

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

SERIE 2.^a

TOMO XI

FASCICULO 1.^o



1956

ÍNDICE

Págs.

<i>Magnitudes termodinámicas calculadas mediante datos espectroscópicos, por C. GUTIÉRREZ LOSA y C. MAGDALENA CASTIÑEIRA</i>	9
<i>La Constitución Geológica de Navarra, por EDUARDO ALASTRUE</i>	21
<i>Interacciones Fe-seroalbúmina, por L. LOSTAO CAMÓN ...</i>	35
<i>Química Inorgánica Moderna, por RAFAEL USÓN LACAL.</i>	41
<i>Nuevos datos para el esclarecimiento del origen de la trascavidad, por el P. JAIME PUJULA, S. J.</i>	51

SEÑORES ACADÉMICOS

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 Esteban 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 Nievias</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 Esteban Ciriquián.</i> (Medalla núm. 4). 24 de octubre de 1945. Ponzano, 16, 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 noviembre 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.
- VICEPRESIDENTE *Ilmo. Sr. D. Gonzalo González Salazar y Gallart.* (Medalla número 29). 15 de junio de 1952. Capitán Portolés, 20.
- 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 Bernál Nievas. (Medalla núm. 2). 24 de octubre de 1945. Plaza de Aragón, 10.
Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué. (Medalla núm. 3). 24 de octubre de 1945. General Mola, 45.
Ilmo. Sr. D. Juan Bautista Bastero Beguiristain. (Medalla número 17). 24 de octubre de 1945. Coso, 61.

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 núm. 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 núm. 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.

S E N O R E S A C A D E M I C O S O R E P R E S U N T E S N A C I O N A L E S

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). Marqués de Urquijo, 20. Madrid.
- D. Pedro María González Quijano. (1 de abril de 1922). Serrano, 57. Madrid.
- D. Pedro Abellanas Cebollero. (4 de noviembre de 1949). Francisco Silvela, número 71, 6.^o B. Madrid.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- 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). Isaac Peral, 3. Madrid.
- 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 Durández. Pza. de Núñez de Arce, 7, 2.^o 1.^a Barcelona.

SECCIÓN DE NATURALES

- 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. 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, número 2. Madrid.
D. José Cruz Lapazarán Beguiristain. (24 de octubre de 1945). Ferraz, 57. Madrid.
D. José M.^a 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. Gastón Julia. Versalles (Francia).

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

Dr. Charles Henry. París (Francia).

SECCIÓN DE NATURALES

Dr. Eugenio Seguy. París (Francia).

Dr. Henry Gausson. Toulouse (Francia).

Magnitudes termodinámicas calculadas mediante datos
espectroscópicos.—I. Entalpía libre del NO en el intervalo
térmico 298-2000° K.

por C. GUTIERREZ LOSA y C. MAGDALENA CASTIÑEIRA

S U M M A R Y

The free enthalpy of NO in the ideal gaseous state is calculated for the range 298 to 2000° K, from appropriate spectral data; the correct summations for the rotational and vibrational contributions is realized. Use is made of the vibrational and rotational energies, referred to the ground state of NO, indicated for Jenkins, Barton and Mulliken.

Merced al rápido desarrollo que, en época reciente, experimentó la Espectrografía, es posible calcular, con notable exactitud, a partir de datos por ella suministrados, las funciones termodinámicas (entalpía, entropía, calor específico, etc.) de moléculas mono-, bi- y, asimismo, de muchas poliatómicas al estado gaseoso y a cualquier temperatura.

Este capítulo de la moderna Química-física, para el cual se ha propuesto el nombre de *Termodinámica espectroscópica*¹, no es sólo un tema de capital importancia desde el punto de vista teórico, sino que aun en el campo de las aplicaciones prácticas ha tenido y sigue teniendo una gran significación. Su interés proviene, sobre todo, de permitir el estudio termodinámico de la materia justamente en aquellos dominios de temperatura que hacen inaccesible —o, al menos, muy difícil— la aplicación de método experimental alguno (bajas y elevadas temperaturas).

El primer cálculo correcto de calores específicos referentes a gases biatómicos, siguiendo este método, fue realizado por HUTCHISON² con el ClH, en el intervalo térmico 1-600° K; poco después (1929), NERNST y WOHL calcularon con precisión, a partir de datos espectroscópicos, las propiedades termodinámicas de algunos gases bi- y poliatómicos. Con todo, fue GIAUQUE³ quien dio al método mayor aplicación, profundidad y perfeccionamiento, pues, comenzando con el hidrógeno, desde cerca de 0° K hasta la temperatura ambiente, el investigador americano sometió a cálculo

¹ H. ZEISE, *Z. Elektrochem.*, 47, 380, 1941.

² HUTCHISON, *J. Am. Ch. Soc.*, 50, 1895, 1928.

³ W. F. GIAUQUE, *J. Am. Ch. Soc.*, 52, 4816, 1930.

una serie de moléculas gaseosas bi- y poliatómicas (NO , CO , N_2O , H_2O , etc.), confrontando tales cálculos con los resultados de las determinaciones calorimétricas llevadas a cabo por él mismo y sus colaboradores.

En años sucesivos se logra un conocimiento más preciso de los espectros referentes a moléculas sencillas y, por tanto, de las interacciones vibración-vibración y rotación-vibración en aquéllas, y se comprueba perentoriamente la validez del tercer principio de Termodinámica. Una recopilación y discusión sistemática de los progresos y resultados hasta entonces conseguidos, aparece en las notables publicaciones de KASSEL⁴, WILSON⁵, PITZER⁶ y, particularmente, de ZEISE⁷.

Por no extendernos en demasiadas consideraciones teóricas (que pueden consultarse en un moderno tratado de Termodinámica), plantearemos —con la brevedad posible— las ecuaciones y fórmulas fundamentales que luego hemos de utilizar.

El método para calcular funciones termodinámicas mediante consideraciones estadísticas, se funda en la posibilidad de evaluar —a cada temperatura— la *energía total* de un gran número de moléculas (p. ej., las contenidas en un mol) en estado gaseoso ideal, pues, conocida dicha energía, las demás propiedades termodinámicas se calculan, a partir de ella, haciendo uso de las relaciones pertinentes.

Es bien sabido que las moléculas al estado gaseoso, además de la energía externa asociada a los tres grados de libertad traslatorios, poseen energía interna, que se distribuye entre los grados de libertad vibratorios y rotatorios de sus núcleos y entre los referentes a los cambios en la configuración de sus electrones; además, existen casos en que es posible un movimiento rotacional de ciertos grupos atómicos, en torno al enlace sencillo que los une. Una característica esencial de esta energía interna es la de ser *cuantizada*, o sea el adoptar una serie de valores discretos —llamados *niveles energéticos* o *estados estacionarios*— por encima del más bajo o fundamental. Multiplicando por la energía correspondiente el número de moléculas, por mol, situadas en un determinado nivel, y sumados los productos para todos los niveles posibles, se tiene la energía interna, por mol, del gas en cuestión, referida al cero absoluto, punto de partida para obtener las otras magnitudes termodinámicas.

Cabe demostrar que todas las funciones termodinámicas de una sustancia gaseosa pueden calcularse a partir de la llamada *función de partición* o *suma de estados*, definida por la expresión:

$$Q = p_0 + p_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + p_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots = \sum p_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (1),$$

siendo ε_i la energía de un nivel por encima del fundamental, k , la constante de Boltzmann, p_i , el llamado *peso estadístico* o *peso cuánico*, es decir, el número de niveles que, por diferir muy poco en su energía de ε_i , pueden considerarse prácticamente iguales.

⁴ L. S. KASSEL, *Chem. Rev.*, 27, 277, 1936.

⁵ E. B. WILSON, *Chem. Rev.*, 27, 17, 1940.

⁶ K. S. PITZER, *Chem. Rev.* 27, 39, 1940.

⁷ H. ZEISE, *Z. Elektrochem.*, 39, 758, 895, 1933; 40, 662, 885, 1934; 47, 380, 595, 1941.

Un cálculo sencillo (aunque demasiado extenso para ser incluído en este lugar) da para la entropía total absoluta de un gas ideal:

$$S^o = \frac{3}{2} R \cdot \ln M + \frac{5}{2} R \cdot \ln T + \frac{5}{2} R + R \cdot \ln R + R \cdot \ln Q_i - R \cdot \ln P + RT \frac{d \ln Q_i}{dT}$$

En esta fórmula, M representa la masa molecular del gas, V el volumen molecular en cm^3 y P la presión en atmósferas; C es una constante universal, dada por la expresión $R \ln \frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N_A^{5/2}} \frac{\text{cal}}{\text{grd.-mol}}$, y, en fin, Q_i designa la «función de partición interna», que depende sobre todo de los grados de libertad rotacionales, vibratorios y electrónicos.

Hagamos notar que la fórmula anterior para la entropía total supone que los niveles energéticos referentes a los tres grados de libertad traslatorios se hallan tan próximos entre sí (admitido que el gas se comporta como ideal y que el espacio fásico relativo a una molécula es muy grande en comparación del espacio elemental, h^3), que la función de partición puede reemplazarse, sin error sensible, por una integral extendida a todos los valores posibles de las coordenadas de posición e impulso. De esta suerte, resulta:

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{e.V}{N_A}$$

siendo m la masa de la molécula en estado gaseoso, V el volumen en que se mueve, h la constante de Planck, N_A el número de Avogadro y e la base de los logaritmos naturales.

Por otra parte, la conocida relación termodinámica: $G = H - TS$ (refiriéndose a un gas ideal es: $H^o = E^o + PV = E^o + RT$) permite deducir para la entalpía libre:

$$\begin{aligned} G^o &= E^o + RT - 3/2 RT \cdot \ln M - 5/2 RT \cdot \ln T + RT \cdot \ln P - 5/2 RT - CT - \\ &\quad \rightarrow RT \cdot \ln R - RT \cdot \ln Q_i - RT^2 \frac{d \ln Q_i}{dT}. \end{aligned}$$

Ahora bien, como la energía total, E^o , se compone de la energía en el punto ceró, $E_c^o (= H_c^o)$, de la traslatoria, $3/2 RT$, y de la energía correspondiente a los demás grados de libertad, $RT^2 \frac{d \ln Q_i}{dT}$, se tiene:

$$\begin{aligned} G^o - H_c^o &= -3/2 RT \cdot \ln M - 5/2 RT \cdot \ln T + RT \cdot \ln P - CT - \\ &\quad - RT \cdot \ln R - RT \cdot \ln Q_i. \end{aligned}$$

Por otra parte, como G^o (en la nomenclatura de Lewis-Randall) se refiere al estado hipotético del gas ideal, a $P = 1$ atm., y $C + R \cdot \ln R = -7,2820$ ($R = 1,98718$ cal/grd.mol), la expresión final, para la «función entalpía libre» será:

$$(G^o - H_c^o)/T = -6,8635 \log M - 11,4392 \log T + 7,2820 - 4,5757 \log Q_i \quad (2).$$

El conocer esta función, a cualquier temperatura, para las diversas sustancias que intervienen en una reacción, es interesante, no sólo porque constituye un paso intermedio en el cálculo de otras funciones termodinámicas, sino —ante todo— porque la variación de entalpía libre, en un proceso químico, está ligada a la constante de equilibrio, K_p , mediante la relación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta (G^\circ - H^\circ) + \Delta H^\circ$$

que permite calcular K_p , a toda temperatura, conocido el valor de ΔH° , la variación de entalpía en el punto de cero.

El cálculo de las funciones de partición puede hacerse según dos procedimientos: Bien —mediante ciertas simplificaciones— obteniendo fórmulas aproximadas para Q_i , que facilitan sobremanera el trabajo, bien efectuando las sumaciones correspondientes a los cuantos rotacionales, vibratorios y electrónicos excitados a la temperatura considerada. Este último método —seguido por nosotros—, aun siendo muy laborioso, conduce a resultados de mayor exactitud.

La forma más correcta de evaluar las contribuciones rotacionales, vibratorias y electrónicas a las sumas de estados, consiste en hacer uso de los niveles energéticos deducidos a partir de datos espectrales. Bien entendido que, como la molécula no se comporta como un rotor rígido —pues los niveles de energía rotacional son función de los cuantos vibratorios— tratándose de una molécula biatómica, vienen representados por fórmulas del tipo:

$$\varepsilon_r = hc [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2] \quad (3),$$

caso de tener lugar la forma de acoplamiento a . En esta fórmula, J designa el número cuántico rotacional y B_v , D_v , etc., funciones del número cuántico vibratorio v :

$$B_v = B_e - \alpha(v + 1/2) + \gamma(v + 1/2)^2 \mp \dots = B_o - \alpha v + \gamma v^2 \mp \dots \quad (4)$$

$$D_v = D_e - \beta(v + 1/2) + \dots = D_o - \beta v + \dots$$

o bien, puesto que $\gamma < < \alpha$:

$$B_o \simeq B_e - 1/2 \alpha \quad \text{y} \quad D_o \simeq D_e - 1/2 \beta \quad (5).$$

B_e y D_e se refieren a la rotación —en estado de equilibrio— de los núcleos, suponiendo que la molécula se comporta como un rotor rígido, y B_o y D_o son las constantes moleculares correspondientes al «rotor no rígido», con $v = 0$. A su vez, la constante B_v , estando relacionada con el momento de inercia, I_v , de la molécula en esta forma: $B_v = h/8\pi^2 c I_v$ (c = velocidad de la luz), al aumentar v (para temperaturas crecientes), B_v disminuye y, por tanto, el momento de inercia crece; es decir, la molécula experimenta un «estiramiento», efecto que ha de tenerse en cuenta en el cálculo, sobre todo cuando se hace uso de las fórmulas aproximadas.

Asimismo, han de tomarse en cuenta las acciones recíprocas entre los mo-

vimientos electrónicos y las rotaciones nucleares, debiendo aplicarse, en cada caso, entre ambas formas de acoplamiento usuales, a y b , la más adecuada.

