en disolventes no polares (0,12 gr./100 c. c. benceno a 17° , mientras $\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ es muy soluble en benceno, etc.), lo que ya podía esperarse, pues la diferencia de electronegatividad entre Cl y Al es 1,5, unas 2,5 veces la diferencia de electronegatividad entre H y Al que es 0,6.

Otro derivado de substitución del dialano es el tetrametildialano $\text{Al}_2\text{H}_2\text{R}_4$ que, como hemos mencionado al principio, es el componente principal de los productos líquidos obtenidos por la acción de la descarga eléctrica sobre una mezcla $\text{Al}_2\text{R}_6/\text{H}_2$. Es un líquido muy viscoso y sensible al aire, en contacto con el cual arde con llama púrpura y que corresponde en

sus propiedades y estructura al tetraclorodialano. El agua lo descompone inmediatamente con desprendimiento de hidrógeno y metano



Por calentamiento (160° C) se desproporciona, aunque no cuantitativamente, para dar trimetilaluminio y dialano, que se descompone a su vez en aluminio e hidrógeno



INSTITUTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE MUNICH

BIBLIOGRAFIA

1. A. STOCK.—Hydrides of Boron and Silicon. Cornell U. P. 1933.
- H. I. SCHLESINGER and A. B. BURG.—Chem. Revs. 31, 1. 1942.
- E. WIBERG.—Fiat Review, Bd. I, 1948.
- R. P. BELL und H. J. EMELUS.—Quart. Revs. 2, 132, 1948.
- E. WIBERG.—Naturwiss. 35, 182, 212. 1948.
- E. WIBERG.—Angew. Chem. 65, 16, 1953.
2. E. WIBERG und O. STECHER.—Ber. 75, 2.003, 1942.
- E. WIBERG.—Ber. 77 A, 75. 1944.
- E. WIBERG.—Fiat Review.
3. A. E. FINHOLT, A. C. BOND jr. und H. I. SCHLESINGER.—J. A. C. S. 69, 1.199. 1947.
4. E. WIBERG, H. GRAF und R. USÓN.—Zeit. anorg. Chem. 272, 221. 1953.
5. E. WIBERG und R. USÓN.—"Ueber die Bestaendigkeit der aetherischen Aluminiumwasserstoff-Loesungen". Noch unveroeffent.
6. E. WIBERG und A. JAHN.—Zeit. Naturforsch. 7 b, 581. 1952.
7. K. ZIEGLER.—Angew. Chem. 64, 323. 1952.
8. E. WIBERG y R. USÓN.—"Zur Kenntniss eines dimeren Aluminiumwasserstoff, " Al_2H_6 ". Noch unveroeffentlicht".
9. H. I. SCHLESINGER, R. Th. SANDERSON und A. B. BURG.—J. A. C. S. 62, 3.421. 1940.
10. H. I. SCHLESINGER und H. C. BROWN.—A. P. 2, 599, 203, v. 3, 6. 1952.
- H. I. SCHLESINGER und andere.—J. A. C. S. Januar. 1953.
11. S. H. SMITH jr. und R. R. MILLER.—J. A. C. S. 72, 1.452. 1950.
12. R. M. RULON und L. S. MASON.—J. A. C. S. 73, 5.391. 1951.
13. E. J. BADIN, O. C. HUNTER und R. N. PEASE.—J. A. C. S. 71, 2.950. 1949.
14. E. WIBERG und R. BAUER.—Zeit. Naturforsch. 5 b, 397. 1950.
15. E. WIBERG y R. BAUER.—Ebenda, 5 b, 397. 1950.
16. E. WIBERG und M. SCHMIDT.—Ebenda, 7 b, 59. 1952.
17. E. WIBERG und R. USÓN.—"Ueber eine verbesserte Darstellung des Lithiumalanats. Noch unveroeffentlicht".
18. E. WIBERG und R. USÓN.—Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, Bd. IV, fasc. 2.º 1951.
19. E. WIBERG, R. BAUER, M. SCHMIDT und R. USÓN.—Zeit. Naturforsch., 6 b, 393. 1951.
20. E. WIBERG, H. GRAF und R. USÓN.—"Ueber den Molekularzustand des Lithiumalanats LiAlH_4 in aetherischer Loesung". Zeit. Naturforsch. Im Druck.
21. E. WIBERG und R. USÓN.—"Ueber die Reaktion zwischen Jod und Lithiumalanat". Noch unveroeffentlicht.
22. G. WITTIG und H. BILLE.—Zeit. Naturforsch. 6 b, 225. 1951.
23. E. WIBERG und H. MICHAUD.—"Ueber die Reaktion zwischen Aluminiumwasserstoff und Stickstoffwasserstoffsaeure. Noch unveroeffent".

24. A. E. FINHOLT, A. C. BOND jr., K. E. WILZBACH und H. I. SCHLESINGER. — J. A. C. S. 69. 2.692. 1947.
25. R. BAUER. — Dissertation. Muenchen, 1951.
26. E. WIBERG und R. BAUER. — Zeit. Naturforsch. 5 b, 397. 1950.
27. E. WIBERG und M. SCHMIDT. — Zeit. Naturforsch. 6 b, 172. 1951.
28. M. SCHMIDT. — Dissertation. Muenchen, 1951.
29. E. WIBERG und R. USÓN. — Zeit. Naturforsch. 6 b, 392. 1951.
E. WIBERG und R. USÓN. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, Bd. IV, fasc. 2.º 1951.
30. E. WIBERG und W. HENLE. — Zeit. Naturforsch. 7 b, 250. 1952.
31. E. WIBERG und A. JAHN. — Noch unveroeffentlicht.
32. E. WIBERG und R. USÓN. — Noch unveroeffentlicht.
33. E. WIBERG und W. GOESEL. — "Ueber Tetrahydrofuran-Additionsverbindungen des Aluminiumwasserstoffs. Noch unveroeffentlicht.
34. E. WIBERG und R. USÓN. — "Ueber Tetrahydrofuran-Additionsverbindungen des Lithiumalanats". Noch unveroeffentlicht.
35. E. WIBERG und R. USÓN. — "Zur Kenntnis eines Lithiumalanats Aetherat $\text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{OR}_2$ ". Noch unveroeffentlicht.
36. E. WIBERG und R. USÓN. — Zur Kenntnis eines Additionsverbindung des Lithiumalanats mit Trimethylamin". Noch unveroeffentlicht.
37. E. WIBERG und M. SCHMIDT. — Zeit. Naturforsch. 6 b, 458-60. 1951.
38. H. GRAF. — Diplomarbeit. Muenchen, 1953.
E. WIBERG und R. USÓN. — "Ueber den Molekularzustand einiger Halogenalane in aetherischen Loesungen". Noch unveroeffent.
39. E. WIBERG, H. GRAF, M. SCHMIDT und R. USÓN. — Zeit. Naturforsch. Im Druck.
40. E. WIBERG und A. JAHN. — Zeit. Naturforsch. 7 b, 580, 1952.
41. E. WIBERG und R. USÓN. — "Zur Kenntnis eines Tetrachlordialans $\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ". Noch unveroeffentlicht.

ESTUDIO CARIOLÓGICO DEL *DECTICUS ALBIFRONS* (FABR.)

por HORACIO MARCO MOLL

Esta nota se refiere a la cariólogía de la especie *Decticus albifrons* (Fabr.) estudiada sobre material recogido en la zona de Bujaraloz, provincia de Zaragoza, donde constituye plaga durante el mes de junio. Se recolectaron machos y hembras, siendo fijado el material (testículos y ovarios) en Karpechenko y en Carnoy. Fué incluido en parafina, según la técnica del alcohol butílico, y los cortes se realizaron en secciones de 13 micras. Se utilizó la coloración con cristal violeta o con hematoxilina férrica según Heidenhein. También se utilizó la técnica del "smear" utilizando orceína acética con 8-oxiquinoleína.

Observaciones. — Las divisiones espermatogoniales, son más bien raras en las distintas fases de multiplicación y crecimiento. Se hallaron pocos cistos en estado de división. En las placas ecuatoriales se cuenta un número en total de 31 cromosomas, que corresponden a $2n = 30$ autosomas más un cromosoma sexual impar en el macho.

De los 30 autosomas destacan, en primer lugar, dos tipos de cromosomas, 14 de pequeño tamaño, puntiformes de 0,7 micras de diámetro (figura 1, a y b).

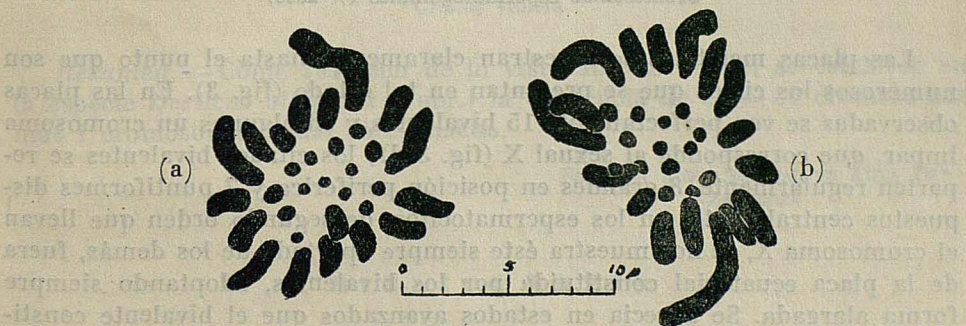


FIG. 1 (a y b). — *Decticus albifrons* (Fabr.)
Metafases espermatogoniales
Cristal violeta ($\times 2800$)

Estos cromosomas están siempre situados en la parte central en todas las placas que se han observado. Aparte y en posición periférica, se hallan los restantes 16 cromosomas, en forma de bastones más o menos largos, que se pueden clasificar en dos subtipos bien netos, 4 largos, con una longitud que oscila entre 4-5 micras, y los 12 restantes, de tamaño mediano, de unas 2 micras de largo.

El cromosoma sexual aparece bien patente por su considerable tamaño, de unas 7 micras de largo. Dicho heterocromosoma sexual se presenta con dos brazos marcadamente desiguales, no manifestando un carácter marcadamente heterocromático en las divisiones goniales.

En resumen, los cromosomas del *Decticus albifrons* (Fabr.) se pueden agrupar de la manera siguiente:

TIPO CROMOSOMICO			
largo	mediano	puntiforme	Total de 2n
4+X	12	14	30+X

En la figura 2 se muestra la seriación de los cromosomas en forma de cariograma:

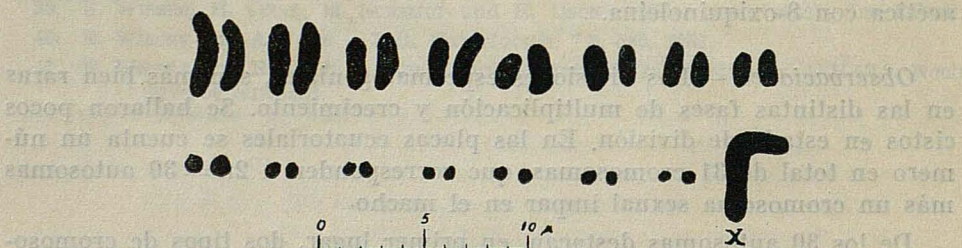


FIG. 2. — *Decticus albifrons* (Fabr.)
Cromosomas espermatogoniales ($\times 2800$)

Las placas meióticas se muestran claramente, hasta el punto que son numerosos los cistos que se presentan en tal estado (fig. 3). En las placas observadas se ven perfectamente 15 bivalentes y en algunas un cromosoma impar, que corresponde al sexual X (fig. 3 d); los citados bivalentes se reparten regularmente, 8 grandes en posición periférica y 7 puntiformes dispuestos centralmente; en los espermatocitos, de segundo orden que llevan el cromosoma X, se nos muestra éste siempre apartado de los demás, fuera de la placa ecuatorial constituida por los bivalentes, adoptando siempre forma alargada. Se aprecia en estados avanzados que el bivalente constituido por los dos más largos adopta el aspecto de un anillo. En la figura 3 a, se ve la formación de los espermatocitos en la fase final, notándose en uno de los polos el cromosoma sexual X.

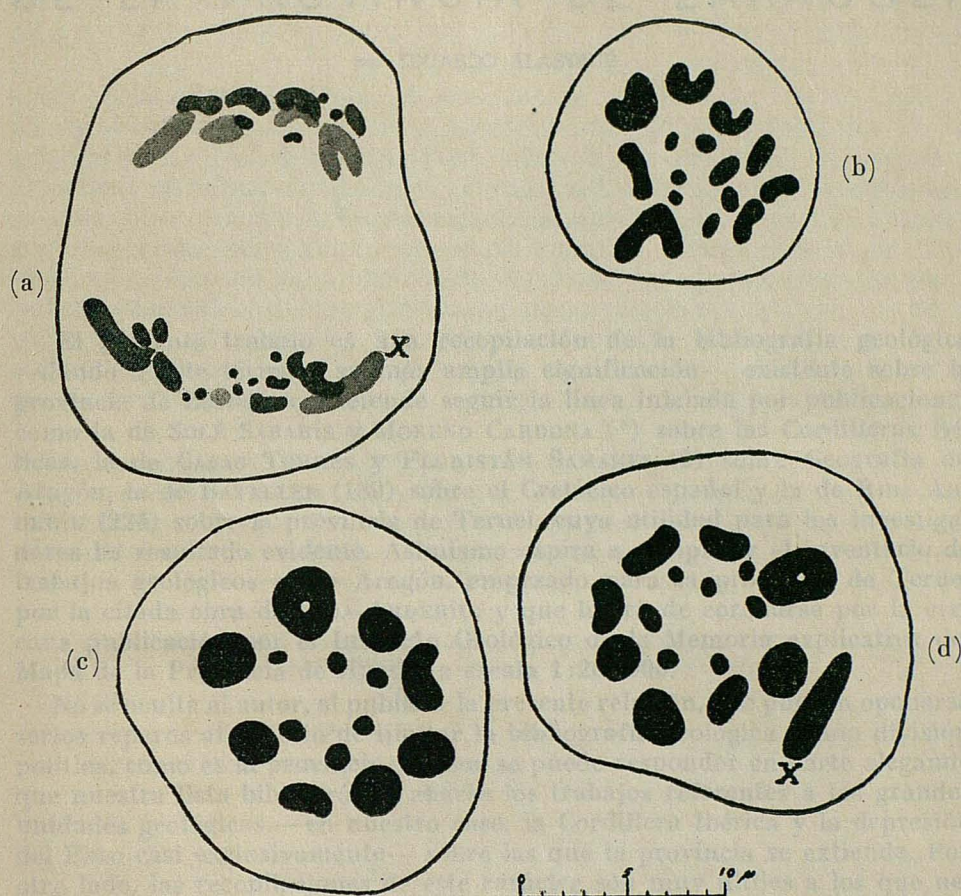


FIG. 3. — *Decticus albifrons* (Fabr.)
Metafases auxocitarias ($\times 3000$)
Cristal violeta

Resumen. — Como resumen de lo visto anteriormente, se establece en la especie *Decticus albifrons* (Fabr.) la existencia de $2n = 30$ cromosomas más 1 cromosoma sexual en el macho.

ESTACIÓN EXPERIMENTAL DE AULA DEI
ZARAGOZA

BIBLIOGRAFIA

WHITE, M. J. D. — "The evolution of the sex chromosomes II. The X-chromosome in the Tettigonidac and Acrididac and the principle of evolutionary isolation of the X". Journal of Genetics. vol. 42; págs. 173-190. 1941.

BIBLIOGRAFIA GEOLÓGICA DE LA PROVINCIA DE ZARAGOZA

por EDUARDO ALASTRUÉ

El presente trabajo es una recopilación de la bibliografía geológica —dando a este término su más amplia significación— existente sobre la provincia de Zaragoza. Pretende seguir la línea iniciada por publicaciones como la de SOLÉ SABARÍS y MORENO CARDONA (*) sobre las Cordilleras Béticas, la de CASAS TORRES y FLORISTÁN SAMANES (2) sobre Geografía de Aragón, la de BATALLER (189) sobre el Cretácico español y la de RIBA ARDERIU (224) sobre la provincia de Teruel, cuya utilidad para los investigadores ha resultado evidente. Asimismo aspira a completar el inventario de trabajos geológicos sobre Aragón, empezado para la provincia de Teruel por la citada obra de RIBA ARDERIU, y que habrá de coronarse por la cercana publicación por el Instituto Geológico de la Memoria explicativa del Mapa de la Provincia de Huesca a escala 1:200.000.

No se oculta al autor, al publicar la presente relación, que pueden oponerse serios reparos al criterio de limitar la bibliografía geológica a una división política, como es la provincia. A ellos se puede responder en parte alegando que nuestra lista bibliográfica abarca los trabajos referentes a las grandes unidades geológicas —en nuestro caso, la Cordillera Ibérica y la depresión del Ebro casi exclusivamente— sobre las que la provincia se extiende. Por otro lado, las recopilaciones de este carácter son muy útiles a los que necesitan documentarse sobre un punto cualquiera del territorio comprendido por la demarcación provincial o a los que han de emprender un trabajo sobre un sector concreto de la misma (por ejemplo, una de las Hojas de 1:50.000 del Instituto Geológico). Aun se puede aducir como justificación, que este criterio geográfico en las obras geológicas tiene muchos precedentes en las Memorias provinciales publicadas en el pasado siglo y debidas a nuestros más ilustres geólogos, como MALLADA, CORTÁZAR, GONZALO y TARÍN, PALACIOS, etc.

Como se ha indicado, nuestra relación no se ciñe estrictamente a los trabajos que se refieren al territorio de la provincia, sino que recoge cuantas obras pueden ilustrar acerca de sus problemas geológicos. Así incluye obras de carácter general y ensayos de síntesis que dan idea de las cuestiones planteadas en los grandes elementos estructurales sobre los que se

(*) SOLÉ SABARÍS (L.) y MORENO CARDONA (I.).— Bibliografía geológica y fisiográfica de las Cordilleras Béticas. Bol. Univ. Granada, año XIV, n.º 71, pp. 467-571. Granada, 1942.

asienta el área provincial; asimismo, recoge todas aquellas publicaciones que estudian zonas limítrofes y tratan, por tanto, problemas comunes a los de nuestra provincia.

Aunque nos parece loable la tendencia de aquellas recopilaciones, como la de SOLÉ SABARÍS y MORENO CARDONA, que enumeran publicaciones no solamente de Geología, sino de todas las divisiones de la Geografía Física (tales como Climatología, Hidrografía, etc.) hemos preferido limitar el alcance de la nuestra a obras propiamente geológicas. Aun así, como se verá en la división por materias de nuestra lista, hemos dado cabida a trabajos sobre Minería y sobre Geografía General, que no pocas veces contribuyen a orientar acerca de temas puramente geológicos. De todos modos, la decisión de reducir las divisiones de nuestra bibliografía va impuesta por el hecho de que sobre alguna de ellas apenas había trabajos que señalar para nuestra provincia y, asimismo, porque se alejan demasiado de nuestra especialidad.

Con un criterio semejante al del trabajo de RIBA, distribuimos nuestra aportación bibliográfica en dos apartados, Geografía Física y Geología, estableciendo en este último una subdivisión que va de acuerdo con el orden normal de materias seguido en los tratados de Geología. Así, pues, nuestro índice es el siguiente:

- | | |
|-----------------------|------------------------------------|
| A) GEOGRAFÍA FÍSICA | 4. ESTRATIGRAFÍA Y PALEOGEOGRAFÍA. |
| 1. GEOGRAFÍA GENERAL. | 5. PALEONTOLOGÍA. |
| 2. MORFOLOGÍA. | 6. TECTÓNICA. |
| B) GEOLOGÍA | 7. GEOLOGÍA GENERAL. |
| 1. MINERALOGÍA. | 8. CARTOGRAFÍA GEOLÓGICA. |
| 2. PETROGRAFÍA. | C) INDICE ALFABETICO DE AUTORES |
| 3. MINERÍA. | |

No se puede decir que la provincia de Zaragoza haya sido excesivamente favorecida por la atención de los geólogos. Como se verá en el croquis adjunto al final de esta publicación, los levantamientos geológicos de detalle en su área son muy escasos: se reducen a los dos de C. SÁENZ (265), (266) y a las exiguas porciones lindantes con Navarra cubiertas por Hojas del Instituto Geológico (Sangüesa, Sos, Sádaba) en el sector N. de la provincia. Para el conjunto provincial, hemos de atenernos a los mapas a 1:400.000 de MARTÍN DONAYRE (255) y PALACIOS (259) y al de HERNÁNDEZ SAMPELAYO (245), que los rectifica sustancialmente; sólo algún sector cuenta, excepcionalmente, con levantamientos a escala 1:200.000, como los debidos a HERNÁNDEZ PACHECO (242) y a MARÍN (254). En cuenta, a los realizados por autores alemanes son de reducida escala, salvo el de RICHTER (262) que está también a 1:400.000.

Esta escasez de cartografía detallada pone en evidencia cuánto queda aún en nuestra provincia por hacer en lo que se refiere a su morfología, su estratigrafía y su tectónica. Son particularmente escasos los estudios de morfología; apenas pueden citarse los de GARCÍA SÁINZ (28), (29), (30), los de DANTÍN (23), ARANEGUI y F. HERNÁNDEZ PACHECO (37) sobre la lagu-

na de Gallocanta y los de este último autor sobre el Mioceno (33), (34), (36) de la comarca. Mejor conocida está la estratigrafía, aunque no pocas cuestiones quedan todavía pendientes de investigación. Para su estudio continúan siendo básicas las antiguas obras de M. DONAYRE (218) y PALACIOS (222); la primera contiene muchos datos y observaciones precisos y exactos, que aun son hoy de utilidad, y la segunda es un minucioso y excelente reconocimiento de la estratigrafía del Sistema Ibérico en el sector correspondiente a nuestra provincia. La síntesis de MALLADA (112), los trabajos de B. MELÉNDEZ sobre el Paleozoico (114), (115), (116), los estudios de conjunto de HERNÁNDEZ SAMPELAYO (106), (108), son también fuentes importantes de necesaria consulta. Asimismo hay que citar los trabajos de SÁENZ (127), (128), (129), (130), sobre el Wealdense y el Terciario, los de ROYO y GÓMEZ sobre el Mioceno (124), (125), (177), y los de JOLY (211), LOTZE (213), RICHTER (225) y RICHTER y TEICHMÜLLER (226) sobre la Cordillera Celtibérica.

En lo que toca a la tectónica volvemos a dar con una reducida bibliografía, que aborda sólo parte de los importantes temas que las unidades de la provincia plantean. Las notas de JOLY (167), (168), con su trabajo ya mencionado (211), las de RICHTER (173), (174), (175), la obra de TRICALINOS (186), las de los autores alemanes antes citadas y la de MELÉNDEZ y HEVIA (172) sobre el Paleozoico del Sistema Ibérico. Como trabajos directamente referentes a la depresión del Ebro sólo podemos citar los de MARÍN (170), SÁENZ (179), FERRANDO (164) y ROYO (177).

A. GEOGRAFIA FISICA

1. GEOGRAFIA GENERAL

1. CASAS TORRES (J. M.). — *Unidad y variedad geográfica del Valle del Ebro*. Publ. Univ. Int. "Menéndez y Pelayo", T. I, pp. 41-85. Santander, 1952.
2. CASAS TORRES (J. M.) y FLORISTÁN SAMANES (A.). — *Bibliografía geográfica de Aragón*. Est. Geogr., año VI, pp. 559-726. Zaragoza, 1945.
3. DANTÍN CERECEDA (J.). — *El medio físico aragonés y el reparto de su población*. Est. Geogr., año III, pp. 51-163. Madrid, 1942.
4. ENCICLOPEDIA ESPASA. — *España*. T. XXI, pp. 1-164. Barcelona, 1923.
5. ESCAGÜÉS JAVIERRE (I.). — *Las Cinco Villas de Aragón*. 238 páginas. Vitoria, 1944.
6. FISCHER (Th.). — *Die Iberische Halbinsel. Länderkunde von Europa*. Vol. II, 2.^a parte (de la colección dirigida por A. Kirchhoff, "Unser Wissen von der Erde"). Viena-Praga-Leipzig, 1893.
7. FLORISTÁN SAMANES (A.). — *La ribera tudelana de Navarra*. Inst. "Príncipe de Viana" y "Juan Sebastián Elcano", 316 pp. Zaragoza, 1951.
8. GARCÍA SÁINZ (L.). — *Las regiones del Ebro medio y sus zonas de regadío*. Est. Geogr., año III, pp. 469-505. Madrid, 1942.

9. INSTITUTO GALLACH. — *Geografía de España* (director científico: don Fernando Valls Taberner. De la parte correspondiente a Aragón es autor D. Andrés Jiménez Soler). 525 pp. Barcelona, 1930.
10. INSTITUTO GEOGRÁFICO Y ESTADÍSTICO. — *Reseña geográfica y estadística de España*. Vol. I, 2.^a edición. Madrid, 1912.
11. JIMÉNEZ SOLER (A.). — *El problema de la variación del clima en la cuenca del Ebro*. Mem. Fac. de Letras, T. I, 129 pp. Zaragoza, 1922.
12. JORDÁN DE ASSO (I.). — *Historia de la Economía Política de Aragón*. Zaragoza, 1798. Publ. por el Cons. Inv. Cient. Estación Est. Piren. Zaragoza, 1947.
13. LAUTENSACH (H.). — *Spanien und Portugal*. Potsdam, 1936.
14. MARTÍN ECHEVARRÍA (L.). — *Geografía de España*. 3 vols. Colec. Labor. Barcelona, 1928.
15. MARTÍN ECHEVARRÍA (L.). — *España. El país y los habitantes*. Edit. Atlante, 488 pp. Méjico, 1940.
16. SORRE (M.). — *Espagne-Portugal*. Géographie Universelle de P. Vidal de la Blache y L. Gallois, T. VII, 1.^a parte, 1.234 pp. París, 1934.
17. WILLKOMM (M.). — *Die Halbinsel der Pyrenäen. Eine geographisch-statistische Monographie*. Leipzig, 1855.