Así como el cálculo de las funciones de partición rotacionales es de la máxima importancia, por ser esta magnitud —ya a la temperatura ordinaria— la que tiene mayor influencia en el valor de Q_e , en cambio, para la suma de estados correspondiente a los diversos niveles electrónicos, sólo tienen interés los componentes del término fundamental, ya que los excitados exigen generalmente energías del orden de 10^4 cm^{-1} y, en consecuencia, apenas contribuyen a la función de partición. En general, si $hc\omega/k > 5T$ (donde ω , expresada en cm^{-1} , se refiere al nivel más próximo al fundamental) la contribución del nivel puede despreciarse. En su virtud, la cuantía del aporte electrónico cabe expresarla mediante la fórmula:

$$G_e/T = -R \ln Q_e = -R \ln (2j + 1) \quad (6),$$

donde el *peso estadístico* relativo al estado fundamental, p_o , se calcula a partir del «número cuántico interno», j (que resulta, a su vez, de acoplar el número cuántico secundario, l , y el spin electrónico, s), por la relación: $p_o = 2j + 1$, ya que, para cada valor de j , hay $2j + 1$ orientaciones posibles en un campo magnético.

La contribución vibratoria de una molécula biatómica se evalúa adoptando para los niveles energéticos, por encima del punto cero, una fórmula semejante a la del oscilador armónico:

$$\epsilon \rightarrow \epsilon_o/v = hc(\omega_o v - x_o \omega_o v^2 + y_o \omega_o^3 - \dots) \quad (7),$$

siendo ω_o la frecuencia relativa a $v = 0$ (expresada en cm^{-1}), ligada a la fundamental, ω_e (para pequeñas amplitudes) por la relación:

$$\omega_o = \omega_e - x_e \omega_e + y_e \omega_e + \dots$$

En ella, x_e e y_e son las *constantes de anarmonicidad*, que pueden hallarse, bien en tablas confeccionadas al efecto, bien mediante las fórmulas para los «cantos de bandas» del espectro molecular correspondiente; de ordinario, el término $y_e \omega_e$ es despreciable. En fin, como para los niveles vibratorios, la multiplicidad vale 1, la función de partición combinada rotacional y vibratoria se expresa por el doble sumatorio:

$$Q_{vr} = \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\epsilon_{vJ}}{kT}} \quad (8)$$

en que:

$$\epsilon_{vJ} = hc[\omega_o v - x_o \omega_o v^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \dots].$$

La sumación se lleva a cabo para todos los valores de J eficaces en el nivel $v = 0$, luego en forma análoga para $v = 1, 2, 3$, etc., y sumando, por fin, los resultados obtenidos. A temperaturas próximas a la ordinaria, casi todas las moléculas se encuentran en sus niveles vibratorios inferiores, $v = 0$ y 1, lo cual facilita sobre-

manera los cálculos; en cambio, como la separación de los niveles rotacionales es pequeña y a temperaturas relativamente bajas se hallan ocupados en número considerable, las sumaciones resultan muy laboriosas y, desde luego, tanto más cuanto mayor sea la temperatura o el número cuántico vibratorio (a consecuencia de los valores decrecientes de B_v).

La función de partición interna resulta de multiplicar las relativas a las contribuciones asociadas con los grados de libertad internos (calculadas en la forma indicada) e incluyendo también la dependiente de las orientaciones posibles que el *spin nuclear* ($ih/2\pi$) puede adoptar sometido a la acción de un campo magnético exterior. Tal contribución que, en gases biatómicos con spines nucleares independientes, viene dada por la relación:

$$Q_n = (2i_1 + 1)(2i_2 + 1) \quad (9),$$

se convierte para moléculas con núcleos iguales en: $Q_n = (2i + 1)^2$, y si $i = 0$ (como en el átomo de oxígeno), $Q_n = 1$.

«FUNCIONES ENTALPIA LIBRE» DEL OXIDO NITRICO

El estado fundamental de la molécula NO es un término $^2\Pi$, cuya excitación, mediante energías del orden de 125 kcal. o mayores, origina, sobre todo, los sistemas de bandas $\gamma(^2\Pi - A\Sigma^+)$, $\beta(^2\Pi - B^2\pi_r)$, $\delta(^2\Pi - C^2\Sigma^+)$.

La función de distribución rotacional, aplicada a los componentes del doblete ⁸, es de la forma:

$$Q_r = \sum (2J + 1) e^{-\frac{\epsilon'_r}{kT}} + \sum (2J + 1) e^{-\frac{\Delta\varepsilon + \varepsilon''_r}{kT}} \quad (10). \\ J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \quad J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

En los estados con $\Lambda \neq 0$ se aplica el acoplamiento *a*, en virtud del cual, el momento electrónico total Ω , a lo largo del eje internuclear, se acopla con el momento angular de rotación nuclear, formando la resultante J ; ésta no puede ser menor que Ω , ya que para un cierto valor de Ω , es: $J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2 \dots$ Por ello, los sumatorios anteriores, que han de iniciarse con $J = 1/2$ y $3/2$, respectivamente, deberán formarse para todos los valores eficaces del número cuántico vibratorio v , a la temperatura T , y multiplicarlos por la función vibratoria obtenida mediante los datos luego indicados.

⁸ Puesto que el número cuántico del momento angular, respecto al eje internuclear, viene expresado por: $\Omega = \Lambda + \Sigma$, para cada valor del número cuántico relativo al momento orbital electrónico, Λ , distinto de cero, habrá $2S + 1$ valores diferentes de Ω —designando por S la resultante del número cuántico de los *spines* electrónicos—, ya que, de acuerdo con la teoría cuántica, Σ puede tomar los valores $S, S - 1, S - 2, \dots - S$. Como en nuestro caso $\Lambda = 1$ y $S = \frac{1}{2}$, se tiene: $\Omega = 1/2, 3/2$.

Aunque en el caso *a* de Hund, la interacción entre el movimiento rotacional de los núcleos y el momento angular orbital de los electrones no es tenida en cuenta, para grandes velocidades de rotación nuclear la citada interacción origina un desdoblamiento en dos componentes, para cada valor de J , en los estados con $\Lambda \neq 0$. Sin embargo, este *desdoblamiento* Λ es tan pequeño en el NO, que puede reemplazarse su función electrónica por el factor 2.

El *peso estadístico* total, que afecta a los distintos estados energéticos, se reduce a la expresión: $p_i = 3(2J + 1)$, pues siendo nulo el *spin* nuclear del oxígeno e igual a la unidad el del nitrógeno, según (9):

$$Q_n = p_n = (2i_1 + 1)(2i_2 + 1) = 3.$$

El estudio cuidadoso del sistema de bandas β , relativo al óxido nítrico, llevado a cabo por F. A. Jenkins, H. A. Barton y R. S. Mulliken⁹, muestra que las energías vibratorias —referidas al nivel más bajo— en el estado normal, vienen expresadas (en cm^{-1}) por las fórmulas:

$$\begin{aligned} {}^2\Pi_{1/2}: \varepsilon_v' &= 1892,119 v - 14,4243 v^2 + 0,04021 v^3 - 0,001351 v^4 \\ {}^2\Pi_{3/2}: \varepsilon_v'' &= 1891,976 v - 14,4543 v^2 + 0,04229 v^3 - 0,001423 v^4 \end{aligned} \quad (11).$$

Los estados rotacionales cabe representarlos mediante la expresión general:

$$F(J) = B_v J(J + 1) + (A - B_v) \Lambda^2 + D_v J^2(J + 1)^2 \dots \quad (12),$$

mas siendo Λ^2 constante para cada nivel vibratorio perteneciente a un cierto estado electrónico, se prescinde del sumando en que interviene, al calcular las posibles transiciones rotacionales. Según dichos investigadores, B_v tiene para ambos componentes del doblete los valores:

$$\begin{aligned} B_v' &= (1,6754 - 0,01783 v) \pm 0,0011 \text{ cm}^{-1} \\ B_v'' &= (1,7239 - 0,01866 v) \pm 0,0015 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

Haciendo uso de las ecuaciones (5), se deduce:

$$\begin{aligned} B_e' &= B_o' + \frac{\alpha'}{2} = 1,6754 + 0,0089 = 1,6843 \text{ cm}^{-1} \\ B_e'' &= B_o'' + \frac{\alpha''}{2} = 1,7239 + 0,0093 = 1,7332 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

con lo cual es posible evaluar D_e , para cada componente, mediante la fórmula de Kratzer:

$$D_e = -\frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (14)$$

⁹ F. A. JENKINS, H. A. BARTON y R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, 30, 150, 1927.

y luego β_e mediante la expresión hallada por Dunham¹⁰:

$$\beta_e = D_e \left[8 \cdot \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5 \alpha_e}{B_e} - \frac{\omega_e}{24 B_e} \left(\frac{\alpha_e}{B_e} \right)^2 \right] \quad (15).$$

Introduciendo en (14) y (15) los valores numéricos respectivos, se obtienen, para cada estado del doblete fundamental, los resultados siguientes:

	$D_e \cdot 10^6$	$\beta_e \cdot 10^9$	D_v
${}^2\Pi_{1/2}$:	— 5,252	11,9	$(-5,24 \cdot 10^{-6} + 11,0 \cdot 10^{-9}v) \text{ cm}^{-1}$
${}^2\Pi_{3/2}$:	— 5,730	8,7	$(-5,72 \cdot 10^{-6} + 8,7 \cdot 10^{-9}v) \text{ cm}^{-1}$

En la Tabla I se indica la distribución molecular, a diversas temperaturas, entre los niveles ${}^2\Pi_{1/2}$ y ${}^2\Pi_{3/2}$, distribución calculada por la fórmula Maxwell-Boltzmann y teniendo en cuenta que la separación entre tales niveles es de $124,4 \text{ cm}^{-1}$.

T A B L A I
(Porcentaje de moléculas en el estado ${}^2\Pi_{1/2}$)

T ° K	%	T ° K	%	T ° K	%
298,16	35,43	700	43,64	1200	46,28
400	39,00	800	44,43	1400	46,81
500	41,15	900	45,04	1600	47,21
600	42,60	1000	45,54	1800	47,52
				2000	47,76

La Tabla II muestra la distribución de moléculas entre los 6 niveles vibratorios más bajos, a la temperatura en que los cálculos fueron realizados.

T A B L A I I
(Porcentajes de distribución entre los niveles vibratorios)

T ° K v =	0	1	2	3	4	5	6
298,16	99,99	0,01					
400	99,98	0,12					
500	99,55	0,45					
600	98,89	1,09	0,02				
700	97,89	2,06	0,05				
800	96,58	3,30	0,11	0,01			
900	95,01	4,73	0,25	0,01			
1000	93,27	6,26	0,44	0,03			
1200	89,42	9,41	1,03	0,13	0,01		
1400	85,40	12,40	1,86	0,28	0,05	0,01	
1600	81,40	15,05	2,85	0,56	0,11	0,03	
1800	77,54	17,29	3,95	0,92	0,22	0,06	0,02
2000	73,89	19,15	5,06	1,37	0,38	0,11	0,04

¹⁰ J. L. DUNHAM, *Phys. Rev.*, 41, 721, 1932.

Por vía de ejemplo, veamos el cálculo de la «función entalpía libre» a una temperatura determinada, p. ej., $T = 2000^{\circ}$ K, en que: $hc/kT = 0,71926 \cdot 10^{-3}$.

Suma de los estados rotacionales: Como para $v = 0$, se tiene: $B_0'' = 1,7239 \text{ cm}^{-1}$, $B_0' = 1,6754 \text{ cm}^{-1}$, $D_0'' = -5,568 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ y $D_0' = -5,413 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, sustituyendo en (9), resulta:

$$\begin{aligned} Q_r = & 2 \exp [-0,71926 \cdot 10^{-3} (1,6754 \times 0,75 - 5,24 \cdot 10^{-6} \times 0,562)] + \\ & + 4 \exp [-0,71926 \cdot 10^{-3} (1,6754 \times 3,75 - 5,24 \cdot 10^{-6} \times 14,06)] + \dots \\ & 4 \exp [-0,71926 \cdot 10^{-3} (1,7239 \times 3,75 - 5,72 \cdot 10^{-6} \times 14,06 + 124,4)] + \\ & 6 \exp [-0,71926 \cdot 10^{-3} (1,7239 \times 3,75 - 5,72 \cdot 10^{-6} \times 75,562 + 124,4)] + \dots \end{aligned}$$

Las sumas precedentes se prolongan, para valores crecientes de J , hasta que los términos dejen de influir en el resultado final. Ello implica, en este caso, que para un cierto número cuántico vibratorio, la función Q_r conste de unos 200 términos análogos a los consignados. Esto mismo se repite para los números cuánticos $v = 1$ hasta $v = 8$, pues los niveles vibratorios superiores a este último se encuentran escasamente ocupados a 2000° K. He aquí los valores hallados para Q_r a esta temperatura:

Valores de Q_r , a 2000° K, correspondientes a los diversos niveles vibratorios

v	Q_r	v	Q_r
0	1574,18	4	1645,88
1	1591,71	5	1664,87
2	1609,34	6	1684,20
3	1627,41	7	1703,97
		8	1724,21

La marcha ascendente y regular que muestra Q_r , para valores crecientes de v , facilita bastante el laborioso cálculo, haciendo uso de una fórmula aproximada cuya desviación, respecto de los valores calculados mediante el sumatorio correcto, se conozca —al menos— en varios casos; de esta suerte, se simplifica mucho el cálculo de Q_r para los números cuánticos superiores, los que —en todo caso— influyen poco en la función de distribución total.