Hemos recogido en este apartado aquellas obras de carácter general más conocidas y prestigiosas, como las de SORRE, MARTÍN ECHEVARRÍA, LAUTENSACH, la descripción de la Enciclopedia Espasa, etc., junto con las pocas monografías que estudian sectores de la provincia (GARCÍA SÁINZ, ESCAGÜÉS, etc.). Asimismo hemos incluido alguna que estudia zonas limítrofes, de analogías muy señaladas con las de nuestra provincia, como la reciente y concienzuda obra de FLORISTÁN SAMANES. Para una documentación completa sobre la Geografía de Aragón, hay que acudir a la recopilación bibliográfica de CASAS TORRES y FLORISTÁN SAMANES. Por lo demás, se encuentran muchos datos geográficos de interés en la Memoria provincial de MARTÍN DONAYRE (218) y, concernientes a zonas adyacentes, en las de MALLADA (215), (216), (217), PALACIOS (221), CORTÁZAR (194), LLOPIS LLADÓ (214), etc., y en las Memorias explicativas de Hojas del Instituto Geológico y Minero del sector N. de la Provincia (207), (209), (210).

2. MORFOLOGÍA

18. ARAMBURU (P.). — *Las saladas de Sástago*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. IV, pp. 428-429. Madrid, 1904.
19. CALVO Y JULIÁN (S.). — *Descripción física y natural de la ciudad de Tarazona y su partido*. Ms. en folio en el archivo de la Real Soc. Arag. Amigos del País. 1781.
20. CARANDELL (J.). — *Geomorfología del borde ibérico entre Alhama y el Monasterio de Piedra*. Ibérica, núms. 650 y 651. Barcelona, 1926.

21. CARANDELL (J.).—*Contribución al estudio de las terrazas cuaternarias de España: Terrazas de algunos ríos andaluces y del río Piedra (Zaragoza)*. 2^{ème}. Rap de la Comm. des Terrasses. Plioc. et Pleist., Union Geograph. Intern., pp. 68-73. Florencia, 1930.
22. CARANDELL (J.) y GÓMEZ DE LLARENA (J.).—*El glaciario cuaternario en los Montes Ibéricos*. Trab. Mus. Nac. Cien. Nat., Serie Geológica, núm. 22. 62 pp. Madrid, 1918.
23. DANTÍN CERECEDA (J.).—*La laguna Salada de Gallocanta (Zaragoza)*. Est. Geogr., año II, pp. 269-301. Madrid, 1941.
24. DANTÍN CERECEDA (J.).—*Localización del endorreísmo aragonés*. Las Ciencias. An. Asoc. Esp. Progs. Cien., año VII, núm. 3, pp. 554-564. Madrid, 1942.
25. DANTÍN CERECEDA (J.).—*Distribución y extensión del endorreísmo aragonés*. Est. Geogr., año III, pp. 595-595. Madrid, 1942.
26. DANTÍN CERECEDA (J.).—*Resumen fisiográfico de la Península Ibérica*. Cons. Sup. Inv. Cient., Inst. "Juan Sebastián Elcano", 2.^a edición, 303 pp. Madrid, 1948.
27. FERRANDO (P.).—*Fisiografía del Oligoceno de la cuenca del Ebro*. Rev. Acad. Cienc. de Zaragoza, T. XVII, pp. 93-111. Zaragoza, 1934.
28. GARCÍA SÁINZ (L.).—*Contribución a los estudios geográficos de la cuenca del Ebro. I: Las zonas de abrasión marina o lacustre del Ebro medio*. Bol. R. Soc. Geogr., T. LXVII, pp. 7-34. Madrid, 1927.
29. GARCÍA SÁINZ (L.).—*Contribución a los estudios geográficos de la cuenca del Ebro. II: La evolución hidrográfica subterránea y los fenómenos de carso en los materiales neógenos del Ebro medio*. Bol. R. Soc. Geogr., T. LXVIII, pp. 16-71. Madrid, 1928.
30. GARCÍA SÁINZ (L.).—*Los principales rasgos morfológicos del Ebro medio*. Las Ciencias, An. Asoc. Esp. Progr. Cien., año IV, núm. 3, pp. 528-538. Madrid, 1939.
31. HERNÁNDEZ PACHECO (E.).—*Los cinco ríos principales de España y sus terrazas*. Trab. Museo Nac. Cien. Nat. Serie geológica, núm. 36, 149 pp. Madrid, 1928.
32. HERNÁNDEZ PACHECO (E.).—*Síntesis fisiográfica y geológica de España*. Junta Ampl. Est. Inv. Cient., Serie Geológica, núm. 38, 584 pp. Madrid, 1932.
33. HERNÁNDEZ PACHECO (F.).—*Fisiografía del Mioceno aragonés*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXI, pp. 334-343. Madrid, 1921.
34. HERNÁNDEZ PACHECO (F.).—*Características fisiográficas y geológicas del Mioceno de Aragón entre el Cinca y el Gállego*. Asoc. Esp. Progr. Cien., Congreso de Oporto, T. VI, pp. 171-181. Madrid, 1921.
35. HERNÁNDEZ PACHECO (F.).—*Rasgos fisiográficos y geológicos del SW. y E. de las tierras navarras*. Príncipe de Viana, núm. 26, pp. 73-89. Pamplona, 1947.
36. HERNÁNDEZ PACHECO (F.).—*Las Bardenas Reales. Rasgos fisiográficos y geológicos*. Príncipe de Viana, núm. 37, pp. 427-440. Pamplona, 1949.

37. HERNÁNDEZ PACHECO (F.) y ARANEGUI (P.). — *La Laguna de Gallocanta y la geología de sus alrededores*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXVI, pp. 419-429. Madrid, 1926.
38. MARCET RIBA (J.). — *Las terrazas del NE. de España*. Mem. R. Ac. Cienc. y Artes de Barcelona, Vol. XXII, núm. 7, pp. 129-174. Barcelona, 1930.
39. MESA (P. A.). — *Reconocimiento hidrológico del valle del Ebro*. Junta General de Estadística. Madrid, 1865.
40. NAVÁS (P. L.). — *La cueva de Maderuela en Vera (provincia de Zaragoza)*. Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. (Actas), serie II, T. IX, pp. 292-300. Madrid, 1900, y Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. I, pp. 125-131. Madrid, 1901.
41. NAVÁS (P. L.). — *La cueva de la Sima en Riela (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. III, pp. 62-65. Madrid, 1903.
42. PANZER (W.). — *El desarrollo de los valles y el clima de la época cuaternaria en el NE. de España*. Trad. esp. en Est. Geogr., año IX, núm. 30, pp. 79-130. Madrid, 1948.
43. PUIG Y LARRAZ (G.). — *Cavernas y simas de España*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XXI, pp. 1-393. Madrid, 1896.
44. PUIG Y LARRAZ (G.). — *Catálogo geográfico y geológico de las cavidades naturales y minas primordiales de España*. Anal. Soc. Esp. Hist. Nat., T. VI, pp. 79-81. Madrid, 1897.
45. SÁNCHEZ PÉREZ (J. A.). — *Excursión a Muel y al pantano de Mezalocha*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. I, pp. 170-171. Madrid, 1901.

La obra de SOLÉ SABARIS y LLOPIS LLADÓ (232) sobre el relieve peninsular, trae resúmenes puestos al día acerca de la morfología de la Cordillera Ibérica y la depresión del Ebro, que servirán para adquirir una visión de conjunto de estas unidades. Las obras, ya citadas, de los autores alemanes sobre la Cordillera Ibérica, son, asimismo, de útil consulta. Contienen también descripciones morfológicas de los elementos estructurales sobre los que se asienta nuestra provincia las memorias de DANTÍN CERECEDA (26) y HERNÁNDEZ PACHECO (32). Los únicos problemas locales abordados son el de las zonas endorreicas aragonesas por DANTÍN CERECEDA (23), (24), (25) y HERNÁNDEZ PACHECO (F.) y ARANEGUI (P.) (37), y el de algunos sectores del Ebro medio por GARCÍA SÁINZ (28), (29), (30).

B. GEOLOGÍA

1. MINERALOGÍA

46. CALAFAT Y LEÓN (J.). — *Minerales termo-luminiscentes de España*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. VIII, pp. 184-191. Madrid, 1908.

47. CALAFAT Y LEÓN (J.). — *Algunos datos sobre los minerales potásicos de Cataluña*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XV, pp. 252-55. [Describe muestras de Remolinos y Mediana (Zaragoza)]. Madrid, 1915.
48. CALDERÓN (S.). — *Revisión de las baritinas españolas*. Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. (Actas), T. XXVII, pp. 126-132. [Cita ejemplares de Rambla de Herrera (Zaragoza)]. Madrid, 1898.
49. CALDERÓN (S.). — *Apuntes sobre el nitro en España*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. I, pp. 199-204. Madrid, 1901.
50. CALDERÓN (S.). — *Los minerales de España*. Junta Ampl. Est. Inv. Cient., 2 tomos de 416 y 561 pp. Madrid, 1910.
51. CANDEL VILA (R.). — *Notas sobre cristales españoles de pirita*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXIV, pp. 341-350. [Describe ejemplares de Fombuena (Zaragoza)]. Madrid, 1924.
52. CASTRO BAREA (P.). — *Los aragonitos de España*. Trab. Mus. Nac. Cien. Nat., Serie geológica, núm. 24, 112 pp. Madrid, 1919.
53. FERNÁNDEZ NAVARRO (L.). — *Localidades españolas de minerales nuevas o poco conocidas*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. IV, pp. 165-180. [Cita ejemplares de Ateca, Tabuena, Moncayo, Bujaraloz y otras localidades de la provincia]. Madrid, 1904.
54. FERRANDO (P.). — *Sobre una panabasa argentífera de Alpartir (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. VI, p. 335. Madrid, 1906.
55. FERRANDO (P.). — *Excursión a las minas de hierro de Tierga (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. X, p. 102. Madrid, 1910.
56. FERRANDO (P.) y ZUAZO (J. L.). — *Minerales de la Sierra de Algairén*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XVIII, pp. 400-401. Madrid, 1918.
57. RIVED (F.). — *Los hierros de la cuenca del río Isuela (Zaragoza)*. Bol. Min. y Metal., año VI, núm. 65, pp. 3-27. Madrid, 1922.
58. SAVIRÓN (P.). — *Saponita de Tauste (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XII, p. 353. Madrid, 1912.

La obra de CALDERÓN (50), que cataloga los minerales españoles, cita muchas especies de localidades zaragozanas que ponen de relieve la riqueza mineralógica de nuestra provincia. Queda, sin embargo, mucho por conocer en este aspecto y sería de desear que las Sierras del Moncayo, de Morata, de Algairén, etc., tan ricas en minerales, fueran más asiduamente exploradas. Más conocidos son los minerales —principalmente yesos y sales— típicos de la depresión del Ebro, alguno de cuyos yacimientos es objeto de explotación industrial, como el famoso criadero de sal de Remolinos.

2. PETROGRAFIA

59. FAURA Y SANS (M.). — *Meteoritos caídos en la Península Ibérica*. Ibérica, Vols. XVII y XVIII, 70 pp. Tortosa, 1922.
60. FERRANDO (P.). — *Rocas hipogénicas de la provincia de Zaragoza*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. VI, pp. 185-186. Madrid, 1906.