Suma de estados vibratorios: Como el peso estadístico de los niveles vibratorios es la unidad, la función de distribución correspondiente al NO, para el estado electrónico ${}^2\text{II}_{1/2}$ es de la forma:

$$Q_v = \Sigma \exp \left[-\frac{hc}{kT} (1892,119 v - 14,4243 v^2 + 0,04021 v^3 - 0,001351 v^4) \right]$$

$$v = 1, 2, 3, \dots$$

He aquí los valores hallados para Q_v , a la temperatura de 2000°K , usando el método de cálculo indicado:

v	Q_v	v	Q_v	v	Q_v
0	1	3	0,01851	6	0,00041
1	0,25910	4	0,00511	7	0,00012
2	0,06854	5	0,00144	8	0,00004
				9	0,00001

La función de distribución vibratoria-rotacional se obtiene, multiplicando los valores de las diversas funciones para un mismo v . Así, por ej., a la temperatura de 2000°K , sobre la que venimos razonando, los valores hallados para la molécula NO fueron:

v	$Q_r Q_v$	v	$Q_r Q_v$	v	$Q_r Q_v$
0	1574,183	3	30,125	6	0,696
1	412,412	4	8,402	7	0,206
2	110,304	5	2,392	8	0,062

$$\Sigma Q_r Q_v = 2138,782.$$

En fin, multiplicando por 2 este valor, para tomar en cuenta la contribución electrónica y haciendo uso de la fórmula (2), se deduce para la función «entalpía libre» del NO ($M_{\text{NO}} = 30,008$), a 2000°K :

$$(G^0 - H_e^0)/T = -10,1386 - 37,7611 + 7,2820 - 16,6153 = \\ \rightarrow 57,233 \text{ cal./grd.mol.}$$

En la Tabla III se consignan los valores calculados para la función de distribución interna y para $(G^0 - H_e^0)/T$ (a temperaturas comprendidas entre $298,16$ y 2000°K), así como los indicados en las tablas editadas por «National Bureau of Standards» (Washington): «Selected Values of the Chemical Thermodynamics Properties» (1948).

T A B L A I I I

T° K	Q_i	$-(G^0 - H_e^0)/T$	$[-(G^0 - H_e^0)/T] \text{ Sel. Val.}$
298,16	378,10	42,951	42,980
300	380,92	43,002	43,028
400	536,97	45,114	45,134
500	699,47	46,748	46,760
600	865,63	48,077	48,090
700	1039,15	49,206	49,219
800	1221,71	50,190	50,202
900	1413,60	51,066	51,075
1000	1614,69	51,854	51,864
1200	2052,17	53,238	53,245
1400	2534,51	54,421	54,428
1600	3065,54	55,463	55,469
1800	3646,32	56,393	56,397
2000	4277,60	57,233	57,237

MAGNITUDES TERMODINAMICAS CALCULADAS MEDIANTE DATOS ESPECTROSCOPICOS

La concordancia entre ambas series de valores es, pues, excelente, ya que la desviación máxima observada a temperaturas medias (que, sin embargo, es sólo del 0,07 %), se reduce en forma gradual al crecer la temperatura, para hacerse prácticamente despreciable a la de 2.000°K. Digamos, por último, que los valores por nosotros obtenidos difieren apreciablemente de los calculados, también a partir de datos espectroscópicos, por Johnston y Chapman¹¹, como, por otra parte, era de esperar, dados los valores por ellos adoptados para las constantes universales que, en aquella época, se consideraban como más probables.

Santiago de Compostela, diciembre de 1955.

Laboratorio de Química-Física

¹¹ H. L. JOHNSTON y A. T. CHAPMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 153, 1933.

LA CONSTITUCION GEOLOGICA DE NAVARRA

por EDUARDO ALASTRUE

INTRODUCCION

Nuestra noción actual de la geología de Navarra se apoya sobre una nutrida bibliografía elaborada a lo largo de casi un siglo de investigaciones (*). Echemos previamente una breve ojeada sobre las principales de entre esas fuentes bibliográficas para pasar después a exponer, en apretada síntesis, la visión del territorio navarro que de ellas hemos obtenido.

Es MALLADA, el gran maestro de la Geología española, el que inaugura casi la larga serie de trabajos referentes a Navarra, pues antes de él sólo un estudio importante se conocía sobre tal región debido a STUART-MENTEATH (1). Este versa sobre la parte septentrional de la Provincia, es decir, sobre el Pirineo vasco-navarro, y el de MALLADA (2), aprovechando las acertadas observaciones de aquél, se extiende a toda la Provincia, de cuya estratigrafía traza un rápido bosquejo.

Cronológicamente sigue a la aportación de MALLADA la de D. PEDRO PALACIOS, de mayor hondura y volumen que la del sabio aragonés. Como es sabido, fué PALACIOS un ilustre Ingeniero de Minas, oriundo de la Rioja, que, profundamente vinculado a Navarra y Aragón, dedicó a ellas gran parte de su valiosa y sólida labor de investigación. Fué, por cierto, gran lástima que la muerte le sorprendiera sin haber dado cima a una extensa Memoria, que debía de tener muy adelantada, sobre Navarra y el Pirineo Navarro.

Ya en el siglo pasado publicó PALACIOS un estudio sobre las ofitas —que entonces constituían un debatido tema de investigación— de la Provincia (3), al que siguió una breve nota sobre lo que entonces se con-

(*) La exposición que sigue constituye la parte esencial de una lección profesada por el autor en el Curso de verano organizado en Pamplona por la Universidad de Zaragoza en el mes de agosto de 1955.

(1) STUART-MENTEATH (P. S.). — Sur la géologie des Pyrénées de la Navarre, de Guipúzcoa et du Labourd. Bull. Soc. Geol. Fr.; 3ème sér. T. IX, pp. 304-333. París 1881.

(2) MALLADA (L.). — Reconocimiento geológico de la Provincia de Navarra. Bol. Com. Mapa Geol. Esp. T. IX, pp. 1-64. Madrid 1882.

(3) PALACIOS (P.). — Ofitas de la Provincia de Navarra. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XXII, pp. 173-247. Madrid 1897.

sideraba como estrato-cristalino en el Pirineo navarro (4). Posteriormente continuó en la región navarra los estudios sobre el Wealdense que había iniciado en 1895 en las Provincias de Soria y Logroño (5). Con una breve noticia sobre el Cambriano del Pirineo navarro (6), su última y más importante contribución al conocimiento geológico de Navarra fue un magistral estudio sobre los terrenos mesozoicos regionales (7).

No se puede dejar de mencionar, aun en una enumeración muy sumaria como la presente, a D. RAMÓN ADÁN DE YARZA, otro eminente Ingeniero de Minas, vascongado de origen, que en su publicación "El País vasco en las edades geológicas" (8) describió con gran competencia —no en balde era autor de las Memorias provinciales de Vizcaya, Alava y Guipúzcoa— la evolución geológica del territorio vasco.

Otra aportación muy considerable a la bibliografía sobre Navarra ha sido la de los Ingenieros de Minas VALLE DE LERSUNDI, MENDIZÁBAL y CINCUNEGUI. Además del descubrimiento y estudio de la cuenca potásica navarra —mérito que recae principalmente sobre VALLE—, a ellos se debe la confección de las Memorias y Hojas a 1:50.000 de Tafalla, Eulate, Viana, Peralta, Alfaro, Lodosa, Pamplona, Allo, Tudela, Sangüesa, Sádaba y Sos, que nos han dado a conocer, en sus pormenores menudos, gran parte de la Navarra central y meridional.

Muy digno de elogio, por su valía y por su continuidad, es la labor de investigación de Mr. PIERRE LAMARE, Catedrático de la Universidad de Burdeos, a quien somos deudores de un reconocimiento sistemático del Pirineo vasco-navarro y, por tanto, de la visión más acabada del mismo. Esta labor se inicia con abundantes notas sobre tectónica y estratigrafía de varias unidades navarras, y con diversos ensayos de síntesis estructurales, para culminar en su notable estudio de conjunto de los Pirineos vascos de España, publicado en 1936 (9).

La serie de publicaciones sobre Navarra continúa sin pausa hasta nuestros días, y hay que señalar con satisfacción que ello es obra, en gran parte, de investigadores españoles. La síntesis geomorfológica del país límitrofe entre Navarra y Guipúzcoa por HERNÁNDEZ PACHECO (10), los

- (4) Id.—Observación acerca del terreno estrato-cristalino de la Provincia de Navarra. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. III, 2.^a ser., pp. 139-143. Madrid 1898.
- (5) PALACIOS (P.).—La formación Wealdense en el Pirineo navarro. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., T. XXXVI, pp. 9-15. Madrid 1915.
- (6) Id.—La formación cambriana en el Pirineo navarro. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., T. XL, pp. 159-165. Madrid 1919.
- (7) Id.—Los terrenos mesozoicos de Navarra. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., T. XL, pp. 1-155. Madrid 1919.
- (8) ADÁN DE YARZA (R.)—El País vasco en las edades geológicas. Bol. Com. Mapa Geol. Esp., T. XXVIII, pp. 45-63. Madrid 1906.
- (9) LAMARE (P.).—Recherches géologiques dans les Pyrénées basques d'Espagne. Mem. Soc. Geol. France, Nouv. sér., T. XII, n.^o 2, 483 pp. París 1936.
- (10) HERNÁNDEZ PACHECO (F.).—Síntesis geomorfológica del país vasco en los límites de Guipúzcoa y Navarra. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. XLVIII, n.^o 1, pp. 7-23. Madrid 1950.

trabajos de GÓMEZ DE LLARENA sobre las magnesitas navarras (11) y sobre el Flysch de Guipúzcoa (12) y los del P. RUIZ DE GAONA sobre el nummulítico de la cuenca pamplonense (13) (14) son buena muestra de esta actividad. Junto a ellos hay que citar la extensa obra de RÍOS, ALMELA y GARRIDO sobre un gran sector, poco conocido, del Pirineo navarro (15), y el esquema estructural de la región por LLOPIS LLADÓ (16), en el que se examina la cuestión de la terminación occidental de la cordillera pirenaica.

DIVISION DEL TERRITORIO NAVARRO

Después de esta rápida enumeración de las principales aportaciones a la bibliografía geológica de Navarra, tratemos de ver, en una exposición ceñida, los rasgos fundamentales de su estructura. Para ello esbozaremos previamente una división "grosso modo" del área regional y una relación de los materiales estratigráficos que componen las unidades navarras.

Navarra está cruzada por una serie de alineaciones montañosas que vienen a ser continuación de las que, más al Este, atraviesan la región aragonesa; de Norte a Sur dividen, por tanto, a nuestra provincia en los mismos dominios que se observan en Aragón. Allí se distinguen, desde las altas cumbres pirenaicas al Norte, hasta la línea de menor altitud del valle del Ebro, al Sur, los siguientes sectores, según clásica división:

1.^o Un *núcleo axial*, que contiene los vértices más eminentes del Pirineo —en el que se incluye el Pirineo propiamente dicho— formado por vastas intrusiones de rocas eruptivas y por terrenos paleozoicos.

2.^o Unas *sierras marginales septentrionales* o *sierras interiores* inmediatamente adosadas por el Sur a la zona axial, integradas por terrenos mesozoicos —principalmente cretáceos— violentamente plegados.

3.^o Una serie de *fosas* o *depresiones intermedias* limitadas por el Sur por unas *sierras marginales meridionales* o *sierras exteriores* constituidas por materiales secundarios y terciarios. Con estas sierras exteriores o

- (11) GÓMEZ DE LLANEDA (J.) — La magnesita sedimentaria de los Pirineos navarros. Primer Congr. Intern. del Pirineo. 19 pp. Zaragoza 1952.
- (12) Id. — Revisión de algunos datos paleontológicos del Flysch cretáceo y nummulítico de Guipúzcoa. Notas y Com. Inst. Geol. Min. Esp., n.^o 15, pp. 109-162. Madrid 1946.
- (13) RUIZ DE GAONA (M.). — El Bartoniente de la cuenca de Pamplona. Notas y Com. Inst. Geol. Min. Esp., n.^o 17, pp. 155-165. Madrid 1947.
- (14) Id. — Notas y datos para la geología de Navarra. I. Congr. Internac. del Pirineo. Inst. Est. Piren. Zaragoza 1952.
- (15) RÍOS (J. M.), ALMELA (A.) y GARRIDO (J.). — Datos para el conocimiento estratigráfico y tectónico del Pirineo navarro. Notas y Com. Inst. Geol. Min. Esp., n.^o 13, 14 y 16. Madrid 1944-1946.
- (16) LLOPIS LLADÓ (N.). — Sobre la estructura de Navarra y los enlaces occidentales del Pirineo. Misc. Almería, 1.^a parte, pp. 159-186. Barcelona 1945.

subpirenaicas se termina el ámbito pirenaico. Al Sur de las mismas encontramos una nueva gran unidad geológica; la inmensa depresión de la cuenca del Ebro.

Si aceptamos por el momento este esquema para la transversal de Navarra, podemos apoyarnos en él para establecer una división de la provincia, que si peca de imprecisa, resulta clara y cómoda y, en lo esencial, acertada. Distinguiríamos así en nuestra región, de Norte a Sur, los siguientes dominios:

- 1.^º Una Navarra septentrional o pirenaica.
- 2.^º Una Navarra media o central.
- 3.^º Una Navarra baja o meridional.

Vamos a ver cómo esta clasificación que, a primera vista, puede parecer demasiado elemental, permite un deslinde bastante claro de unidades y formaciones geológicas, que corresponden, a su vez, a ámbitos morfológicos y geográficos bien caracterizados.

La *Navarra septentrional* comprende el Pirineo navarro, es decir, el dominio geológico del núcleo antiguo y sus sierras interiores solidarias; se extiende, por tanto, por la zona axial paleozoica y por las cadenas mesozoicas, intensamente plegadas, que la jalanan por el Sur. Es la Navarra de Valcarlos, del Bartzán, del Bidasoa; la Navarra difícilmente accesible, en la que se conserva con integridad la lengua vernácula. Su límite septentrional sería la frontera con Francia; el occidental, el valle del Oria; el meridional, una línea que enlazara el Irumugarrieta, la Sierra de Aralar, el río Araquil, Eugui, Ochagavía, hasta coger en el valle aragonés de Ansó la cabecera del río Veral.