61. FERRANDO (P.). — *Presentación de preparaciones microscópicas de basalto de Benabarre (Huesca) y de diabasa espilita de Epila (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. VII, p. 115. Madrid, 1907.
62. FERRANDO (P.). — *El turbal de Villanueva del Gállego*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. IX, pp. 79-80. Madrid, 1909.
63. FERRANDO (P.). — *De una roca eruptiva de Fraga (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Hist. Nat., T. XII, p. 550. Madrid, 1912.
64. FERRANDO (P.). — *Estudio de las rocas eruptivas de la provincia de Zaragoza*. Asoc. Esp. Progr. Ciencias, Congreso de Madrid, T. V, pp. 117-129. Madrid, 1914.
65. FERRANDO (P.). — *Sobre un ejemplar de roca eruptiva procedente del término de Añón (Prov. de Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XIV, p. 257. Madrid, 1914.
66. FERRANDO (P.). — *Filones metalíferos y rocas eruptivas de la Sierra de Algirén*. Publ. Acad. Cienc. de Zaragoza, Curso Conf. Subsuelo de Aragón, pp. 18-32. Zaragoza, 1926.
67. RUBIO (E.) y MESEGUER (J.). — *Rocas hipogénicas*. Mem. Inst. Geol. Min. Esp. (Explicación del nuevo mapa Geológico de España a escala 1:1.000.000). T. XLI, pp. 1-234. Madrid, 1935.
68. QUIROGA (F.). — *Limburgita de Nuévalos (Zaragoza)*. Anal. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XIV, pp. 75-93. Madrid, 1885.
69. SAN MIGUEL DE LA CÁMARA (M.). — *Estudio de las rocas eruptivas de España*. Mem. Acad. Cienc. Exactas, Físicas y Naturales de Madrid, Serie Cienc. Nat., T. VI, 660 pp. Madrid, 1936.
70. SAVIRÓN (P.). — *Turba de Villanueva de Gállego*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. IX, pp. 343-44. Madrid, 1909.
71. SAVIRÓN (P.). — *Nota sobre los carbones minerales de Mequinenza*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XI, pp. 305-306. Madrid, 1911.
72. VILANOVA (J.). — *Sobre una roca silicea fosilífera de Cariñena*. Act. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. VI, p. 73. Madrid, 1877.

Los distintos tipos de rocas eruptivas hallados en la provincia de Zaragoza son reseñados y descritos en el trabajo de FERRANDO (64). Citas y descripciones parciales de rocas ígneas de la provincia se encuentran en la memoria de M. DONAYRE (218), en la de PALACIOS (222), en la de DEREIMS (196) y en la nota de QUIROGA (68), que estudia minuciosamente la limburgita de Nuévalos. Los sedimentos del valle del Ebro y, especialmente, sus conglomerados marginales, cuyo estudio petrográfico tanta luz pudiera arrojar sobre problemas estratigráficos y tectónicos, no han sido hasta ahora objeto de ningún trabajo.

3. MINERIA

73. ALDAMA (J.). — *Apuntes geognóstico-mineros de la provincia de Huesca y parte de la de Zaragoza o el territorio designado con el título de Alto Aragón*. Anal. Min., T. IV, pp. 191-233. Madrid, 1846.

74. ARRECHEA (J.). — *El distrito minero de Zaragoza*. Min. y Metal, n.º 66, pp. 7-31. Madrid, 1946.
75. ARRECHEA (J.). — *El distrito minero de Zaragoza*. Min. y Metal, n.º 78, pp. 32-33. Madrid, 1947.
76. CLAVERO BUIL (M.). — *Yacimientos minerales aragoneses de mayor importancia industrial (2.ª parte: provincia de Zaragoza)*. Rev. Ateneo Científico Escolar, año III, n.º 13, pp. 1-11. Zaragoza, 1918.
77. EZQUERRA DEL BAYO (J.). — *Observaciones geognósticas y mineras sobre la Sierra de Moncayo*. Anal. Min., T. II, pp. 71-92. Madrid, 1841.
78. FERRANDO (P.). — *Nuevos yacimientos carbonosos de la provincia de Zaragoza*. "Combustibles", año VIII, n.º 42, pp. 60-61. Zaragoza, 1948.
79. FERRANDO (P.). — *Génesis de los filones cupríferos y diorita endomórfica de la Sierra de Algairén*. Anal. Univ. Zaragoza, Vol. IX, fasc. 1, pp. 27-37. Zaragoza, 1927.
80. GIMENO CONCHILLOS (A.). — *Estado en que se encuentra el estudio de los criaderos sódicos y potásicos en la depresión del Ebro*. Publ. Acad. Cienc. de Zaragoza. Conf. Porvenir industrial de Aragón, pp. 45-66. Zaragoza, 1922.
81. GIMENO CONCHILLOS (A.). — *Las areniscas cupríferas en Aragón*. Bol. Min. y Metal, n.º 89, pp. 1.031-1.074, y n.º 90, p. 1.103. Madrid, 1924.
82. GIMENO CONCHILLOS (A.). — *Las sales potásicas en la cuenca del Ebro*. Publ. Acad. Cienc. de Zaragoza. Curso Conf. Subsuelo de Aragón, pp. 177-191. Zaragoza, 1925.
83. GIMENO CONCHILLOS (A.). — *Explotación y beneficio de los cobres de Aragón*. Publ. Acad. de Cienc. de Zaragoza. Curso Conf. Subsuelo de Aragón, pp. 5-17. Zaragoza, 1926.
84. LASALA (J. G.). — *Sobre la explotación del sulfato sódico en Calatayud*. Rev. Minera, T. V, pp. 724-727. Madrid, 1854.
85. LASALA (J. G.). — *Sobre el criadero de asfalto de Torrelapaja*. Rev. Minera, T. V, pp. 206-210. Madrid, 1854.
86. LASALA (J. G.). — *Noticia del depósito de lignito de Torrelapaja*. Rev. Minera, T. V, pp. 323-327. Madrid, 1854.
87. LEYTAO (J.). — *Notice sur le district metallifère du Moncayo dans le royaume d'Aragon*. An. des Mines, Vol. I, 5ème. Série, pp. 107-112. Paris, 1852.
88. MAESTRE (A.). — *Descripción geognóstica y minera del distrito de Cataluña y de Aragón*. Anal. Min. T. III, pp. 193-278. Madrid, 1845.
89. MORA (A.). — *Posibilidades de la riqueza carbonífera de Aragón*. Univ. Zaragoza. Conf. de Ampliación, Cátedra de Química Técnica, Vol. I, pp. 71-79. Zaragoza, 1942.
90. PELLEGERO SOTERAS (J.). — *Minas de cobre de Fombuena (Zaragoza). Breve reseña histórica del coto minero y consideraciones sobre el porvenir del mismo*. 10 pp. Zaragoza, 1930.
91. ROMERO ORTIZ (J.). — *Mequinenza. Estudio de la cuenca lignitifera del Ebro y Segre*. Bol. Min. y Metal, n.º 58, pp. 1-71, y n.º 59, pp. 1-43. Madrid, 1922.

92. ROMERO ORTIZ (J.).—*Las sales alcalinas de las provincias de Zaragoza y Huesca*. Bol. Min. y Metal., año VIII, n.º 91, pp. 1.187-1.290. Madrid, 1924.
93. RUIZ ORDÓÑEZ (J.).—*Salinas de Castellar cerca del Ebro*. Rev. Minera, T. II, pp. 627-632. Madrid, 1851.
94. RUIZ ORDÓÑEZ (J.).—*Descripción de dos minas situadas en los términos de Munébrega y Ateca en el distrito de Zaragoza*. Rev. Minera, T. II, pp. 148-152. Madrid, 1851.

La minería de la provincia de Zaragoza tiene en la actualidad escasa importancia, pues se reduce casi exclusivamente a la explotación del lignito de Mequinenza y de la sal de las minas de Remolinos. Una exposición del estado actual de la misma se encontrará en la publicación de ARRECHEA (74), que en varios artículos del número 66 de la revista "Minería y Metalurgia" reseña los criaderos notables de la provincia y sus industrias mineras más importantes. En la bibliografía mencionada son de destacar los extensos y minuciosos estudios de ROMERO ORTIZ sobre las sales alcalinas del valle del Ebro (92) y la zona minera de Mequinenza, y los de GIMENO CONCHILLOS sobre los cobres de Aragón (81), (83) y las sales de la cuenca del Ebro (80), (82). Para la bibliografía minera de las zonas colindantes se puede recurrir al trabajo de RIBA Y ARDERIU (224), que contiene una completa bibliografía de la minería de Teruel, y a los volúmenes de bibliografía minera que edita el Consejo de Minería; para las cifras de producción minera deben consultarse las estadísticas anuales que dicha entidad publica.

4. ESTRATIGRAFIA Y PALEOGEOGRAFIA

95. AGUILAR (C. L.).—*Apuntes para el estudio del mioceno bilbilitano*. Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. (Actas), Serie II, T. VIII, pp. 127-128. Madrid, 1899.
96. AGUILAR (C. L.).—*Mioceno lacustre de la comarca bilbilitana*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. II, pp. 312-327. Madrid, 1902.
97. ARÁNZAZU (J. M.).—*Apuntes para una descripción físico-geológica de las provincias de Burgos, Logroño, Soria y Guadalajara*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. IV, pp. 1-47. Madrid, 1877.
98. CAREZ (L.).—*Etude des terrains crétacés et tertiaires du Nord de l'Espagne*. Thèse Univ. París, 1881.
99. DÉPERET (Ch.) y VIDAL (L. M.).—*Sur le bassin oligocène de l'Ebre et l'histoire tertiaire de l'Espagne*. C. R. Ac. Sc., T. CLVI, p. 427. París, 1913.
100. DEREIMS (A.).—*Note sur les terrains paleozoïques d'Espagne*. Bull. Soc. Geol. Fr. 3ème. serie, T. XXVII, pp. 779-780. París, 1899.
101. FERRANDO (P.).—*Estratigrafía del Moncayo*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XVIII, p. 200. Madrid, 1918.
- 101 bis. FERRANDO (P.).—*Sobre el estudio del Oligoceno en Cataluña y Aragón*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXI, p. 229. Madrid, 1921.

102. FERRANDO (P.). — *El Pleistoceno de los alrededores de Zaragoza*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXV, pp. 437-440. Madrid, 1925.
103. GÓMEZ DE LLARENA (J.). — *Una excursión por el Mioceno de La Zaida y Sástago*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XVI, pp. 223-224. Madrid, 1916.
104. GÓMEZ DE LLARENA (J.). — *La estratigrafía del Moncayo*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XVII, pp. 568-572. Madrid, 1917.
105. GÓMEZ DE LLARENA (J.). — *Nuevos yacimientos fosilíferos del terciario continental del valle del Jalón (Zaragoza)*. Libro Jubilar Inst. Geol. Min. Esp., T. I, pp. 315-330. Madrid, 1950.
106. HERNÁNDEZ SAMPELAYO (P.). — *El cambriano en España*. Mem. presentada al XVI Congr. Geol. Inst. en Washington. Inst. Geol. Min. Esp., 199 pp. Madrid, 1933.
107. HERNÁNDEZ SAMPELAYO (P.). — *El sistema cambriano*. Mem. Inst. Geol. Min. Esp., T. XLI, pp. 291-529. Madrid, 1935.
108. HERNÁNDEZ SAMPELAYO (P.). — *El sistema siluriano*. Mem. Inst. Geol. Min. Esp., T. XLV, 2 fascículos de 592 y 254 pp. Madrid, 1942.
109. JOLY (H.). — *Observations stratigraphiques sur l'Oxfordien et le Lusitanien en certains points de la Chaîne Celtibérique (Espagne)*. C. R. Ac. Sc., T. 176, p. 118. París, 1923.
110. JOLY (H.). — *Sur la constitution du jurassique a Torrelapaja et Berdejo (Chaîne Celtibérique)*. Provinces de Saragosse et de Soria (Espagne). C. R. Ac. Sc., T. 176, p. 200. París, 1923.
111. LOTZE (Fr.). — *Über Analogien zwischen den Faziesverhältnissen des Tertiärbeckens von Calatayud (Spanien) und des deutschen Zechsteinbeckens*. Zt. Deutsch. Geol. Ges, Bd. 80, pp. 151-158. Berlín, 1928.
112. MALLADA (L.). — *Explicación del Mapa Geológico de España*. Mem. Com. Map. Geol. Esp. — T. I: *Rocas hipogénicas y sistema estratocristalino*. 558 pp. 1895. — T. II: *Sistemas cambriano y siluriano*. 515 pp. 1896. — T. III: *Sistemas devoniano y carbonífero*. 405 pp. 1898. — T. IV: *Sistemas permiano, triásico, liásico y jurásico*. 514 pp. 1902. — T. V: *Sistemas infracretáceo y cretáceo*. 519 pp. 1904. — T. VI: *Sistemas plioceno, diluvial y aluvial*. 644 pp. Madrid, 1911.
113. MARÍN (A.). — *Algunas notas estratigráficas sobre la cuenca terciaria del Ebro*. Bol. Inst. Geol. Esp., T. XLVII, pp. 111-129, y C. R. Congr. Geol. Inst., IV^{ème} fasc., pp. 1.943-1.957. Madrid, 1926.
114. MELÉNDEZ (B.). — *Los terrenos cámbricos de la península Hispánica*. Trab. Inst. Cien. Nat. "José de Acosta", Serie Geológica, T. I, n.º 1, 179 pp. Madrid, 1943.
115. MELÉNDEZ (B.). — *Nuevos datos para la estratigrafía del Paleozoico aragonés*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XLII, pp. 129-150. Madrid, 1944.
116. MELÉNDEZ (B.). — *Contribución al estudio del paleozoico aragonés*. Trab. Inst. Nac. Cien. Nat. "José de Acosta". Serie Geológica, T. III, n.º 1, 149 pp., y Asoc. Esp. Progr. Cienc., año XIII, n.º 2, pp. 353-360. Madrid, 1944.