La *Navarra central* abarca dos de los elementos estructurales mencionados en el esquema antedicho: la *depresión intermedia*, representada en este caso por la cuenca de Pamplona, que continúa en territorio navarro el cortejo de fosas (canal de Berdún, depresión de Boltaña, cuenca de Tremp) que bordean el pie del Pirineo; y las *sierras subpirenaicas* que cierran esta depresión por el Sur, tales como las Sierras de Aláiz, de Leire, de Navascués. Es un país de relieve quebrado o alomado que se encrespa en la zona de las calizas mesozoicas y que quedaría limitado por una línea que pasara por el Sur de Javier, Sangüesa, Tafalla, Allo y fuera a unirse al río Ega, en el punto de entrada de este río en la provincia. Es la Navarra de Pamplona, de Aoiz, de Estella; la de los valles del Arga y del Ega; y, asimismo, la de las Sierras de Urbasa, de Andía, de Aláiz y de Leire.

La *Navarra meridional* está ocupada por un Terciario afectado por pliegues regulares y prolongados, que queda incluido ya en el ámbito del valle del Ebro. En su monótono paisaje destacan, como nota nueva, las llanadas cuartarias contiguas a los grandes ríos que surcan el país, tales como el Ebro o el Aragón. Es la zona de Olite, de Marcilla, de Villafranca. Nos hallamos en la Navarra del Condado de Lerín, de la Ribera tudelana, de las Bardenas.

FORMACIONES GEOLOGICAS DE LA REGION NAVARRA

Una vez establecida la diferenciación en grandes dominios del territorio navarro, consideremos, muy a grandes rasgos, el material estratigráfico que aparece en los mismos.

Los terrenos más antiguos o *paleozoicos* se inician en el *Siluriano*, cuya base o parte inferior está formada por pizarras grises satinadas, asociadas a lechos de cuarcitas. En un nivel más alto se encuentran cuarcitas de color gris claro o blanco, alternando con pizarras negras. Más arriba todavía predominan los tramos esquistosos y se identifica con seguridad un piso, el *Gothlandense*, gracias a sus pizarras con fósiles característicos, los *Graptolites*, de los que se han encontrado abundantes yacimientos.

El siguiente terreno, el *Devoniano*, está constituido por pizarras blandas, grises o de varios colores, areniscas grises o amarillas en bancos delgados, cuarcitas, menos duras que las silurianas, y calizas, que a veces llegan a ser hermosos mármoles rojos. Esta serie integra el horizonte más bajo del *Devoniano*, o *Devoniano inferior*. El *Devoniano medio* está formado por pizarras nodulosas con lechos de areniscas intercalados, y el *Devoniano superior* por pizarras calcáreas o arenosas con fósiles típicos.

El piso siguiente, el *Carbonífero*, es el peor conocido, por su escasez de fósiles. Consta de una masa considerable de pizarras grises, de cuarcitas verdes, de pudingas de cantes pequeños, de mármoles azules, etc. Dentro de este terreno sólo se identifica con precisión un nivel, el *Estefanense*, por sus pudingas, sus areniscas groseras y sus capas de antracita. No se sabe si los plegamientos hercinianos que afectaron a los terrenos paleozoicos acontecieron poco antes del *Estefanense* —lo que se denunciaría por la falta de paralelismo o discordancia entre éste y los tramos precedentes— o si sucedieron posteriormente, en el *Permiano*.

El piso superior del Paleozoico, el *Permiano*, está formado por depósitos detriticos, tales como areniscas arcillosas rojas o conglomerados de cemento arcilloso. Estos sedimentos poseen espesor muy variable; pasan rápidamente de una potencia insignificante a otra de centenares de metros. Reposan con discordancia muy marcada sobre los terrenos subyacentes, lo que delata una fecha anterior a esos depósitos permianos para los movimientos hercinianos.

Entre los terrenos *mesozoicos* hemos de señalar, en primer lugar, el *Triásico*, con areniscas abigarradas en la base, dotadas de mucha mayor continuidad que los tramos permianos. Dentro de este nivel de las areniscas abigarradas, o *Buntersandstein*, podemos distinguir, en la base, pudingas y areniscas cuarcíticas con espesor que no sobrepasa los 150 m.; a ellas sucede un tramo superior de bancos de areniscas finas que alcanzan potencias de hasta 400 m.

El nivel triásico que reposa sobre las areniscas del *Buntersandstein* es el *Muschelkalk*, compuesto por calizas fosilíferas en plaquetas; en realidad, éstas no forman un tramo continuo, sino que vienen a constituir lentejones diseminados de pequeño volumen, generalmente en posición estratigráfica anormal.

El horizonte superior del Triásico, el *Keuper*, tiene la facies clásica de las margas irisadas, o margas de variados colores, pero sin sal ni yeso, materiales que tanto suelen abundar en los depósitos del Triás Superior.

El piso siguiente, dentro del Mesozoico, el *Jurásico*, manifiesta las facies corrientes de calizas fosilíferas, a veces marmorizadas, de margas y de dolomías, con espesores que exceden a veces de los 300 m. Al final de este período se produce una interrupción total de la sedimentación a causa de una emersión general de las zonas cubiertas por las aguas.

Una nueva fase sedimentaria queda inaugurada en el *Cretáceo inferior* al volver a invadir las aguas las áreas continentales; parece que esta transgresión procedió del Oeste y cubrió un territorio plegado con posterioridad a la retirada del mar jurásico. Sobre esa zona plegada, en la que comenzaba a dibujarse la configuración actual, se depositaron desordenadamente sedimentos de facies costera, tales como las notables pudingas de gruesos cantos del macizo de Mendibelza, entre Tardets y Saint-Jean-de Pied-de Port, que suman más de 1.000 m. de espesor; asimismo, brechas con cantos de muy diversos tamaños y unos extraños bloques o "klippes" sedimentarios que se intercalan a modo de escamas o lentejones, y que son, en realidad, moles de terrenos exóticos que ocupan, en ocasiones, varios centenares de metros de extensión.

Hay que señalar, a continuación, una serie indiferenciada, la del *Aptense-Albense-Cenomanense*, integrada por formaciones zoógenas y detriticas. Probablemente, dentro del Cenomanense, se inicia la facies "flysch" propia de una sedimentación costera y agitada. Esta formación se identifica con seguridad a partir de un tramo basal de calizas margosas de grano fino, de color gris-azulado, salmón o verdoso, horizonte que es muy constante en la vertiente Norte del Pirineo, pero que no lo es tanto en Navarra.

El mayor desarrollo del Cretáceo corresponde, sin embargo, al *Cretáceo superior* (*Senonense-Maestrichtense-Garumnense*) cuyos depósitos margosos suman potencias de 500 m. y cubren grandes extensiones en la región, en la que constituyen un importante elemento morfológico.

Los terrenos terciarios se inician en el *Eoceno*, formado por gruesos bancos de calizas fosilíferas en la base, a los que siguen grandes espesores (300 m.) de las típicas margas azules que tanta propagación tienen en la serie de depresiones al Sur del Pirineo, desde la cuenca de Tremp a la de Pamplona.

Al final del Eoceno, en el *Ludense*, se registra el tránsito a un régimen continental con depósitos de origen lacustre consistentes en areniscas grises y rojizas que pasan a margas de color rojo vinoso con yeso. Este conjunto lacustre sobrepasa los 400 m. de potencia.

Con el período terciario siguiente, el *Oligoceno*, entramos de lleno en el gran ámbito sedimentario de la cuenca del Ebro. Una sucesión monótona de conglomerados, areniscas, yesos, calizas y arcillas constituye este terreno, ondulado por largos anticlinales que cruzan en dirección N.O.-S.E. la Navarra baja. Estas formaciones, al aproximarse al Ebro, adoptan una estratificación subhorizontal u horizontal y se ven cubiertas en el centro de la depresión por los depósitos del *Mioceno*, muy semejantes a los del Oligoceno en sus facies y de los cuales resulta dudosa la distinción.

La serie sedimentaria tiene su remate en el *Cuartario*, con sus dos pisos, el *Diluvial* y el *Aluvial*. El Diluvial constituye rañas extensísimas de margas rojizas y canto rodado, y el Aluvial jalona el curso de los ríos de la Navarra meridional con acarreos modernos de arenas, gravas, arcillas y conglomerados.

CUADRO ESTRUCTURAL

El breve esquema estratigráfico anterior nos da pie para una sumaria referencia de las unidades de la región navarra y para una síntesis, asimismo muy rápida, de su estructura. En esta reseña nos atendremos a la división antes trazada del territorio regional y así trataremos, en primer lugar del Pirineo Navarro.

NAVARRA SEPTENTRIONAL (*)

El Pirineo que recorre el límite Norte de Navarra representa ciertamente la continuación de la gran cadena que cruza las provincias de Huesca, Lérida y Gerona; sin embargo, manifiesta respecto al Pirineo central y oriental ciertas diferencias importantes, que es necesario resaltar.

La zona axial paleozoica es la que presta al Pirineo su rasgo más característico. La estructura y la morfología pirenaica están esencialmente condicionadas por el hecho de la surrección de ese zócalo antiguo y su consolidación por efecto de sucesivos plegamientos. Ahora bien, este núcleo axial primario desaparece bajo depósitos más modernos al llegar a la Provincia de Navarra. Este descenso del zócalo antiguo trae como primera consecuencia una disminución de altitud de los vértices pirenaicos. El Pico de Ory, en la línea fronteriza, es el último de la gran cordillera por el Oeste que alcanza los 2.000 m.; algo más hacia Occidente el Orzanzurieta sólo llega a los 1.570 m., el Eaitza a los 1.050 m., etc.

(*) Para la comprensión de la descripción que sigue deberá tenerse a la vista la Hoja n.º 13 del Mapa geológico de España a escala 1:400.000 publicada por el Instituto Geológico.

Pero si la zona axial puede considerarse como inexistente en Navarra, ello no quiere decir que el Paleozoico haya desaparecido definitivamente. Por el contrario, desde el valle de Ansó hacia el Oeste encontramos un numeroso cortejo de unidades hercianas, si bien éste no se continúa más allá del valle de Oria. A partir de la transversal de Tolosa, que marca dicho valle, penetramos en un sistema distinto, la Cordillera Cantábrica, alineada paralelamente a la costa del Golfo de Vizcaya y de la que las unidades paleozoicas están ausentes.

Podemos, pues, considerar al valle del Oria como el límite occidental de los Pirineos navarros y definir a éstos, con LAMARE, como "la parte de los Pirineos que, sin poseer una zona primaria axial, contiene entidades paleozoicas importantes".

Pero el Pirineo navarro no sólo se diferencia del aragonés y el catalán por su estructura, sino también por su morfología. Efectivamente, con la menor altitud de las montañas navarras se hace imposible en ellas el efecto del modelado glaciar, que tan áspero y pintoresco relieve esculpe en el Pirineo central y oriental. Ya no hallamos en Navarra los circos, las crestas dentelladas, los hondos valles en artesa, los lagos, las cascadas, que tanta belleza y majestad prestan a la alta montaña de Aragón y Cataluña. En su lugar se nos muestra un relieve laberíntico, labrado por la erosión fluvial sobre las unidades paleozoicas. Un haz de depresiones longitudinales, es decir, paralelas a la directriz orográfica, y un dédalo de valles hondos, de meandros encajados, da carácter a esta topografía. Estos valles resultan tan infranqueables que nunca constituyeron vías naturales de comunicación; ésta se hacía antaño por las crestas montañosas, y si esto fue, como se afirma, la causa principal del aislamiento del pueblo vasco, tendríamos aquí un ejemplo más, y bien elocuente, de cómo una circunstancia geológica y geográfica determina un hecho histórico de primera importancia.

Veamos ahora cuáles son los elementos estructurales de dicho Pirineo navarro. De acuerdo con LAMARE, el más calificado investigador de esta zona, podríamos reducirlos a dos: los *macizos hercianos con su revestimiento de terrenos mesozoicos*, al Norte, y el *pais cretáceo y terciario subpirenaico*, al Sur.

En el extremo oriental del sector de los macizos hercianos aparece, en territorio francés, poco después de la inmersión del núcleo axial, el *macizo de Mendibelza* constituido por materiales devonianos y carboníferos, con una cobertura de pudingas cretáceas —las famosas pudingas de Mendibelza— a las que ya hemos hecho alusión. Al Norte de esta mole corre un gran sinclinal (el sinclinal de Arbailles) relleno por el Mesozoico nordpirenaico, que se prolonga por el Oeste en la cubeta triásica de Saint Jean-de-Pied-de-Port. En esta localidad francesa nos hallamos en un nudo de dislocaciones, que altera fundamentalmente las directrices pirenaicas. La directriz orográfica del Pirineo que venía arrumbada de Este a Oeste, cambia radicalmente de orientación y durante un trecho de 40 kilómetros sigue una dirección Norte-Sur. Esta inflexión del eje de la cordillera trae

como natural consecuencia una brusca desviación de la divisoria fronte-
rizas, que se alinea de Norte a Sur durante un largo trayecto, entre el valle
francés del Nive, al Este, y el valle español del Baztán, al Oeste.

La disposición que se presenta en ese centro de transtorno de Saint Jean-de-Pied-de-Port es la siguiente: un poco al Norte de dicho lugar, en el pueblo francés de Bidarray, vienen a soldarse tres unidades hercianas, el macizo de los Alduides por el Sur, el macizo de Ursuya-Baigoura por el Nordeste y el macizo de las Cinco Villas por el Oeste. Se origina un conjunto que adopta cierta forma de Z, cuyo trazo inferior vendría representado por el macizo de los Alduides o de Quinto Real, prolongado al Este por el macizo de Mendibelza, seguido por el de Igunza; el trazo superior estaría constituido por las moles de Ursuya-Baigoura y de Cinco Villas, que suman una longitud de 60 kilómetros, la misma que la del trazo inferior. La alineación transversa, que enlaza los macizos de Ursuya-Baigoura y los Alduides mide solamente algo más de 40 kilómetros. Parece como si, en definitiva, hubiera sobrevenido un despegue o desplazamiento de ciertas unidades paleozoicas hacia el Norte, que habría colocado a los macizos de Ursuya-Baigoura y Cinco Villas en posición septentrional respecto de los de Mendibelza y los Alduides. Un movimiento de tal naturaleza se señala ya más al Este, en la zona de inmersión del núcleo axial; en efecto, después del hundimiento del zócalo primario, las unidades paleozoicas reaparecen 10 kilómetros más al Norte en los macizos de Igunza y Mendibelza.