117. MELÉNDEZ (B.). — *El sistema Devónico en la Península Hispánica*. Las Ciencias, Anal. Asoc. Esp. Progr. Cienc., año XVI, n.º 3, pp. 468-479. Madrid, 1951.
118. NAVÁS (L.). — *Del Mioceno de Aragón*. Ibérica, año 12, n.º 632, pp. 378-379. Barcelona, 1926.
119. PALACIOS (P.). — *Nota acerca de la constitución estratigráfica del Moncayo*. Bol. Inst. Geol. y Min. de Esp., T. XXXVIII, pp. 3-11. Madrid, 1917.
120. PALACIOS (P.). — *La constitución estratigráfica del Moncayo*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XVIII, pp. 101-103. Madrid, 1918.
121. PALACIOS (P.) y SÁNCHEZ LOZANO (R.). — *La formación wealdense en las provincias de Soria y Logroño*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XII, pp. 109-140. Madrid, 1885.
122. RÍOS (J. M.^a). — *Reconocimiento geológico de una parte de las provincias de Cuenca y Guadalajara*. II Parte: *Paleogeografía e historia geológica del Sistema Ibérico, según Richter y Teismüller*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XLII, pp. 263-285. Madrid, 1944.
123. ROYO Y GÓMEZ (J.). — *La facies continental en el cretáceo inferior ibérico*. Asoc. Esp. Progr. Cienc., T. VI, Congr. de Oporto, pp. 221-236. Madrid, 1921.
124. ROYO Y GÓMEZ (J.). — *El Mioceno continental ibérico y su fauna malacológica*. Com. Inv. Paleont. y Prehist. Mem. n.º 30, 230 pp. Madrid, 1922.
125. ROYO Y GÓMEZ (J.). — *Edad de las formaciones yesíferas del terciario ibérico*. Bol. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXVI, pp. 259-279. Madrid, 1926.
126. ROYO Y GÓMEZ (J.). — *Sur la présence de marnes et des gypses paléogènes dans le haut bassin du Tage*. C. R. Soc. Geol. Fr., T. XVI, pp. 71-74. Paris, 1926.
127. SÁENZ (C.). — *Acerca de la extensión superficial de los yesos terciarios en la cuenca del Ebro*. Publ. Conf. Sind. Hidrográf. Ebro, Conferencia Mundial de Energía, Sesión en Barcelona, 1929. Sección B, 10 pp. Zaragoza, 1929.
128. SÁENZ (C.). — *Notas acerca de la distribución estratigráfica del Terciario lacustre en la parte septentrional del territorio español*. Publ. Conf. Sind. Hidrogr. Ebro, T. XXXVI, pp. 1-29. Zaragoza, 1931.
129. SÁENZ (C.). — *Notas para el estudio de la facies Wealdica española*. Asoc. Esp. Progr. Cienc., Congreso de Lisboa, T. V, pp. 59-77. Madrid, 1932.
130. SÁENZ (C.). — *Verdadera edad de las manchas del pretendido Terciario marino del centro de España*. Notas y datos de Estratigrafía Española, Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XLI, pp. 227-232. Madrid, 1943.
131. SÁENZ (C.). — *Datos para el estudio de la Paleogeografía del Jurásico superior y del Cretáceo inferior en el NE. de España*. Minist. Obras Públicas, Dir. Gen. Obras Hidráulicas. Public. Asesoría Geol, n.º 1, pp. 5-12. Madrid, 1948.

132. SCHMIDT (M.). — *Probleme in der Westmediterranen Kontinentaltrias und Versuche zu ihrer Lösung*. Assoc. pour l'étude geol. de la Medit. Occid., Vol. IV, n.º 3, 55 pp. Barcelona, 1937.
133. VERNEUIL (E. de). — *Del terreno cretáceo de España*. Rev. Min., T. III, pp. 339, 361, 464. Madrid, 1852.
134. VERNEUIL (E. de). — *Apuntes sobre los terrenos de Alhama de Aragón*. Rev. Minera, T. IV, pp. 319-321. Madrid, 1853.
135. VERNEUIL (E. de). — *Terrenos cretáceos de Aragón*. Rev. Minera, T. IV, pp. 319-321. Madrid, 1853.
136. VERNEUIL (E. de) y LORIÈRE. — *Observations géologiques et tableau des altitudes observées en Espagne pendant l'année 1853*. Bull. Soc. Geol. Fr., T. XI, pp. 661-711. París, 1854.
137. WURM (A.). — *Untersuchungen über den geologischen Bau und die Trias von Aragonien*. Zeitsch. d. Deutsch. Geol. Ges. Bd. 63, pp. 38-175. Berlin, 1911.

El Paleozoico de la provincia cuenta con abundante bibliografía, en la que hay que destacar, al lado de la síntesis de MALLADA (112) y de las de HERNÁNDEZ SAMPELAYO (106), (107), (108) sobre el Cambriano y el Siluriano; los trabajos de PALACIOS (222), LOTZE (213), RICHTER (225) y MELÉNDEZ (114), (115), (116), (117). El mesozoico de la Cordillera Celtibérica está asimismo bastante bien estudiado en las citadas obras de PALACIOS Y RICHTER y en las de VERNEUIL (133), (134), (135), WURM (137), DEREIMS (196) y JOLY (211). Para los terrenos terciarios hay que consultar los trabajos de MARÍN (113), SÁENZ (127), (128), (130), ROYO (124), (125), (126) y RICHTER Y TEICHMÜLLER (226). La Paleogeografía del Sistema Ibérico está tratada en esta última obra, acerca de la cual hay un resumen en español debido a RÍOS (122).

5. PALEONTOLOGIA

138. BATALLER (J. R.). — *Enumeración de las especies nuevas del cretácico de España*. Mem. R. Ac. Cienc. Barcelona, T. XXVII, n.º 11, pp. 373-441. (Cita una especie de Murillo de Gállego). Barcelona, 1945.
139. CRUSAFONT (M.). — *Los jiráfidos fósiles de España*. Mem. y Com. Inst. Geol. Diputación Barcelona, T. VIII, 239 pp. Barcelona, 1952.
140. CRUSAFONT (M.) y VILLALTA (J. F. de). — *Los castores fósiles de España. I. Parte general descriptiva (con la colaboración de J. R. Battaller)*. — II. CRUSAFONT PAIRÓ (M.). — *Los castores fósiles de España. Biometría*. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., T. LXI, pp. 319-449. Madrid, 1948.
141. DUBAR (G.). — *Brachiopodes liasiques de Catalogne et des regions voisines*. Butll. Ins. Catalana d'Historia Natural, 2.ª serie, Vol. XXXI, núms. 4, 5 y 6, pp. 103-180. Barcelona, 1931.

142. FERRANDO (P.).—*Sobre un yacimiento oligoceno en la cuenca del Ebro*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. T. XXII, p. 386. Madrid, 1922.
143. FERRANDO (P.).—*Nota preliminar sobre el yacimiento fosilífero de Nombrevilla (Zaragoza)*. Rev. Acad. Cienc. Zaragoza, T. IX, pp. 10-14. Zaragoza, 1925.
144. FERRANDO (P.).—*Más sobre el yacimiento de mamíferos miocenos de Nombrevilla (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Hist. Nat., T. XXV, p. 253. Madrid, 1925.
145. HERNÁNDEZ PACHECO (E.).—*Nuevos yacimientos de vertebrados miocenos y deducciones de orden paleofisiográfico*. Asoc. Esp. Progr. Cienc., Congreso de Oporto, T. VI, pp. 159-181. Madrid, 1921.
146. HERNÁNDEZ PACHECO (F.).—*Excursión al yacimiento de mamíferos de Nombrevilla (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Hist. Nat., T. XXV, pp. 249-251. Madrid, 1925.
147. HERNÁNDEZ PACHECO (F.).—*Nota sobre la estratigrafía y los mamíferos miocenos de Nombrevilla (Zaragoza)*. C. R. Congr. Geol. Intern., IV^{ème}. fasc., pp. 2.003-2.009. Madrid, 1926, y Bol. Inst. Geol. Esp., T. XLVII, 2.^a parte, pp. 439-448. Madrid, 1926.
148. INGUNZA (R. de).—*Algunas indicaciones sobre la extraña naturaleza de los coprolitos de Terrer en la provincia de Zaragoza*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. I, pp. 257-265. Madrid, 1874.
149. LÓPEZ DE ZUAZO (J.).—*Sobre el yacimiento de mamíferos miocenos de Nombrevilla (Zaragoza)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. T. XXV, p. 253. Madrid, 1925.
150. MALLADA (L.).—*Catálogo general de las especies fósiles encontradas en España*. Bol. Com. Map. Geol. Esp., T. XVII, pp. 1-253. Madrid, 1891.
151. MALLADA (L.).—*Sinopsis de las especies fósiles que se han encontrado en España*. Bol. Com. Map. Geol. Esp., T. I. Sist. Paleozoico. T. II. Sist. Triásico y jurásico. T. XIV. Sist. Cretácico inferior. T. XVIII. Sist. Cretácico superior. Madrid, 1874-1881.
152. MARTÍN DONAYRE (F.).—*Nota sobre fósiles silurianos*. Rev. Minera, T. XIV, p. 643. Madrid, 1863.
153. MELÉNDEZ (B.).—*Cistideos de España*. Las Ciencias, Anal. Asoc. Esp. Progr. Cienc., año XI, n.º 2, pp. 275-285. Madrid, 1946.
154. NAVÁS (L.).—*El Chirosauros ibericus sp. nov.* Bol. Soc. Arag. Cien. Nat., T. V, pp. 208-213. Zaragoza, 1906.
155. NAVÁS (P. L.).—*Excursión científica a Casa de la Vega. Embid de Ariza (Zaragoza)*. Rev. Acad. Cienc. Zaragoza, T. XIX, pp. 30-40. Zaragoza, 1936.
156. ROYO Y GÓMEZ (J.).—*Los vertebrados del Cretácico español de fa-
cies wealdica*. Bol. Inst. Geol. Min. de Esp., T. XLVII, pp. 171-176. Madrid, 1926.
157. VILLALTA (J. F.) y CRUSAFONT (M.).—*Noticia preliminar sobre una
fauna de mamíferos Aquitanienses en Cetina de Aragón (Zarago-
za)*. Las Ciencias, año X, n.º 4, pp. 866-873. Madrid, 1945.

158. VILLALTA (J. F.) y CRUSAFONT (M.). — *Un Anchitherium en el Pontienense español: Anchitherium Sampelayoi nova sp.* Not. y Com. Inst. Geol. y Min. Esp., n.º 14, pp. 49-81. Madrid, 1945.
159. VILLALTA (J. F.) y CRUSAFONT (M.). — *Les gisements de mammifères du Néogène espagnol. VI. Bassin de Calatayud-Teruel.* C. R. Somm. Soc. Geol. Fr., n.º 15, pp. 315-316. París, 1947.
160. VILLALTA (J. F.) y CRUSAFONT (M.). — *Les gisements de mammifères du Néogène espagnol. VIII. Bassin du Duero.* C. R. Somm. Soc. Geol. Fr., n.º 10, pp. 186-188. París, 1948.

Cuenta la provincia con un famoso yacimiento de vertebrados, el de Nombrevilla, situado en la cuenca de Calatayud-Teruel, en torno al cual gira buena parte de la bibliografía de este apartado: las notas de FERRANDO (143), (144), las de F. HERNÁNDEZ PACHECO (146), (147), las de VILLALTA y CRUSAFONT (158), (159) y las obras de este último autor (139), (140). Los fósiles de terrenos paleozoicos quedan enumerados principalmente en los trabajos de MARTÍN DONAYRE (218), PALACIOS (222), LOTZE (213), MELÉNDEZ (114), (115), (116) y HERNÁNDEZ SAMPELAYO (107), (108). Para los del Mesozoico se deben consultar los de DEREIMS (196), JOLY (211) y RICHTER (225).

6. TECTÓNICA

161. CUETO Y RUI-DÍAZ (E.). — *Algunas consideraciones sobre la tectónica de la Península Ibérica.* Reseñas Cient. Soc. Esp. Hist. Nat., T. III, pp. 65-141. Madrid, 1932.
162. FALLOT (P.). — *Sur les connexions de la Chaîne Ibérique.* Bullt. Inst. Catal. d'Hist. Nat., T. XXXIII, pp. 382-387. Barcelona, 1934.
163. FALLOT (P.) y BATALLER (J. R.). — *Sur la tectonique de la bordure méridionale du bassin de l'Ebre et des montagnes du littoral méditerranéen entre Tortosa et Castellon (Espagne).* C. R. Ac. Sc., T. CLXXXII, pp. 275-277. París, 1926.
164. FERRANDO (P.). — *Tectónica del valle del Ebro.* Univ. de Zaragoza. Rev. Cultura y Vida Universitaria, año I, n.º 3, pp. 217-220. Zaragoza, 1924; y Bol. Soc. Iber. Cienc. Natur., T. VII, pp. 49-53. Zaragoza, 1925.
165. FERRANDO (P.). — *Pliegues cretáceos de Embid de Ariza.* Bol. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXVII, pp. 476-478. Madrid, 1927.
166. HAHNE (C.). — *Stratigraphische und tektonische Untersuchungen in den Provinzen Teruel, Castellon und Tarragona.* Diss. Berlin, 1930. Trad. española de M. SAN MIGUEL en Publ. Extr. sobre Geol. de España. T. II, pp. 53-97. (Discusión del terciario de las cuencas del Ebro y Calatayud-Teruel). Madrid, 1943.
167. JOLY (Ch.). — *Note préliminaire sur l'allure générale et l'âge des plissements de la Chaîne Celtibérique (Espagne).* C. R. Ac. Sc., T. CLXXV, n.º 21, pp. 976-978. París, 1922.

168. JOLY (Ch.).—*Sur la présence d'écaillés ou de lambeaux de charriage dans la Chaîne Celtibérique [Provinces de Saragosse, Logroño et Soria (Espagne)]*. C. R. Ac. Sc., T. CLXXV, pp. 1.185-1.187. París, 1922.
169. LLOPIS LLADÓ (N.).—*Sobre la estructura de Navarra y los enlaces occidentales del Pirineo*. Miscelánea Almera, 1.^a parte, pp. 159-186. Barcelona, 1945.
170. MARÍN (A.).—*La depresión del Ebro. La tectónica y los yacimientos minerales*. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., T. LVII, 1.^{er} fasc., pp. 1-59. Madrid, 1945.
171. MELÉNDEZ (B.) y HEVIA (I.).—*Tectónica del Cámbrico aragonés*. Anal. Asoc. Esp. Progr. Cienc., año VIII, pp. 705-709. Madrid, 1943.
172. MELÉNDEZ (B.) y HEVIA (I.).—*Consideraciones sobre la tectónica del Paleozoico aragonés*. "Las Ciencias", Anal. Asoc. Esp. Progr. Cienc., año XIII, n.º 2, pp. 353-360. Madrid, 1948.
173. RICHTER (G.).—*Abscherungserscheinungen in der Trias der Iberischen Ketten*. Geolog. Rundschau, T. 22, pp. 19-25. Berlín, 1931a.
174. RICHTER (G.).—*Ein Fiederflexurensystem am Rand eines Spanischen Miozänbeckens*. Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Nr. 9, pp. 81-96. Berlín, 1931.
175. RICHTER (G.).—*Der Graben von Morés*. Abh. d. Preus. Geol. Land. Anst., Neue Folge, Heft 139. Berlín, 1932.
176. ROYO Y GÓMEZ (J.).—*Tectónica del terciario continental ibérico*. C. R. Congr. Geol. Inst. 2.^{ème} fasc., pp. 593-625. Madrid, 1926.
177. ROYO Y GÓMEZ (J.).—*Tectónica del terciario continental ibérico*. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., T. XLVII, pp. 129-168. Madrid, 1926.
178. ROYO Y GÓMEZ (J.).—*Tectonics of Iberian Continental Tertiäres*. The Panamerican Geologist., Vol. XLVII, pp. 95-108. 1927.
179. SÁENZ (C.).—*Estructura general de la cuenca del Ebro*. Est. Geogr., n.º 7, pp. 249-279. Madrid, 1942.
180. SEIDLITZ (W. von).—*Der geologische Aufbau Spaniens*. Jaenische Zeit. für Nat. 1926. Trad. española por M. SAN MIGUEL. — *La constitución geológica de España y de la región del Mediterráneo Occidental*. Public. extr. sobre Geol. de Esp., T. III, pp. 227-237. Madrid, 1946.
181. STAUB (R.).—*Gedanken zur tektonik Spaniens*. Vierteljahr. der Naturf. Ges., Bd. 71. Zürich, 1926. Trad. española por A. Carbonell Trillo-Figueroa en Mem. R. Ac. Cienc. Córdoba, 85 pp. Córdoba, 1927.
182. STILLE (H.).—*Ueber westmediterrane Gebirgszusammenhänge*. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Bd. XII, n.º 3, 62 pp. Berlín, 1927. Trad. española por M. SAN MIGUEL en Publ. Extr. sobre Geol. de España. T. I, pp. 25-70. Madrid, 1942.
183. STILLE (H.).—*Ueber Einseitigkeiten in der germano-typen Tektonik Nord Spaniens und Deutschland*. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. Berlín, 1930. Trad. española por M. SAN MIGUEL en Publ. Extr. sobre Geol. de España, T. III, pp. 287-289. Madrid, 1946.

184. STILLE (H.).—*Die Keltiberische Scheitelung*. Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. Nr. 10. Berlín, 1931. Trad. española por M. SAN MIGUEL en Publ. Extr. sobre Geol. de España, T. IV, pp. 297-307. Madrid, 1948.
185. SUSS (E.).—*La Faz de la Tierra*. Trad. española por P. de Novo. Madrid, 1923-30.
186. TRICALINOS (J.).—*Untersuchungen über den Bau der Keltiberischen Ketten des nordöstlichen Spaniens*. Zeit. der Deutsch. Geol. Ges., Bd. 80, pp. 409-482. Berlin, 1928.

Aparte de algunos ensayos de síntesis que estudian la estructura, conexiones, etc., de grandes unidades geológicas —como los de CUETO (161), STILLE (182), (183), (184), STAUB (181), SEIDLITZ (180)— y que pueden servir para encuadrar estudios de detalle, contiene esta lista escaso número de trabajos que versen sobre las unidades de la provincia. La tectónica del Paleozoico se conoce gracias a las monografías de MELÉNDEZ Y HEVIA (171), (172), LOTZE (213), RICHTER (225) y RICHTER y TEICHMÜLLER (226). A estas dos últimas obras hay que acudir también para el estudio de la tectónica de los terrenos mesozoicos, y a las de HAHNE (166), JOLY (211), (167), (168) y RICHTER (173), (175). La estructura de la cuenca del Ebro ha sido tratada por BORN (191), SÁENZ (179), FERRANDO (164), ROYO GÓMEZ (176) y MARÍN (170).

7. GEOLOGÍA GENERAL

187. ALMELA (A.) y RÍOS (J. M.^a).—*Explicación al Mapa Geológico de la Provincia de Lérida (escala 1:200.000)*. Inst. Geol. Min. Esp., 193 pp. Madrid, 1947.
188. ALMELA (A.) y RÍOS (J. M.^a).—*Estudio geológico de la zona subpirenaica aragonesa y de sus sierras marginales*. 1.^{er} Congr. Int. del Pirineo. Inst. Est. Piren., 28 pp. Zaragoza, 1951.
189. BATALLER (J. R.).—*Bibliografía del Cretácico de España*. Est. Geol., n.º 1, pp. 7-108. Madrid, 1945.
190. BIROT (P.).—*A propos de quelques travaux récents sur la Chaîne Celtibérique et ses annexes*. Ann. de Geogr., T. XLIII, pp. 96-99. París, 1934.
191. BORN (A.).—*Das Ebrobecken. Eine Skizze seiner Entstehung und seines geologischen Aufbaus*. Neues Jahrb. Min. Geol. Pal., Bd. XLII, pp. 610-727. Berlin, 1919.
192. CASTEL (C.).—*Descripción física, geognóstica, agrícola y forestal de la provincia de Guadalajara*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. VII, pp. 331-395. Madrid, 1880.
193. CASTEL (C.).—*Descripción geológica de la provincia de Guadalajara*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. VIII, pp. 157-264. Madrid, 1881.

194. CORTÁZAR (D. de). — *Bosquejo físico-geológico y minero de la provincia de Teruel*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XII, pp. 263-607. Madrid, 1885.
195. DALLONI (M.). — *Étude géologique des Pyrénées de l'Aragon*. 444 pp. Tip. y Lit. Barlatier. Marsella, 1910.
196. DEREIMS (A.). — *Recherches géologiques dans le Sud de l'Aragon*. Thèse doct. Ed. Bigot Fr., 199 pp. Lille, 1898.
197. DOUVILLÉ (R.). — *La Péninsule Ibérique A. Espagne*. Hand. d. Reg. Geol., Bd. III. Heidelberg, 1911.
198. FALLOT (P.) y BATALLER (J. R.). — *Itinerario geológico a través del Bajo Aragón y el Maestrazgo*. Mem. R. Ac. Ciencias y Artes de Barcelona, Vol. XX, n.º 8, pp. 227-367. Barcelona, 1927.
199. FERNÁNDEZ DE CASTRO (M.). — *Noticia del estado de los trabajos del Mapa Geológico de España en 1.º de julio de 1874*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. III, pp. 1-90 (citas pp. 58 a 60 y 81). Madrid, 1876.
200. FERRANDO (P.). — *Sobre geología de Aragón*. Bol. Soc. Ibér. Cienc. Nat., T. XXIV, pp. 150-163. Zaragoza, 1925.
201. GOMBAU (I.). — *Reseña físico-geológica de la provincia de Tarragona*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. IV, pp. 181-250. Madrid, 1877.
202. GÓMEZ DE LLARENA (J.). — *Excursiones a las sierras de la Demanda, Urbión y Moncayo*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XVI, pp. 505-506. Madrid, 1916.
203. GÓMEZ DE LLARENA (J.). — *Excursiones geológicas por la región meridional de la provincia de Zaragoza*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XIX, pp. 163-164. Madrid, 1919.
204. HERNÁNDEZ PACHECO (E.). — *Ensayo de una síntesis geológica del Norte de la Península Ibérica*. Trab. Mus. Nac. Cienc. Nat., Serie Geológica, n.º 7, 133 pp. Madrid, 1917.
205. HERNÁNDEZ PACHECO (E.). — *Rasgos fundamentales de la constitución e historia geológica del solar ibérico*. Discurso de recepción en la R. Ac. Cienc. Exact. Fis. y Natur. Madrid, 1922.
206. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Memoria explicativa de la Hoja n.º 282 "Tudela"*. Madrid, 1934.
207. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Memoria explicativa de la Hoja n.º 245 "Sádaba"*. Madrid, 1941.
208. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Memoria explicativa de la Hoja n.º 247 "Ayerbe"*. Madrid, 1950.
209. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Memoria explicativa de la Hoja n.º 207 "Sos del Rey Católico"*. Madrid, 1950.
210. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Memoria explicativa de la Hoja n.º 174 "Sangüesa"*. Madrid, 1950.
211. JOLY (H.). — *Études géologiques sur la Chaîne Celtibérique (Prov. de Teruel, Saragosse, Soria, Logroño-Espagne)*. C. R. Congr. Geol. Intern., II fasc., pp. 523-585. Madrid, 1927.
212. JORDÁN DE ASSO (J.). — *Introducción a la Historia Natural del Reino de Aragón*. Real Soc. Aragon. de Amigos del País. Zaragoza, 1789.