Examinemos ahora, muy brevemente, la constitución de estas entidades paleozoicas. El *macizo de los Alduides* —que viene a formar un triángulo equilátero con vértices en St. Étienne de Baigorry, Lanz y el Orzanzurieta— está integrado por materiales del Siluriano y el Devoniano inferior, con un extenso retazo de Carbonífero por el Oeste, en las cabeceras de los ríos Lanz y Arga; en esta mancha carbonífera es donde el Prof. GÓMEZ DE LLARENA ha descubierto un importante criadero de globerita. Este Paleozoico de los Alduides viene a ocultarse por el Oeste bajo el Permiano y el Triásico de la zona del Puerto de Velate. Con la extinción del macizo herciano las altitudes máximas pasan a los terrenos mesozoicos y, en adelante, la línea de cumbres, es decir, la divisoria de aguas entre el Atlántico y el Mediterráneo, se sitúa constantemente en dichas formaciones.

El *macizo de Ursuya-Baigoura* consta de un núcleo de rocas metamórficas que asoma en su extremo Nordeste, al que se superponen por el Sur y el Suroeste cuarcitas y pizarras silurianas y, finalmente, capas devonianas y triásicas. El flysch nordpirenaico ciñe la unidad, en sucesión que parece normal, por el Este. Por el Sur, la mole desaparece bajo el Triás de la depresión de St. Jean-de-Pied-de-Port mientras que por el Oeste la serie paleozoica se completa con algunos retazos de Carbonífero antes de hundirse el macizo bajo la cubeta cretácea de Ainhoa. Séanos permitido prescindir de más amplios detalles acerca de la compleja estructura de esta entidad, que alargarían indebidamente esta sucinta reseña.

El macizo de Cinco Villas ostenta una gran apófisis hacia el Norte, de 20 kilómetros de longitud, formada por materiales carboníferos, con un gran afloramiento de granito, apófisis que constituye el macizo de *Larrun-Haya*. En cuanto a la unidad de las Cinco Villas propiamente dicha, muestra en su composición Devoniano inferior y Carbonífero con algunas intrusiones graníticas. Es rasgo característico de esta entidad una serie de repliegues sinclinales, llenos de Triás, orientados de Nordeste a Suroeste, es decir, transversales a la dirección de la cadena; parece que estos surcos sinclinales son debidos a plegamientos post-hercianos, pero de edad anterior al Cretáceo. En su extremo Sur, el macizo queda cubierto por una faja de terrenos mesozoicos y desaparece normalmente bajo el Flysch; dicho Flysch, a su vez, ocupa una prolongada depresión longitudinal que comunica Tolosa con el valle de Bartzán.

Al Sur de este pasillo de Flysch, que sigue la línea Alegria de Oria-Ezcurra-Irurita, aparece una faja, de unos 10 kilómetros de anchura, de terrenos triásicos, jurásicos y cretácicos. Con ella nos situamos en el tránsito de la zona herciana al país cretáceo y terciario subpirenaico. Los materiales de esta franja mesozoica están metamorfizados con mayor o menor intensidad y entre ellos abundan mármoles blancos y negros con típicos minerales de metamorfismo. Este conjunto metamórfico choca contra los estratos de la depresión longitudinal situada al Norte según una línea de contacto anormal, en la que afloran rocas anómalas (granitos, gneises), trituradas y desmenuzadas, lo que hace pensar en una surrección de materiales desde las profundidades a favor de un proceso tectónico importante. De todo esto deduce LAMARE que los mencionados terrenos metamórficos sufrieron un empuje hacia el Norte que les llevó a cabalgar ligeramente el Flysch de la depresión Alegria de Oria-Irurita, por lo que, adecuadamente, los designa con el nombre de "manto de los mármoles" ("nappe des marbres"). Estos materiales metamórficos pudieron depositarse en un surco de sedimentación y hundimiento que ocuparía, poco más o menos, la dirección Elizondo-Leiza, que no deja de ofrecer semejanzas con el sinclinal de Arbailles, al Norte de los macizos de Igunza y Mendibelza, al que hemos hecho antes referencia.

Al Sur del susodicho manto de mármoles se yergue una unidad que representa la extinción por el Oeste del Pirineo navarro; la Sierra de Aralar. Consta de una serie jurásico-cretácea muy completa, que queda al descubierto en el desfiladero de Dos Hermanas, trazado en su parte oriental por el río Larraun. Hacia el Oeste se extiende una vasta meseta de calizas erosionadas, un áspero y típico torcal, en el que se halla situado el santuario del Patrón de Navarra, San Miguel in Excelsis.

La Sierra de Aralar se termina por el Nordeste en un pliegue-falla, abalanzado hacia el Norte, que cabalga ligeramente el país frontero; este pliegue-falla se convierte, sin embargo, hacia el Oeste en un pliegue sin rotura, un anticlinal disimétrico, al que LAMARE denomina, por el nombre de su pico culminante, "anticlinal de Txindoky". Este pliegue normal hace patente un estilo que va a predominar hacia el Oeste, en las cadenas

de Guipúzcoa. La Sierra de Aralar representa, por tanto, el papel de elemento de transición entre los Pirineos navarros y el Sistema Cantábrico.

Un corredor longitudinal, casi rectilíneo, formado por las margas grises del Cretáceo superior, limita por el Sur la Sierra de Aralar. Es la "Barranca", o valle del Araquil. Dominándolo por el Sur, desde una altura de más de 1.000 m., la mole eocena de la Sierra de Urbasa limita el ámbito de los Pirineos navarros y da paso al dominio de la Navarra media.

NAVARRA CENTRAL

Al tratar en esta concisa síntesis tectónica del territorio de la Navarra media hemos de limitar nuestro propósito a exponer la estructura de la cuenca de Pamplona y de sus márgenes septentrional y meridional.

La cuenca de Pamplona es un ancho sinclinal ocupado por las margas azules eocenas, en cuyos bordes afloran las calizas del Eoceno inferior. Los pliegues accesorios del sinclinal adoptan un estilo muy regular (un estilo "jurásico") en la parte correspondiente al eje de la cuenca, que aproximadamente sigue la línea Sierra de Urbasa-Pamplona-Salvatierra. En los extremos oriental y occidental de la depresión pamplonense, el sinclinal en cuestión se simplifica y estrecha y llega a ser un simple pliegue sinclinal. El sinclinal de Salvatierra de Esca por el Este y el de la Sierra de Urbasa por el Oeste representan la degeneración del amplio surco de la cuenca de Pamplona.

Caminando desde la línea axial de la cuenca hacia el Norte, el régimen de pliegues normales y sencillos, de estilo jurásico, a que antes hemos aludido, cesa al llegar al contacto del Eoceno con la gran faja cretácea que bordea la depresión por el Norte. Este contacto se señala por una dislocación a lo largo de la cual las calizas de la base del Eoceno parecen proyectarse hacia el Norte, cobijando al Cretáceo. Es de observar esta disposición, por ejemplo, en la parte central de la cuenca, en la carretera de Pamplona a Lanz, junto a la localidad de Ostiz. Igualmente puede registrarse en el extremo occidental de la cuenca, en la Sierra de Andía, que no es sino un anticlinal cuyo flanco Norte, profundamente denudado, integrado por calizas eocenas que buzan al Sur, establece contacto anormal con el Cretáceo del valle del Araquil.

Al Norte de la dislocación Eoceno-Cretáceo se presenta en la parte central de la cuenca una gran bóveda, con pliegues accesorios, ligeramente inclinada hacia el Sur. Es, por tanto, un anticlinal, cuyo eje viene a pasar por Arrieta, y que se corresponde por el Oeste con el eje del anticlinal de la Sierra de Aralar. En su prolongación por el Este nos encontramos, sin embargo, con un régimen bastante distinto; es la compleja estructura que se señala entre Roncal e Isaba, consistente en un

apretado haz de pliegues, volcados hacia el Sur, que se imbrican unos a otros a manera de escamas.

Al Norte de esta línea Arrieta-Isaba, el Cretáceo viene a establecer contacto con el frente de las unidades hercianas. Lo señala, a lo largo de la línea Eugui-Cilbeti-Orzanzurieta, una prolongada falla, con ligera cabalgadura en Eugui del complejo paleozoico sobre el Cretáceo meridional.

Ya no nos resta sino analizar brevemente el borde meridional de la cuenca. El margen de la misma aparece muy bien definido en su extremo oriental con la Sierra de Leire, formada por dos anticlinales de calizas eocenas con núcleo cretáceo, enérgicamente apretados y volcados hacia el Sur, de tal forma que su flanco más meridional, estirado y roto, cabalga las margas eocenas de la depresión del río Aragón.

Por el contrario, el borde meridional apenas es de notar entre Lumier, en el extremo Oeste de la Sierra de Leire, y Monreal. Ahora bien, a partir de esta última localidad vuelve a perfilarse con el accidente de la Sierra de Aláiz, que es un medio domo de calizas del Eoceno inferior, con núcleo cretáceo, fallado y violentamente volcado hacia el Sur.

Vuelve a atenuarse, o casi perderse, la línea marginal al Oeste de la Sierra de Aláiz hasta que se llega a la comarca de Estella. Se presenta aquí un accidente transversal muy notable; los pliegues marginales de la cuenca que venían siguiendo un rumbo invariable E.NE.-O.SO. alteran radicalmente su dirección para adoptar la N.-S. Este fenómeno va acompañado de un fuerte despegue hacia el Norte, que ocasiona el cabalgamiento del Cretáceo sobre el Eoceno. Pero este accidente es muy local, y pronto recobran las alineaciones su acostumbrada orientación E.NE.-O.SO., como puede apreciarse algo más al Oeste de la Sierra de Urbasa.

Con estas breves anotaciones queda bosquejada la estructura de la Navarra central que hoy nos es bien conocida gracias a los trabajos del P. RUIZ DE GAONA, a las Hojas de Viana, Eulate, Allo, Pamplona y Tafalla, debidas a VALLE DE LERSUNDI, MENDIZÁBAL y CINCUNEGUI y a la extensa monografía, antes citada, de ALMELA, Ríos y GARRIDO, que han estudiado las Sierras de Aláiz, Leire y Navascués y los valles del Urrobi, Irati, Salazar y Esca. Asimismo, LLOPIS LLADÓ ha publicado una síntesis de todo el territorio de la Navarra central.

NAVARRA MERIDIONAL

Muy poco hemos de detenernos al tratar de la estructura de la tercera gran división del territorio regional, la *Navarra baja* o *meridional*, dada la sencillez de su tectónica y la monotonía de su composición estratigráfica. Su rasgo distintivo consiste en una serie de anticlinales, orientados de Noroeste a Sudeste, notables por su continuidad. Están formados por las

margas y calizas margosas del Oligoceno y en su núcleo suele aflorar el yeso, que en esta comarca constituye un nivel típico del Oligoceno inferior. Evidentemente, este yeso y la sal del criadero salino que a mayor profundidad sirve de basamento a los estratos oligocenos han facilitado o acentuado con su plasticidad el plegamiento, que es, a veces, muy energético.

Los autores de las Hojas de Navarra, VALLE DE LERGUNDI, MENDIZÁBAL y CINCUNEGUI, así como SOLÉ SABARÍS, en reciente trabajo (17) han descrito varios ejemplos de anticlinales de este género: tales son el de Cadreita-Villafranca-Andosilla, el de Marcilla-Falces-Lerín, el de Larraga-Tafalla, etc. Por regla general, estos anticlinales tienden a abrir sus flancos a medida que avanzan hacia el Sur convirtiéndose en ondulaciones laxas, apenas significativas en la topografía del terreno. Llegan así a esfumarse por completo o bien desaparecen bajo depósitos del Cuartario.

Más hacia el centro del valle del Ebro, en la comarca de Tudela, o en las Bardenas meridionales, hallamos potentes conjuntos de areniscas, arcillas amarillas, calizas margosas y margas rojas, horizontales o subhorizontales. Quizá parte de esta serie pertenece al Mioceno, que en la parte más central de la cuenca (por ejemplo, en la Loma de la Negra y en Sancho Abarca, en las Bardenas) tiene su culminación en las calizas del Pontiense.

Completan el cuadro de la Navarra baja las extensas llanadas ocupadas por depósitos cuartarios. Los sedimentos de horizonte inferior del Cuartario —del Diluvial— constituyen dilatadísimos llanos cubiertos de canturral, entremezclados con margas arenosas rojizas. La interpretación geológica y el papel morfológico de estos “sasos” o rañas diluviales son aún poco claros. En cuanto al nivel superior del Cuartario, el Aluvial, se limita a estrechas fajas de conglomerados, gravas y arenas que jalonan el curso de los ríos.

Damos con esto por terminada esta breve síntesis geológica de Navarra, tema vasto y arduo que difícilmente se deja encuadrar en los límites de una lección. Téngase, pues, en cuenta que, a pesar de la extensión de esta reseña, la multiformidad de terrenos, el juego colossal de elementos tectónicos que se manifiestan en el territorio navarro son harto más ricos y complejos de lo que da a conocer este pobre esquema.

(17) SOLÉ SABARÍS (L.).—Sobre la estratigrafía de las Bardenas y los límites del Oligoceno y el Mioceno en el sector occidental de la depresión del Ebro. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., tomo homenaje a E. Hernández-Pacheco, págs. 637-657. Madrid 1954.

INTERACCIONES FE-SEROALBUMINA

por L. LOSTAO CAMON

En el año de 1940 se publicó en la revista "Revista de la Sociedad Argentina de Química" un trabajo titulado "Interacciones entre el hierro y la seroalbúmina" por A. V. Gómez y J. C. Gómez. En este trabajo se menciona la existencia de un complejo entre el hierro y la seroalbúmina.

INTERACCION DE HIERRO CON SEROALBÚMINA

La interacción de hierro, iones férricos, con seroalbúmina es estudiada empleando el método de ultrafiltración a través de membranas de celoidina, permeables a los iones, pero no a las moléculas de seroalbúmina. En los líquidos ultrafiltrados se determinan las concentraciones de iones férricos, y conociendo las concentraciones primitivas, se deduce la cantidad de hierro que ha entrado a formar parte del complejo hierro-proteína.

Utilizamos para nuestro estudio muestras de "Crystallized Bovine Plasma Albumin", de Armour Laboratories, que disolvemos en agua destilada al 1 % siguiendo el método de DUGGAN y MURRAY LUCK (1).

Los iones férricos proceden de soluciones de alumbre de hierro y amonio en agua destilada. En la solución preparada, aproximadamente 0,035 M, determinamos exactamente el Fe por gravimetría en forma de Fe_2O_3 , resultando ser la solución 0,0298 M, conteniendo, por tanto, 0,0298 átomos gramo de hierro por litro. Esta solución de alumbre es acidulada con ácido sulfúrico para evitar la precipitación de hidróxido de hierro.

El hierro se determina colorimétricamente en los líquidos ultrafiltrados, utilizando un método que emplea ácido tioglicólico (2). Sobre muestras de hierro exactamente medidas y que deben contener de 0,02 a 0,2 mgr. de hierro, diluidas a 30 mls., se agregan 2 mls. de ácido cítrico al 20 %, 2 mls. de ácido tioglicólico al 10 % y 5 mls. de amoníaco 1:4, completando con agua destilada hasta un volumen de 50 mls. El color púrpura debido a los iones férricos desarrolla su máxima intensidad al cabo de cinco minutos, pasados los cuales se efectúan las medidas en el colorímetro utilizando filtros de 535 milimicras de longitud de onda. Se usan blancos contenido agua destilada, ácido cítrico y ácido tioglicólico.

Previamente se hace la curva de calibrado del colorímetro con cantidades conocidas de hierro, empleando para ello la solución de alumbre convenientemente diluida. La solución de alumbre primitiva era 0,0298 M; y a partir de ella preparamos soluciones 0,00298 M, 0,00149 M, 0,00074 M, y 0,00037 M; para hacer la curva de calibrado tomamos de cada una de estas soluciones 1 ml.

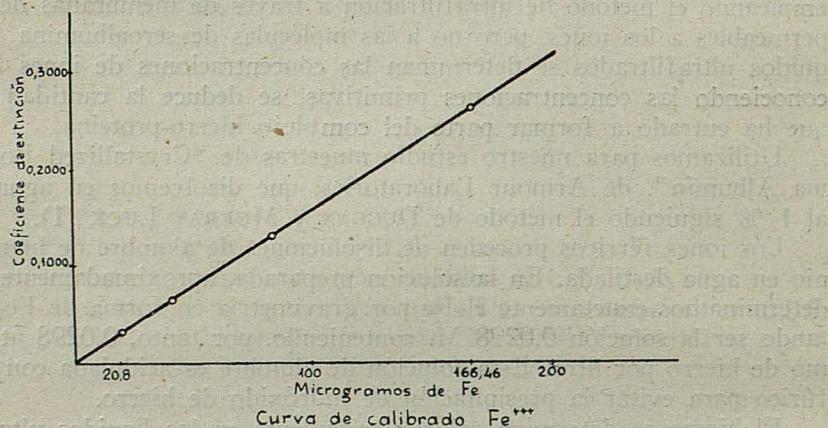
Los coeficientes de extinción se calculan a partir de la expresión:

$$\log I_0/I = K$$

donde I_0 es la luz transmitida a través de agua destilada, I la intensidad de la luz transmitida a través de las distintas coloraciones que produce el hierro a distintas concentraciones con ácido tioglicólico, y K el coeficiente de extinción para las distintas concentraciones de hierro.

RESULTADOS CURVA DE CALIBRADO DE IONES FERRICOS

At. gr./ml.	mcgr/ml.	I	Cof. Ext.	Dif.
$2,98 \cdot 10^{-6}$	166,46	53,00	0,276	0,266
$1,49 \cdot 10^{-6}$	83,23	72,40	0,140	0,130
$0,74 \cdot 10^{-6}$	41,61	83,60	0,078	0,068
$0,37 \cdot 10^{-6}$	20,80	89,90	0,046	0,036
0,00000	0,00	97,70	0,010	



ESTUDIOS DE ADSORCION

a) PREPARACIÓN DE LAS MÉMBRANAS DE CELOIDINA

Los crisoles ultrafiltros lavados con agua regia en caliente, con agua y con agua destilada, se secan en estufa a 105 grados y se guardan en deseadores hasta el momento de preparar la membrana de celoidina. La celoidina que vamos a emplear está disuelta en ácido acético glacial, y para formar la membrana se agrega esta disolución sobre el crisol ultrafiltro y se deja estar hasta que pasen algunas gotas a través de la membrana porosa del mismo. Esta operación se hace con ayuda del vacío, y cuando se ha realizado se quita la disolución de celoidina del crisol y se introduce éste en

agua destilada. Se lava hasta que desaparece totalmente la acidez y se guardan para su uso en agua destilada, para evitar el desprendimiento de la membrana formada.

Antes de usarlos en la ultrafiltración de las mezclas de hierro-proteína se secan con ayuda de vacío, para evitar la dilución de los líquidos ultrafiltrados y, además, y por esta misma razón, se desprecian siempre las primeras porciones de líquidos ultrafiltrados.

b) MODO DE OPERAR

Operamos de la siguiente manera:

En tubos de ensayo apropiados colocamos la solución de seroalbúmina, sobre la que agregamos las distintas soluciones de alumbre de hierro y amonio, completando los volúmenes con soluciones reguladoras de ácido acético/acetato sódico a distintos pH. Se guardan los tubos en baños de hielo durante 24 horas, pasadas las cuales son ultrafiltradas las soluciones, determinando en los ultrafiltrados las concentraciones de hierro.

Previamente se hizo un estudio, con resultado negativo, de la adsorción de iones Fe, por las membranas de celoidina de los crisoles ultrafiltros.

En todas las experiencias llevadas a cabo la concentración de seroalbúmina empleada es de 500 microgramos por mililitro.

Las concentraciones de Fe empleadas oscilan desde $1,6 \cdot 10^{-4}$ átomos gramo de Fe por litro hasta $4,5 \cdot 10^{-3}$ átomos gramo por litro, y por diferencia con las concentraciones encontradas en los ultrafiltrados, conocemos en cada caso, supuesto como hemos comprobado que no hay adsorción de Fe por las membranas de celoidina, las cantidades de hierro adsorbidas y que se encuentran por tanto unidas a las moléculas de proteína.

Los estudios de adsorción se han realizado a distintos pH, desde 1,5 hasta 3,5. Estudios para pH más elevados no se han podido llevar a cabo, puesto que entonces se produce la precipitación del hidróxido de hierro.

c) RESULTADOS

ADSORCION PARA pH igual a 1,5

Conc. Inicial at. gr. Fe/litro	Conc. final. at. gr. Fe/litro	Adsorción at. gr. Fe/litro
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	Nula
$2,98 \cdot 10^{-4}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$	"
$5,96 \cdot 10^{-4}$	$5,96 \cdot 10^{-4}$	"
$8,94 \cdot 10^{-4}$	$8,94 \cdot 10^{-4}$	"
$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	"
$1,78 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	"
$2,38 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$	"
$2,98 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	"
$3,63 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	"
$4,47 \cdot 10^{-3}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$	"

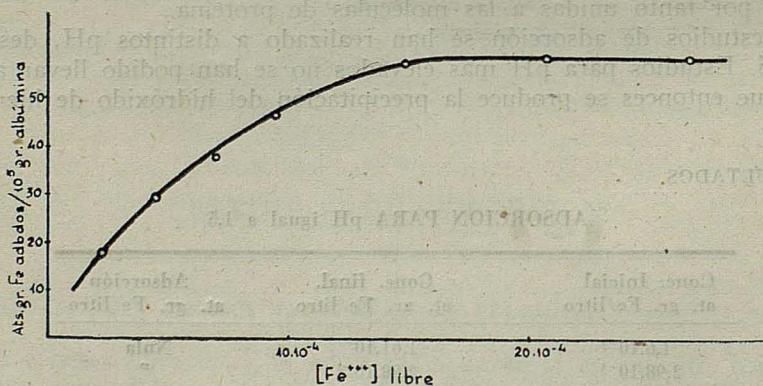
Como se ve, la concentración de equilibrio medida en los líquidos ultrafiltrados es, en este caso, exactamente la misma que la concentración inicial, lo que indica que a este pH la seroalbúmina no presenta ninguna adsorción para los iones Fe.

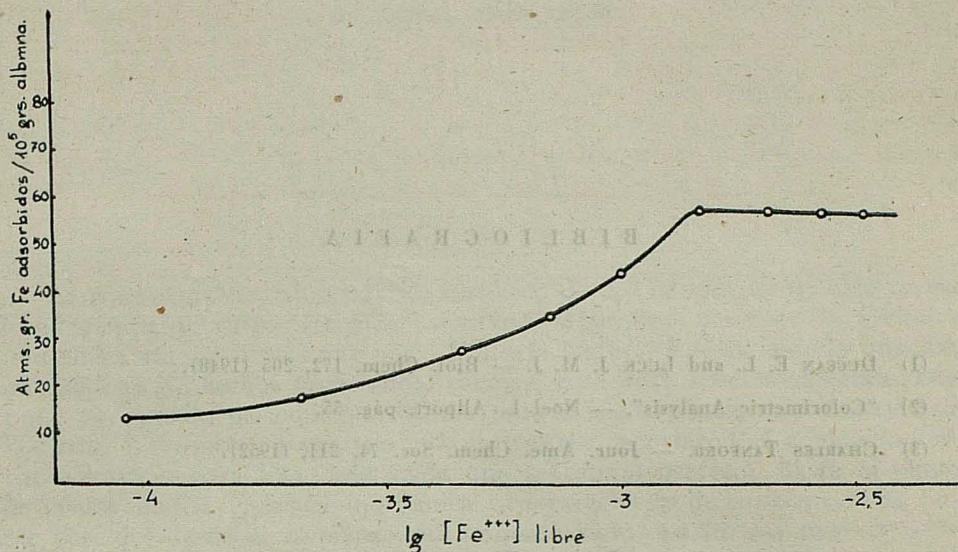
ADSORCION PARA pH IGUAL A 3,5

Conc. Inicial. at. gr. Fe/litro	Concentr. Equil. at. gr. Fe/litro	Adsorción at. gr. Fe/litro
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$
$2,98 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$
$5,96 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$
$8,94 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$1,78 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$
$2,38 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$
$2,98 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$
$3,63 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$
$4,47 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$

De estos datos se deduce que trabajando a pH 3,5, la adsorción de iones férrico por seroalbúmina tiene un valor que aumenta con la concentración de hierro, hasta que se hace constante.

En los estudios efectuados a pH intermedios, la adsorción es menor, pero llega siempre a un límite, dando curvas de adsorción, análogas a las obtenidas a pH 3,5.





C O N C L U S I O N E S

- 1.^a La adsorción de iones férrico por seroalbúmina es nula para pH muy ácidos: 1,5.
- 2.^a Para pH superiores hay adsorción, que aumenta cuando aumenta el pH. Esto está de acuerdo con los trabajos de TANFORD (3) realizados con otros iones metálicos.
- 3.^a En todos los casos se llega a una saturación, es decir, a una cantidad constante de Fe adsorbida, que no aumenta al aumentar la concentración de iones férricos puestos en contacto con la albúmina.

*Laboratorio de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias*

B I B L I O G R A F I A

- (1) DUGGAN E. L. and LUCK J. M. J. — Biol. Chem. 172, 205 (1948).
- (2) "Colorimetric Analysis". — Noel L. Allport, pág. 55.
- (3) CHARLES TANFORD. — Jour. Ame. Chem. Soc. 74, 211, (1952).

QUIMICA INORGANICA MODERNA

por RAFAEL USON LACAL

La consideración del desarrollo histórico de la Química inorgánica revela la existencia de varios estadios¹. Durante el primero de ellos, la Química inorgánica fue poco más que una "Historia Natural" de la materia mineral, un catálogo de hechos archivados, además, en forma poco homogénea. Durante el segundo período, que abarca todo el siglo pasado, los trabajos de DALTON, LAVOISIER, FARADAY y MENDELEJEV, aportaron el contenido teórico necesario para una ordenación que se estimó perfecta, hasta el punto de pensar que la Química inorgánica casi carecía ya de problemas. El tercer período, desde el comienzo del presente siglo, aportó los medios necesarios para la investigación de la constitución íntima de la materia y, a la luz de los resultados obtenidos, se hizo patente la necesidad de una revisión de los conceptos fundamentales de la Química inorgánica, revisión que está muy lejos de terminarse en la actualidad.

Característico de este último período ha sido una multiplicación de nuevos puntos de vista, procedentes de que se han adquirido los conocimientos necesarios para que la pregunta básica durante el segundo período: ¿Cómo suceden los progresos químicos?, haya sido completada con esta otra, más fundamental e importante: ¿Por qué tienen lugar estos procesos?

Dentro del multiforme aspecto actual de la Química inorgánica es posible distinguir la existencia de tres tendencias o direcciones de desarrollo principales: *preparativa, estructural y teórica*. Naturalmente, estos tres aspectos, lejos de ser independientes, están íntimamente relacionados. Nosotros, sin embargo, los consideraremos por separado para precisar brevemente su contenido, con objeto de llegar a establecer el concepto de Química inorgánica contemporánea.

1) QUÍMICA INORGÁNICA PREPARATIVA

El conocimiento de la materia exige la consideración de las muy distintas formas en que se puede presentar, como punto de partida para poder preguntarse el por qué de la existencia de estas formas y el de la no existencia de otras.