213. LOTZE (Fr.). — *Stratigraphie und Tektonik des keltiberischen Grundgebirges*. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Bd. 14, n.º 3, 320 pp. Berlín, 1929.
214. LLOPIS LLADÓ (N.). — *Contribución al conocimiento de la morfoestructura de los Catalánides*. Inst. Lucas Mallada, Sec. de Geomorfología, 372 pp. Barcelona, 1947.
215. MALLADA (L.). — *Descripción física y geológica de la provincia de Huesca*. Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. VI, 439 pp. Madrid, 1878.
216. MALLADA (L.). — *Reconocimiento geológico de la provincia de Navarra*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. IX, pp. 1-64. Madrid, 1882.
217. MALLADA (L.). — *Reconocimiento geográfico y geológico de la provincia de Tarragona*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XVI, pp. 1-177. Madrid, 1889.
218. MARTÍN DONAYRE (F.). — *Bosquejo de una descripción física y geológica de la provincia de Zaragoza*. Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. I, 128 pp. Madrid, 1873.
219. MESEGUER PARDO (J.). — *Catálogo de las publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España*. 366 pp. Madrid, 1947.
220. NAVÁS (L.). — *El Moncayo. Aspecto geológico*. Rev. Acad. Cienc. de Zaragoza, T. XV, pp. 60-75. Zaragoza, 1931.
221. PALACIOS (P.). — *Descripción física, geológica y agrícola de la provincia de Soria*. Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. XVI, 558 pp. Madrid, 1890.
222. PALACIOS (P.). — *Reseña geológica de la región meridional de la provincia de Zaragoza*. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XIX, pp. 1-112. Madrid, 1892.
223. PALACIOS (P.). — *Los terrenos mesozoicos de Navarra*. Bol. Inst. Geol. Esp., T. XL, pp. 1-155. Madrid, 1919.
224. RIBA Y ARDERIU (O.). — *Bibliografía geológica y fisiográfica de la provincia de Teruel*. "Teruel", T. I, n.º 2, pp. 7-89. Teruel, 1949.
225. RICHTER (G.). — *Die Iberischen Ketten zwischen Jalon und Demanda*. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Bd. XVI, n.º 5, pp. 47-118. Berlín, 1930.
226. RICHTER (G.) y TEICHMÜLLER (R.). — *Die Entwicklung der Keltiberischen Ketten*. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., T. III, Heft. 7, pp. 1-108. Berlín, 1933.
227. ROYO Y GÓMEZ (J.). — *Excursión a Calatayud, Teruel, Albarracín y diversos lugares de la provincia de Castellón*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXXIV, pp. 234-236. Madrid, 1934.
228. SÁENZ (C.). — *Estudio de las condiciones geológicas del emplazamiento del vaso del Pantano de las Torcas en el río Huerva*. Publ. Conf. Sind. Hidrográf. Ebro, T. XXVI, pp. 1-59. Zaragoza, 1929.
229. SÁENZ (C.). — *Estudio de las condiciones geológicas del emplazamiento del vaso del Pantano de la Tranquera, en el río Mesa (provincia de Zaragoza)*. Carenas. Publ. Conf. Sind. Hidrográf. Ebro. T. XXXVI, pp. 33-110. Zaragoza, 1929.

230. SÁNCHEZ LOZANO (R.). — *Descripción física, geológica y minera de la provincia de Logroño*. Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. XVIII, 538 pp. Madrid, 1894.
231. SELZER (G.). — *Geologie der südpyprenäischen Sierren in Oberaragonien*. Neues Jahrb. für Min. Pal. und Geol., T. 71, pp. 370-406. Trad. española por J. M.^a Ríos en Publ. Extr. sobre Geol. de España, T. IV, pp. 185-231. Madrid, 1948.
232. SOLÉ SABARÍS (L.) y LLOPIS LLADÓ (N.). — *Relieve y geología de España*. Geogr. Univ. Vidal de la Blache y L. Gallois, T. IX, 400 pp. Barcelona, 1950.
233. VERNEUIL (E. de) y COLLOMB (E.). — *Coup d'oeil sur la constitution géologique de quelques provinces de l'Espagne*. Bull. Soc. Geol. Fr., 2^{ème}. série, T. X, pp. 61-147. Paris, 1852-1853.
234. VILANOVA (J.). — *Ensayo de descripción geognóstica de la provincia de Teruel en sus relaciones con la agricultura de la misma*. Junta General de Estadística, 312 pp. Madrid, 1863.

El primer estudio geológico sobre el conjunto de la Provincia se debe a MARTÍN DONAYRE (218), el cual constituyó la primer Memoria provincial publicada por el Instituto Geológico, entonces Comisión del Mapa Geológico de España. Es una obra poco elaborada, con cuya publicación se buscó principalmente que no permaneciese inédita la multitud de datos recogidos por aquel ingeniero. Tuvo el gran mérito, sin embargo, de preparar eficazmente el terreno para posteriores investigaciones con gran número de observaciones exactas y objetivas, que hoy conservan su valor. Todavía ahora son muchos los puntos de la provincia acerca de los cuales no se conocen otros datos que los aportados por MARTÍN DONAYRE. Un señalado avance sobre el trabajo de éste lo marca la Memoria de PALACIOS (222); rectifica considerablemente la estratigrafía de aquel autor y presenta un acabado análisis de todo el sector de la provincia al Sur del Ebro, es decir, de su parte más interesante. El mapa de PALACIOS sobre esta importante zona es en gran parte el actualmente valedero para nosotros, salvo las rectificaciones que ha implicado para el territorio al N. del Jalón el estudio de RICHTER (225) y al S. los de HERNÁNDEZ PACHECO (147) y DE REIMS (196).

Las principales contribuciones posteriores al conocimiento geológico de nuestra Provincia han sido la monografía de JOLY (211) dada a conocer con motivo del Congreso Geológico Internacional celebrado en Madrid, la de BORN (191) sobre la depresión del Ebro, la tantas veces citada de RICHTER (225) y la extensa Memoria de LOTZE (213) sobre la estratigrafía y la tectónica del Paleozoico de Guadalajara, Teruel y Zaragoza. Una excelente síntesis de la Cordillera Ibérica, edificada sobre datos de los propios autores y de los anteriores estudios de sus colegas alemanes, es el trabajo de RICHTER y TEICHMÜLLER (226).

Siguiendo el criterio apuntado anteriormente, hemos incluido en este

apartado Memorias como las de CASTEL, CORTÁZAR, MALLADA, etc., que estudian provincias colindantes. Destaquemos, por su importancia y por la gran extensión de su límite con nuestra provincia la notabilísima Memoria de Huesca, de MALLADA (215), aunque esté ya anticuada en muchos aspectos.

8. CARTOGRAFIA GEOLOGICA

235. ALMELA (A.) y RÍOS (J. M.^a). — *Mapa Geológico de la Provincia de Lérida*. Escala 1:200.000 (en colores). Publ. en (187). Madrid, 1947.
236. ALMELA (A.) y RÍOS (J. M.^a). — *Mapa Geológico de la región sub-pirenaica aragonesa y de sus sierras marginales (con la colaboración para la región oriental del Dr. D. Julio Garrido)*. Escala aproximada 1:150.000 (en colores). Publ. en (188). Primer Congreso Int. del Pirineo. Inst. Est. Piren., p. 28. Madrid, 1950.
237. ARÁNZAZU (J. M.). — *Mapa Geológico en bosquejo de las provincias de Burgos, Logroño, Soria y Guadalajara (1862-1867)*. Escala 1:1.000.000 (en negro). Publ. en (97). Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. IV, lámina A. Madrid, 1877.
238. CASTEL (C.). — *Mapa Geológico en bosquejo de la provincia de Guadalajara*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (193). Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. VIII, lámina F. Madrid, 1881.
239. CORTÁZAR (D. de). — *Mapa Geológico de la provincia de Teruel*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (194). Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XII, lámina A. Madrid, 1885.
240. DANTÍN CERECEDA (J.). — *Esquema geológico de la Laguna de Gallocanta (Zaragoza)*. Escala 1:100.000 (en colores). Publ. en (23). Est. Geogr., año II, n.º 3, p. 300. Madrid, 1941.
241. DEREIMS (A.). — *Carte géologique de l'extrémité méridionale de la Chaîne Ibérique*. Escala 1:500.000 (en colores). Publ. en (196). Recherches géologiques dans le Sud de l'Aragon, Pl. I. Lille, 1898.
242. HERNÁNDEZ PACHECO (F.). — *Mapa Geológico de los alrededores de Nombrevilla*. Escala 1:200.000 (en colores). Publ. en (147). Bol. Inst. Geol. Esp., T. XLVII, p. 448. Madrid, 1926.
243. HERNÁNDEZ PACHECO (F.) y ARANEGUI (P.). — *Mapa Geológico de la cuenca de la Laguna de Gallocanta y de sus alrededores*. Escala 1:300.000 (en negro) en (37). Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XXVI, p. 422. Madrid, 1926.
244. HERNÁNDEZ SAMPELAYO (P.). — *Distribución del Cambriano Aragonés*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (107). Mem. Inst. Geol. Min. Esp., T. XLI, p. 356. Madrid, 1935.
245. HERNÁNDEZ SAMPELAYO (P.). — *Mapa de las montañas Celtibéricas y de las Sierras de Segovia y Guadalajara, Hespéricas y parte de Guadarrama*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (108). Mem. Inst. Geol. Min. Esp., T. XLV. Madrid, 1942.

246. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Mapa Geológico de España a escala 1:400.000*. Hojas núms. 13, 14, 21, 22, 29 (en colores). Edición de 1923.
247. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Mapas Geológicos de las Hojas: n.º 282. "Tudela" (1934)*. Publ. en (206). — *N.º 245. "Sádaba" (1941)*. Publ. en (207). — *N.º 174. "Sangüesa" (1950)*. Publ. en (210). — *N.º 207. "Sos del Rey Católico" (1950)*. Publ. en (209).
248. INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. — *Mapa Geológico de España y Portugal*. (Publicado por el Inst. Geol. Min. Esp. bajo la dirección del Excmo. Sr. D. José García Sñeriz. Compuesto por los ingenieros D. Antonio Almela, D. José M.ª Ríos y F. Carlos Muñoz). Escala 1:1.000.000 (en colores), 3.ª edición. Madrid, 1952.
249. LOTZE (F.). — *Übersichtskarte des Paläozoikums der Keltiberischen Ketten*. Escala 1:600.000 (en colores). 2 cortes de conjunto a 1:400.000. Publ. en (213). Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Bd. XIV, n.º 3, p. 320. Berlín, 1929.
250. LLOPIS LLADÓ (N.). — *Mapa geológico de la región SW. de los Catalánides*. Escala 1:200.000 (en colores). Publ. en (214). Barcelona, 1947.
251. MALLADA (L.). — *Mapa geológico en bosquejo de la provincia de Huesca*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (215). Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. VI, lámina 1.ª Madrid, 1878.
252. MALLADA (L.). — *Mapa geológico en bosquejo de la provincia de Navarra*. Escala 1:800.000 (en colores). Publ. en (216). Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. IX, lámina A. Madrid, 1881.
253. MALLADA (L.). — *Mapa geológico en bosquejo de la provincia de Tarragona*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (217). Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XVI, lámina A. Madrid, 1889.
254. MARÍN (A.). — *Bosquejo geológico de la cuenca del Ebro entre Fayón y Caspe*. Escala 1:200.000 (en colores). Publ. en (113). Bol. Inst. Geol. Esp., T. XLVII, p. 127. Madrid, 1926.
255. MARTÍN DONAYRE (F.). — *Bosquejo del mapa geológico de la provincia de Zaragoza*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (218). Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. I, p. 128. Madrid, 1873.
256. MELÉNDEZ (B.). — *Mapa geológico de la región estudiada en el límite de las provincias de Zaragoza y Teruel*. Escala 1:50.000 aproximada (en colores). Publ. en (116). Trab. Inst. Nac. Cienc. Nat. "José de Acosta", Serie Geol., T. III, n.º 1, lámina XXV. Madrid, 1944.
257. MELÉNDEZ (B.) y HEVIA (I.). — *Mapa geológico de la región limitrofe entre las provincias de Zaragoza y Teruel*. Escala 1:70.000. Publ. en (171). Anal. Asoc. Esp. Progr. Cienc., año VIII, p. 705, fig. 2. Madrid, 1943.
258. PALACIOS (P.). — *Mapa geológico en bosquejo de la provincia de Soria*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (221). Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. XVI, lámina I. Madrid, 1890.

259. PALACIOS (P.). — *Mapa geológico en bosquejo de la región meridional de la provincia de Zaragoza*. Escala 1:400.000. Publ. en (222). Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XIX, lámina I. Madrid, 1892.
260. PALACIOS (P.). — *Mapa geológico de la provincia de Navarra*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (223). Bol. Inst. Geol. Esp., T. XL, p. 155. Madrid, 1919.
261. PALACIOS (P.) y SÁNCHEZ LOZANO (R.). — *Mapa geológico de la zona que ocupa la formación wealdense en las provincias de Soria y Logroño*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (121). Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XII, lámina 3.^a Madrid, 1884.
262. RICHTER (G.). — *Geologische Übersichtskarte der nördlichen Iberischen Ketten*. Escala 1:400.000. Cortes de conjunto en colores, a 1:300.000. Publ. en (225). Abh. Gess. Wiss. Göttingen, Bd. XVI, n.º 5, p. 180. Berlín, 1929.
263. RICHTER (G.) y TEICHMÜLLER (R.). — *Geologische Karte der Niedearagonischen Ketten (Keltiberien)*. Escala 1:200.000 (en colores). Publ. en (226). Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Bd. III, Heft. 7, p. 109. Berlín, 1931.
264. RICHTER (G.) y TEICHMÜLLER (R.). — *Tektonische Übersichtskarte der Keltiberischen Ketten*. Escala 1:900.000 (en negro). Publ. en (226). Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Bd. III, Heft. 7, p. 4. Berlín, 1931.
265. SÁENZ (C.). — *Croquis geológico de la hoz del Huerva en Tosos*. Escala aproximada 1:20.000 (en colores). Publ. en (228). Public. Conf. Sind. Hidrogr. del Ebro, T. XXVI, hoja n.º 3. Zaragoza, 1929.
266. SÁENZ (C.). — *Estudio de las condiciones geológicas del emplazamiento del vaso del Pantano de la Tranquera en el Mesa (provincia de Zaragoza)*. Hoja n.º 1. Plano geológico de la comarca. Escala 1:25.000 (en colores). Publ. en (229). Public. Conf. Sind. Hidrogr. del Ebro, T. XXXVI, p. 110, hoja n.º 1. Zaragoza, 1931.
267. SÁNCHEZ LOZANO (R.). — *Mapa geológico de la provincia de Logroño*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (230). Mem. Com. Mapa Geol. Esp., T. XVIII, lámina I. Madrid, 1894.
268. VILANOVA (J.). — *Ensayo de descripción geognóstica de la provincia de Teruel*. Escala 1:400.000 (en colores). Publ. en (234). Junta Gral. de Estadística. Madrid, 1863.

El croquis adjunto da idea de los levantamientos geológicos más importantes efectuados en el territorio de la provincia de Zaragoza. Pero, además de los consignados, hay que señalar el realizado por MARTÍN DONAYRE de toda la provincia a escala 1:400.000. Asimismo, todo el área provincial está cartografiada a 1:400.000 en las hojas números 13, 14, 21, 22 y 29 del Mapa Nacional a dicha escala editado en el Instituto Geológico y Minero de España.

El presente esquema pone de manifiesto la escasez de levantamientos modernos y detallados en la extensión de nuestra provincia. Casi todos

ellos están hechos a pequeña escala (son la única excepción los pequeños sectores cartografiados por SAENZ) y bastantes cuentan con una fecha remota de ejecución. No existe hasta el presente ninguna hoja a 1:50.000 del Instituto Geológico enclavada en su territorio, aunque hay varias en preparación: el reducido sector cubierto en el N. de la provincia por levantamiento a 1:50.000 se incluye en hojas de la región navarra ("Sádaba", "Sos", etc.), limítrofes con Aragón.

La relación bibliográfica de este apartado contiene asimismo la cartografía de zonas vecinas cuyas formaciones y unidades geológicas se prolongan en el interior de nuestra provincia.

C. INDICE ALFABETICO DE AUTORES

A

AGUILAR, 95, 96
ALDAMA, 73
ALMELA, 187, 188, 235, 236
ARAMBURU, 18
ARANEGUI, 37, 243
ARANZAZU, 97, 237
ARRECHEA, 74, 75

B

BATALLER, 138, 163, 189.
198
BIROT, 190
BORN, 191

C

CALAFAT Y LEÓN, 46, 47
CALDERÓN, 48, 49, 50
CALVO Y JULIÁN, 19
CANDEL VILA, 51
CARANDELL, 20, 21, 22
CAREZ, 98
CASAS TORRES, 1, 2
CASTEL, 192, 193, 238
CASTRO BAREA, 52
CLAVERO BUIL, 76
COLLOMB, 233
CORTAZAR, 194, 239
CRUSAFONT, 139, 140, 157,
158, 159, 160
CUETO Y RUI-DÍAZ, 161

D

DALLONI, 195
DANTÍN CERECEDA, 3, 23,
24, 25, 26, 240
DEPERET, 99

DEREIMS, 100, 196, 241
DOUVILLÉ, 197
DUBAR, 141

E

ENCICLOPEDIA ESPASA, 4
ESCAGÜES JAVIERRE, 5
EZQUERRA DEL BAYO, 77

F

FALLOT, 162, 163, 198
FAURA Y SANS, 59
FERNÁNDEZ DE CASTRO,
199
FERNÁNDEZ NAVARRO, 53
FERRANDO, 27, 54, 55, 56,
60, 61, 62, 63, 64, 66, 78, 79,
101, 101 bis, 102, 142, 143,
144, 164, 165, 200.
FISCHER, 6
FLORISTÁN SAMANES, 2, 7,

G

GARCÍA SÁINZ, 3, 28,
29, 30
GIMENO CONCHILLOS, 80,
81, 82, 83
GOMBAU, 201
GÓMEZ DE LLARENA, 22,
103, 104, 105, 202, 203

H

HAHNE, 166
HERNÁNDEZ PACHECO
(E.), 31, 32, 145, 204, 205

HERNÁNDEZ PACHECO
(F.), 33, 34, 35, 36, 37, 146,
147, 242, 243
HERNÁNDEZ SAMPELAYO,
106, 107, 108, 244, 245
HEVIA, 171, 172, 257

I

INGUNZA, 148
INSTITUTO GALLACH, 9
INSTITUTO GEOGRÁFICO
Y ESTADÍSTICO, 10
INSTITUTO GEOLÓGICO
Y MINERO DE ESPAÑA,
206, 207, 208, 209, 210, 246,
247, 248
JIMÉNEZ SOLER, 11
JOLY, 109, 110, 167, 168, 211
JORDAN DE ASSO, 12, 212

L

LASALA, 84, 85, 86
LAUTENSACH, 13
LEYTAO, 87
LÓPEZ DE ZUAZO, 56, 149
LORIERE, 136
LOTZE, 111, 213, 249

LL

LLOPIS LLADÓ, 169, 214,
232, 250

M

MAESTRE, 88
MARCEY RIBA, 38
MALLADA, 112, 150, 151, 215,
216, 217, 251, 252, 253
MARÍN, 113, 170, 254
MARTÍN DONAYRE, 152,
218, 255
MARTÍN ECHEVARRÍA, 14,
15
MELÉNDEZ, 114, 115, 116,
117, 153, 171, 172, 256, 257
MESA, 39
MESEGUER PARDO, 66, 67,
219
MORA, 89

N

NAVÁS, 40, 41, 118, 154,
155, 220

P

PALACIOS, 119, 120, 121,
221, 222, 223, 258, 259, 260,
261

PANZER, 42
PELLEGERO SOTERAS, 90
PUIG LARRAZ, 43, 44

Q

QUIROGA, 67

R

RIBA Y ARDERIU, 224
RICHTER, 173, 174, 175, 225,
226, 262, 263, 264
RÍOS, 122, 187, 188, 235, 236
RIVED, 57
ROMERO ORTIZ, 91, 92
ROYO GÓMEZ, 123, 124,
125, 126, 156, 176, 177,
178, 227
RUBIO, 66, 67
RUIZ ORDÓÑEZ, 93, 94

S

SAENZ, 127, 128, 129, 130,
131, 179, 228, 229, 265, 266
SCHMIDT, 132
SANCHEZ LOZANO, 121,
230, 261, 267
SANCHEZ PÉREZ, 45
SAN MIGUEL DE LA CA-
MARA, 69
SAVIRÓN, 58, 70, 71
SEIDLITZ, 180
SELZER, 231
SOLÉ SABARÍS, 232
SORRE, 16
STAUB, 181
STILLE, 182, 183, 184
SUESS, 185

T

TEICHMÜLLER, 226, 263,
264
TRICALINOS, 186

V

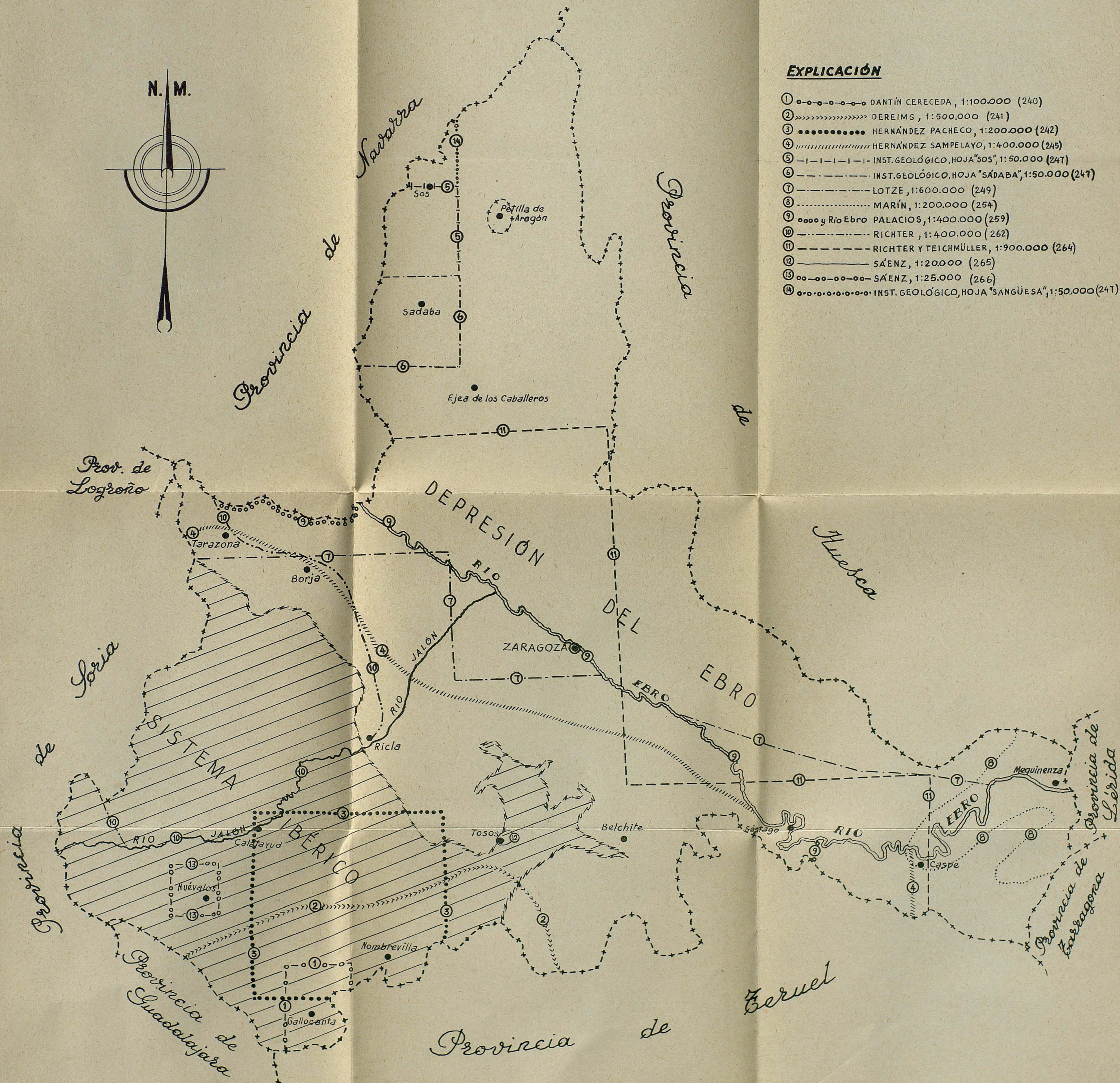
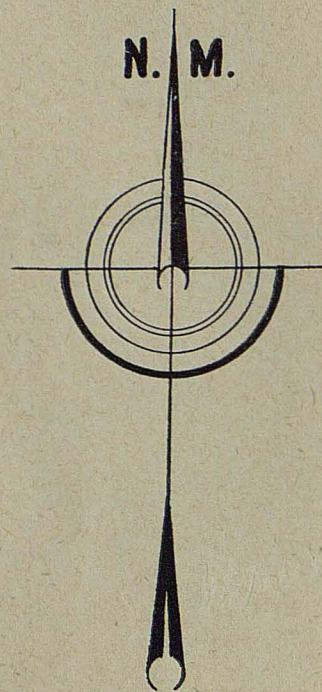
VERNEUIL, 133, 134, 135,
136, 233
VIDAL, 99
VILANOVA, 72, 234, 268
VILLALTA, 140, 157, 158,
159, 160

W

WILLKOMM, 17
WURM, 137

Cartografía geológica de la Provincia de Zaragoza.

Escala = 1:600.000



EXPLICACIÓN

- ① ○●○●○●○ DANTÍN CERECEDA, 1:100.000 (240)
- ② >>>>>>>>>> DEREIMS, 1:500.000 (241)
- ③ ●●●●●●●● HERNÁNDEZ PACHECO, 1:200.000 (242)
- ④ //////////////// HERNÁNDEZ SAMPELAYO, 1:400.000 (245)
- ⑤ -|-|-|-|-|- INST.GEOLÓGICO, HOJA "SOS", 1:50.000 (247)
- ⑥ ----- INST.GEOLÓGICO, HOJA "SADABA", 1:50.000 (247)
- ⑦ ----- LOTZE, 1:600.000 (249)
- ⑧ ----- MARÍN, 1:200.000 (254)
- ⑨ ○○○ y Río Ebro PALACIOS, 1:400.000 (259)
- ⑩ ----- RICHTER, 1:400.000 (262)
- ⑪ ----- RICHTER Y TEICHMÜLLER, 1:900.000 (264)
- ⑫ ----- SA'ENZ, 1:200.000 (265)
- ⑬ ○●○●○●○●○ SA'ENZ, 1:25.000 (266)
- ⑭ ○●○●○●○●○●○ INST. GEOLÓGICO, HOJA "SANGÜESA", 1:50.000 (247)