¹ Algunas cuestiones y aspectos destacados de este desarrollo han sido examinados repetidas veces, ante todo por W. KLEMM (Die Chemie, 50, 524-35, 1937; 56, 1-7, 1943) H. J. EMELEUS (Conferencia pronunciada el 1-XI-1938 ante la Sociedad de Química inglesa), E. GUTIÉRREZ (Arbor 8, 235-60, 1945-, R. Usón (Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de Zaragoza, VIII, 9-32, 1953).

En la actualidad, llenados los huecos existentes en el Sistema de Períodos, urge conocer los tipos y número de combinaciones que los elementos pueden formar, como paso previo para el conocimiento de las leyes que rigen estos procesos de formación.

Ya ante la magnitud y trascendencia de esta tarea se destaca por sí sola la importancia de la Química inorgánica preparativa. Si bien la labor realizada es enorme, lo ingente de la tarea total empequeñece sus proporciones y, realmente, aun es sumamente imperfecto el conocimiento que tenemos de muchos elementos, todavía más el de los sistemas binarios y es notoria la escasez de datos sobre sistemas de más de dos componentes.

El volumen e importancia de esta parte preparativa ha ido creciendo al compás de un refinamiento y ampliación continua de las técnicas experimentales. Al principio abarcó solamente los elementos más corrientes y sus compuestos más fácilmente asequibles. Se obtuvieron resultados especialmente fructíferos cuando las propiedades de los materiales de partida eran muy distintas de las de los productos a sintetizar. Cuando esto no sucedía, se encontraron dificultades que se resolvieron con ayuda del análisis térmico o de medidas tensimétricas que permiten la construcción de diagramas de equilibrio donde se pone de manifiesto la existencia de combinaciones químicas en un intervalo de composición, sin necesidad de aislarlas.

El progreso constante de los medios de experimentación ha llevado, paulatinamente, a la penetración en campos inasequibles. Destacaremos, como ejemplos:

- a) La preparación artificial de elementos, incluyendo un elevado número de nucleidos radiactivos, mediante los métodos de aceleración y bombardeo con partículas, que han dado un gran impulso a la Radioquímica.
- b) Las mejoras fundamentales conseguidas en la separación de elementos (extracción por disolventes, electrólisis de amalgamas, fusión por zonas, etc.) y de isótopos (difusión múltiple, termodifusión, etc.). Las primeras son ya el fundamento de una serie de estudios sobre propiedades de metales de altos grados de pureza.
- c) La técnica de alto vacío, que abrió a la investigación preparativa el amplio campo de sustancias inestables frente a la humedad y el oxígeno del aire, además de permitir el trabajo cómodo y exento de pérdidas con la totalidad de los compuestos volátiles.
- d) El trabajo a altas presiones, que ha logrado la preparación de compuestos tan repetida como infructuosamente buscados (carbonilos de los metales del platino, hidrocarbonilos, etc.).
- e) Las investigaciones en el campo de los disolventes no acuosos, que han permitido preparar un gran número de compuestos inasequibles o de obtención difícil por otros medios (compuestos polianiónicos obtenidos en amoníaco líquido, fluoruros simples y complejos preparados en trifluoruro de boro, etc.).

f) La acción de la descarga silenciosa u otras radiaciones resultantes en la preparación de compuestos largamente buscados (ciertos óxidos de los halógenos, de azufre o de selenio), elementos activados (nitrógeno) y radicales libres (BH_3 , SiH_3 , etc.) o sus productos de reacción.

g) La fabricación de vasijas adecuadas para el trabajo a temperaturas extremas y los medios para producir cómodamente estas temperaturas, con sus secuelas de la preparación de productos "anómalos" (subcompuestos) o inestables ($SCNH$, S_xH_2 , S_xCl_2 , HgH_2 , etc.).

h) Otros perfeccionamientos no tan notorios como los citados, pero que conciernen a la totalidad de la Química inorgánica preparativa; por ejemplo, las técnicas de trabajo con control lejano que han permitido la preparación y estudio de compuestos muy explosivos (ésteres del ácido perclórico) o peligrosos por la intensidad de sus radiaciones (manipulación de elementos radioactivos producidos en la pila de uranio); la técnica de destilación en película, ideada y empleada para la separación en estado de pureza de los diversos polisulfuros de hidrógeno (S_xH_2 , donde $x=2, 3, 4, 5$ y 6); el desarrollo de una exacta metódica, incluyendo los necesarios dispositivos experimentales, para la precipitación de sustancias insolubles y su decantación, lavado, desección y análisis, fuera del contacto del oxígeno y dióxido de carbono del aire, que ha permitido profundizar en el conocimiento de muchos compuestos rápidamente alterables por los agentes atmosféricos (sales básicas e hidróxidos de los metales de transición); las múltiples combinaciones posibles en la construcción de aparatos mediante esmerilados intercambiables en vidrio, cuarzo, diversos metales, etc., que facilitan todas las operaciones y hacen posibles muchas anteriormente reservadas a investigadores con especiales dotes instrumentales, y muchas otras más.

Todo ello ha dado como resultado una considerable ampliación del número de combinaciones inorgánicas conocidas, cuyo estudio ha suministrado datos de gran valor para la formulación de generalizaciones cada vez más ambiciosas y amplias. Además, entre las nuevas combinaciones existen muchas que plantean problemas teóricos en relación con la naturaleza de sus enlaces o su estructura que, todavía no resueltos, son motivo de investigaciones que conducirán, sin duda, a un perfeccionamiento de nuestros puntos de vista teóricos. Recuérdense, a este respecto, los hidruros de boro y aluminio, los alquilos de aluminio y platino y ciertos carburos, nitruros y boruros intersticiales, entre los compuestos electrónicamente deficientes; los compuestos como $[SbCl_6]Cs_2$, ciertas combinaciones de galio y de indio, entre los compuestos que deben contener un elemento en distintos grados de valencia; los compuestos $[Mn^I(CN)_6]Me_5$, IFe^I , $[Co^I(CN)_6]^-$, $[Ni^0(CN)_4]K_4$, etc., entre las combinaciones que contienen un elemento en un grado de valencia "anómalo"; la preparación de "hidrocarburos" inorgánicos, como el borazol (benceno inorgánico) y sus derivados trimetilados (metileno inorgánicos) y exametilados (melitol inorgánico), que abren una nueva Química inorgánica "aromática", etc.

2) QUÍMICA INORGÁNICA ESTRUCTURAL

La aplicación de una serie de técnicas físicas a la resolución de problemas químico-inorgánicos, es uno de los aspectos más destacados de nuestra Ciencia durante el presente siglo.

La inaccesibilidad del estado sólido a los métodos químicos usuales hasta el final del pasado siglo, había impedido un conocimiento satisfactorio de una gran parte de los materiales inorgánicos. Esta situación quedó resuelta cuando BRAGG desarrolló el análisis de rayos X, después de que LAUE demostró que los cristales podían emplearse como red de difracción adecuada para la longitud de onda de los rayos Roentgen. Esto hizo posible constatar que, en la mayor parte de los casos (excepto en los llamados cristales moleculares), la molécula no tiene existencia real y que las fórmulas asignadas a los compuestos inorgánicos no reflejaban más que su composición estequiométrica. Pero, principalmente, esto permitió conocer la distribución atómica en los sólidos, en lugar de conformarse con especulaciones no comprobables basadas sobre teorías de la valencia.

Actualmente, el gran número de procedimientos físicos es muy elevado y de gran importancia a las aportaciones realizadas mediante su aplicación al campo total de la Química inorgánica.

De la interacción mutua entre materia y energía se deriva un amplio repertorio de procedimientos que abarca: difracción de rayos X, de electrones y de neutrones; espectros Raman, espectros de absorción, espectros de emisión (incluidos los de Rayos X), espectros moleculares; 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, estudios de constantes dieléctricas y de polarizabilidad; propiedades ópticas, entre ellas índices de refracción, absorción, emisión y polarización de luz y el efecto fotoeléctrico; propiedades térmicas, como puntos de fusión, ebullición y transformación, datos críticos, calores específicos, valores de entropía, dilatación térmica, conductividad calorífica, calores de formación, fuerza termoelectromotriz y, en fin, propiedades electroquímicas, como conductividad, transporte, fuerza electromotriz de elementos galvánicos, etc.

Como resultado de todo esto, el químico inorgánico, que conoció anteriormente tan sólo las masas relativas de los átomos y moléculas, conoce ahora, en un gran número de casos, el tamaño, la forma, las vibraciones fundamentales y la energética no sólo de los estados normales, sino también de los excitados.

En general, ninguno de los métodos físicos enumerados es de aplicación universal ni en todos los casos los resultados obtenidos con su empleo son de absoluta garantía. Por ello, es frecuente el empleo de varios de ellos, bien sea para la consideración de un mismo problema desde distintos puntos de vista, bien para confirmar los resultados obtenidos por un proce-

dimiento, no por una mera repetición de las medidas, sino por una variación total de la técnica empleada, descartando así el error sistemático.

Dentro del gran interés de todos los métodos enumerados, presenta particular importancia la aplicación del análisis de rayos X a la determinación de la naturaleza de los enlaces existentes entre los átomos de un cristal. 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 de la densidad electrónica que quedan *entre* estos máximos, es cuando interviene el método que nos referimos ahora; es claro que en tal caso debe refinarse el procedimiento para conseguir la sensibilidad necesaria y que estas ondulaciones destaqueen lo suficiente para permitir las medidas de su intensidad.

Análogamente, hay un aspecto de la dispersión magnética que promete ser de gran ayuda en la resolución de problemas referentes a la estructura de los materiales magnéticos. Se refiere al estudio de la dispersión y de la refracción de neutrones por cristales paramagnéticos y antiferromagnéticos. En algunas sustancias paramagnéticas los iones magnéticos o magnetógenos, tal como el Mn^{++} en el sulfato de manganeso, tienen sus momentos magnéticos orientados al azar, sin fuerzas de acople entre los imanes individuales. Otras sustancias paramagnéticas presentan un comportamiento que sugiere que los momentos están acoplados entre sí, probablemente por fuerzas de canje o intercambio, que actúan entre los spines electrónicos de los átomos vecinos. Como la dispersión de neutrones depende de la orientación de los momentos magnéticos en la red cristalina, la fotografía de los neutrones difractados vendrá a ser una imagen directa de la estructura magnética existente. Esto debe permitir abordar experiencias que fracasaron al ser intentadas con rayos X, pues con éstos no existe interacción magnética.

3) QUÍMICA INORGÁNICA TEÓRICA

Como ciencia que es, la Química inorgánica no puede ocuparse solamente de catalogar hechos, sino que procura ensamblarlos en un edificio teórico del que pueda derivarse una comprensión más perfecta de su campo de trabajo.

La teoría atómico-molecular, debida a GAY LUSSAC, DALTON, PROUT Y AVOGADRO, es el primer intento ordenador serio. Las leyes de las proporciones constantes y múltiples rigieron el trabajo experimental del siglo XIX, quedando reservado para la actual centuria el reconocimiento de su carácter de leyes límite, carentes de la generalidad que se les atribuyera.

El establecimiento, por MENDELEJEW, de la existencia de una periodicidad en las propiedades de los elementos y la posterior relación de aquélla con las variaciones, también periódicas, de su estructura electrónica, es uno de los hechos más salientes en la historia de la Química Inorgánica. La capacidad del Sistema de Períodos para sistematizar, explicar y prever un

gran número de hechos, significó un paso decisivo y estimuló grandemente la investigación inorgánica.

El desarrollo de la Termodinámica y de la teoría cinética y su aplicación a los procesos químicos, contribuyó a establecer la base teórica de la Química inorgánica. Sobre todo la teoría del equilibrio químico y el amplio conocimiento de la energética de las reacciones es, indudablemente, una piedra angular de los fundamentos actuales.

La teoría de ARRHENIUS y las experiencias de FARADAY habían dirigido la atención hacia el hecho de que la electricidad estaba relacionada con la materia. El descubrimiento del electrón y la propuesta, por BOHR, de un modelo atómico capaz de interpretar las distintas series espectrales del hidrógeno, puso fuera de duda que la relación entre la materia y la energía era de naturaleza muy íntima y que el estado de energía de los átomos se podía poner de manifiesto por medio de sus espectros. Fruto de este conocimiento fue el desarrollo de la teoría del enlace químico con la fijación de cuatro tipos extremos: iónico, covalente, metálico y de Van der Waals, y la aceptación de que la antigua división en enlaces "físicos" y "químicos" carece de realidad, ya que estos cuatro tipos de enlace tienen una causa común y sólo existen entre ellos diferencias de grado y no de clase, como lo confirman las transiciones existentes entre los distintos tipos de enlace que la investigación posterior ha revelado.

El desarrollo de una teoría estructural, apoyada sobre los resultados obtenidos por la aplicación de los métodos físicos reseñados en el párrafo anterior, ha llevado al establecimiento de una estereoquímica de las combinaciones inorgánicas de importancia excepcional para el conocimiento del estado sólido.

En compuestos con enlaces predominantemente metálicos o de Van der Waals, el tipo de empaquetamiento adoptado al cristalizar es el más compacto posible, desde el punto de vista geométrico. En compuestos iónicos debe llenarse todavía la condición adicional de que la estructura resultante sea eléctricamente neutra. Esta restricción no existe en los compuestos metálicos ni de Van der Waals, por lo que, dejando aparte las grandes diferencias en cuanto a su energía de enlace, estos dos tipos de compuestos presentan un parecido estructural absoluto, no tanto que se ha sugerido la posibilidad de existencia de una química de aleaciones constituidas por dos o más gases nobles, posibilidad no realizada por el pequeño interés y gran dificultad práctica (bajas temperaturas) de un estudio como el requerido.

Los compuestos predominantemente covalentes difieren de los otros tres tipos en que las estructuras adoptadas y la distribución espacial de los enlaces formados vienen determinadas por el tipo de electrones puestos en juego. De otro modo: el enlace covalente tiene características dirigidas y esto (que en el caso particular de los compuestos de coordinación ya fue postulado y aun comprobado indirectamente por WERNER, en algunos casos) ha sido explicado por la moderna teoría de hibridación de funciones propias y demostrado satisfactoriamente mediante la medida directa de distancias y ángulos de enlace, por métodos físicos.

La asignación de radios a los distintos elementos, la comprobación de su constancia en muchos casos² y, por lo tanto, la utilización del postulado de aditividad de los radios, ha llevado a reconocer que, muy frecuentemente, la estructura en que cristaliza un determinado compuesto viene determinada por la relación de los radios de los elementos que la constituyen³.

Este es el punto de partida de la Cristalquímica, cuyo objetivo, aún lejano, es llegar a predecir las propiedades físicas y químicas partiendo de las estructuras cristalinas. Esta rama de la Química inorgánica 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 conserva la neutralidad eléctrica de la estructura⁴.

Además del principio que comentamos, 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.

Todos los procesos que llamamos propiedades o reacciones químicas se fundan en la interacción entre los electrones externos de distintos átomos. Por ello, en muchos casos la ley fundamental que regula las interacciones químicas es la ley de Coulomb. En otros muchos se requiere el conocimiento cuantitativo de la distribución espacial del núcleo y electrones y el estu-

² En enlaces covalentes, las diferencias entre los valores de radios observados y calculados demuestran que el postulado de aditividad falla frecuentemente, sobre todo en enlaces en los que intervienen los elementos N, O o F. Como estos elementos son precisamente los más electronegativos, las desviaciones observadas se han referido a la diferencia de electronegatividad de los dos elementos que forman el enlace. Ecuaciones como la de Schomaker y Stevenson $r_{AB} = r_A + r_B - 0,09(x_A - x_B)$ se han empleado ampliamente para el cálculo del "acortamiento de los enlaces", a pesar de su carácter puramente empírico.

Los radios iónicos varían mucho menos, pero muestran también una pequeña dependencia del número de enlaces formados por el ion (su número de coordinación en la estructura cristalina). Con cationes pequeños —sobre todo Li— la repulsión entre los aniones, que aumenta las distancias de enlace, debe ser tenida en cuenta.

En algunas fases intermetálicas la adoptación de una determinada estructura va unida a una gran reducción de la distancia de enlace. En el TlNa, el radio del Na se reduce en un 13 %.

Todo esto ilustra la falta de generalidad del postulado de aditividad de los radios, a pesar de su utilidad en muchos casos.

³ El hecho de que, si bien Tl y Rb tienen el mismo radio iónico (1,49 Å), los halogenuros del primero cristalizan en la red del cloruro de cesio (N. C.: 8:1), mientras los del segundo lo hacen en la del cloruro de sodio (N. C.: 6:1), revela que las relaciones de tamaño no son las únicas que desempeñan un papel de importancia al determinar el tipo de estructura.

⁴ En algunos sulfuros y otros materiales con enlaces que no son predominantemente iónicos, el criterio que permite explicar el isomorfismo es la posibilidad de formar un número de enlaces igual a los que forma el elemento sustituido. Así, Cu, Fe, Mo, Sn, Ag y Hg, reemplazan al Zn en la blenda SZn.

dio de los procesos de canje o resonancia entre electrones de distintos átomos.

Debido al carácter dualista del electrón y al hecho de que la longitud de onda de su onda asociada es mucho menor que las distancias interatómicas, las interacciones electrónicas que rigen las propiedades químicas pueden describirse de una manera más completa teniendo en cuenta esta naturaleza ondulatoria del electrón. Las propiedades de los núcleos y otras partículas pesadas, como los iones, pueden describirse bien, en lo que concierne al químico, haciendo uso solamente de su aspecto corpuscular.

Hoy sabemos que la interacción entre átomos determina no sólo los compuestos posibles, sino también las propiedades que presentarán las moléculas individuales, mientras la Termodinámica es capaz de darnos una explicación bastante completa del comportamiento macroscópico de los sistemas químicos, a través de la regla de las fases y la teoría del equilibrio químico.

El desarrollo de nuestros conocimientos sobre la naturaleza íntima de la materia, en parte merced a las conquistas aportadas por los métodos físicos de la Química estructural, en parte procedentes de la Mecánica cuántica, hacen que DIRAC haya podido decir: "Las leyes físicas fundamentales para la elaboración de una teoría matemática de toda la Química, son completamente conocidas".

Hasta ahora, sin embargo, las ecuaciones matemáticas que resultan al plantear la aplicación de estas leyes a casos concretos, son tan excesivamente complicadas, que no pueden resolverse, y el químico inorgánico se ve obligado a emplear tratamientos empíricos o semiempíricos, menos exactos, que hacen que el aspecto actual de nuestra Ciencia sea mucho menos unitario que lo que podría deducirse de estas palabras de DIRAC.

El Sistema de Períodos de los elementos sigue siendo una buena herramienta de trabajo, pero debe reconocerse que la notable individualidad de los elementos químicos se pone de relieve con demasiada frecuencia y que son abundantes los ejemplos de comportamientos distintos en una misma familia de elementos que, al no encajar disciplinadamente en nuestros actuales esquemas, acostumbramos a designar como "anomalías", sin tener en cuenta que son demasiado frecuentes y que su existencia indica que el estado actual de nuestras ideas deja de ser satisfactorio en muchos aspectos.

Esto debe suponer, y supone, un estímulo para la investigación que debe afanarse en reformar o sustituir las actuales hipótesis y generalizaciones por otras más de acuerdo con un mayor número de hechos. Que esto sucede realmente de este modo puede ilustrarse fácilmente. Un ejemplo tomado del momento actual es el siguiente:

El concepto de electronegatividad, elaborado por PAULING sobre la base de las diferencias entre las energías de enlace observadas y calculadas (supuesto un enlace covalente puro), ha sido completado y ampliado recientemente por R. T. SANDERSON, por razonamientos completamente distintos a los de PAULING, siendo posible ahora el cálculo de electronegatividades de átomos combinados, iones, radicales y moléculas. La aplicación de estas ideas a problemas tan trascendentales como el acortamiento de los enlaces

covalentes polares, tendencia a la desproporcionación de compuestos inorgánicos, formación de compuestos electrónicamente deficientes, estabilidades relativas de ácidos y sus sales, alternancias en los valores de constantes físicas de compuestos de una familia de elementos, etc., ha demostrado la posibilidad de establecer razonamientos con los que un gran número de "anomalías" se explican satisfactoriamente, en muchos casos. Más importante, sin embargo, que lo conseguido hasta ahora es que esta aportación marca un nuevo camino de investigación teórica que se ofrece prometedoramente al químico inorgánico.

Como consecuencia y resumen de lo anterior, podemos establecer el concepto de Química inorgánica del modo siguiente:

La Química inorgánica es la rama de la Ciencia química que soporta la responsabilidad y ofrece la esperanza de llegar a integrar en un todo homogéneo, del que pueda derivarse una mejor comprensión de toda la Química, el enorme número de hechos diversos que se ha ido acumulando al estudiar las propiedades de todos los elementos y de sus compuestos.

A la Química inorgánica compete el estudio de toda la gran variedad de materiales químicos, con excepción de los hidrocarburos y sus derivados. En principio, esto incluye la investigación de todos los constituyentes del reino mineral, desde su formación y evolución a su utilización en procesos químicos, ampliada con la de los elementos y compuestos que no existen en la Naturaleza, pero pueden ser sintetizados en condiciones especiales. La Química inorgánica, sin embargo, no es solo el estudio de la preparación y propiedades de todos estos materiales, sino que, además, persigue establecer relaciones entre sus estructuras y naturaleza íntima y la de las partículas últimas que constituyen la materia, para así deducir la dependencia entre estructura y propiedades y explicar las diferencias y analogías entre los diversos materiales y la variación de sus propiedades en una dirección determinada.

La Química inorgánica, como toda Ciencia, no es solo un archivo de hechos establecidos, sino que se afana en relacionarlos entre sí y tiende a formar un cuerpo de doctrina unitaria que incluya y explique satisfactoriamente los hechos conocidos y profetice los aún por descubrir.

Para conseguir estos fines, la Química inorgánica actual se sirve de una variedad de procedimientos experimentales y teóricos, y requiere, por ello, que el que la cultiva esté familiarizado con ambos procedimientos de investigación.

NUEVOS DATOS PARA EL ESCLARECIMIENTO DEL ORIGEN DE LA TRASCAVIDAD

por el P. JAIME PUJULA, S. J.

Director del Instituto Biológico de Sarriá (Barcelona)

Nadie ignora que la cuestión de la *trascavidad* del estómago ha sido últimamente objeto de discusión. Antes que se siente bien una verdad científica preceden ordinariamente muchos dares y tomaros; y sólo del conjunto de observaciones poco a poco se viene a establecer definitivamente el verdadero hecho.

Casi desde un principio nos pareció difícil poder derivar directamente la trascavidad de una hendidura primitiva que se ha observado en algunos embriones, especialmente del conejo y también del mismo hombre. En el embrión de conejo de diez días encontramos dos hendiduras debajo del

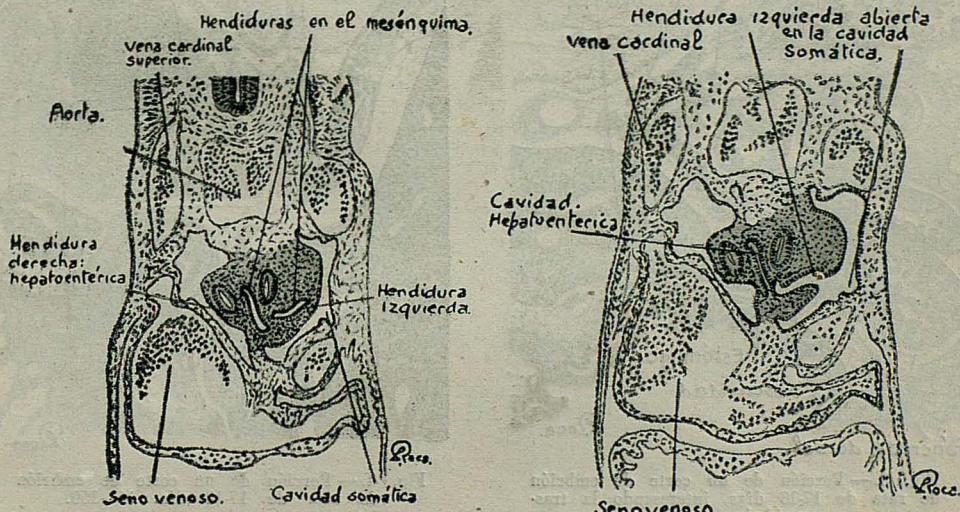


Fig. 1.—Corte de un embrión de *Lepus cuniculus* de 10 días, interesando el origen de la cavidad hepato-entérica. $\times 50$

Fig. 2.—Corte de un embrión de *Lepus cuniculus* interesando la hendidura abierta en la cavidad somática. $\times 50 = 10$ días

esófago (Fig. 1) que tienden a formar una especie de V. La de la izquierda desaparece absorbida por la cavidad somática; la de la derecha persiste más o menos y se ha considerado como la cavidad *hepato-entérica* (Fig. 2), que

vendría a ser el comienzo de la trascavidad. Al perseguir las series de embriones nos parece que la trascavidad se debe a un hiato que a su debido tiempo se forma entre la parte posterior del estómago y el lóbulo hepático de Espigel, hiato que no podemos derivar genéticamente de la mencionada hendidura del embrión de conejo. En la serie de rata (*Mus rattus*) de 17-18 días hallamos que la trascavidad está ocupada en gran parte por el lóbulo de Espigel (Fig. 3). El duodeno está bastante separado; pero porque en su meso se forma el páncreas ventral, es relativamente fácil descubrirlo. En todo caso la trascavidad está principalmente ocupada por el lóbulo de Espigel: queda, sin embargo, algo de dicha trascavidad en la derecha que se continúa en un delgado espacio hacia la porción del lóbulo de Espigel que la ocupa casi toda. De ley ordinaria entre el páncreas dorsal y el ventral corre



Fig. 3.—Porción de un corte de embrión de rata de 17-18 días, interesando la trascavidad. $\times 150$



Fig. 4.—Porción de un corte de embrión de rata de 17-18 día. $\times 150$.

la arteria mesentérica superior y la vena porta. Hemos examinado varias series de embriones y siempre nos llevamos la misma impresión, a saber, que la cavidad detrás del estómago es debida a un hiato que en la figura tres vemos ocupada casi exclusivamente por parte del lóbulo hepático de Espigel.

Ahora bien, querer derivar de la llamada cavidad *hepato-entérica* la tra-

cavidad definitiva, nos parece una idea bonita, pero que nosotros no podemos comprobar.

Otro punto tocado por el señor Gómez y Gómez es la cuestión del giro de 90° que verificaría el estómago, que aun ahora lo defiende el que actualmente enseña Embriología en la Universidad de Viena. Nuestro doctor Gómez y Gómez lo niega rotundamente y creemos que está en lo cierto. En nuestra misma serie de embrión de rata y en la figura 4 tenemos un dato que nos parece demostrarlos que no parece posible ese giro de 90°; porque, como se ve por la misma figura, el esófago entra dentro del estómago por su punto medio, cayendo en línea recta o casi recta debajo de la aorta, punto medio de la figura y del embrión, respectivamente, del estómago.

Finalmente, advertimos que nada tiene de particular que el páncreas ventral que se origina en el meso del duodeno aparezca como desplazado: todo nace de los cambios del intestino, pasando más o menos de un lado a otro por razón de su misma evolución. Intervienen, sin duda, también causas mecánicas.

Terminaremos nuestra trabajo indicando que se necesita cierto espíritu y costumbre de interpretar para no dejarse engañar de apariencias. Esta serie de rata puede fácilmente despistar, si no se va con cuidado. Ciertamente que aquí la trascavidad está como esfumada, por lo cual es preciso conocer bien las formaciones y saberlas interpretar, aunque estén algo desplazadas. Ateniéndonos a este criterio creemos haber acertado en la interpretación, fijándonos más en la naturaleza de las formaciones y no tanto en su colocación o desplace.