

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

SERIE 2.^a

TOMO XXXII

Núm. 1-2



1977

INDICE DE MATERIAS

J. M. ORTEGA. — <i>Una caracterización de las álgebras de Banach locales de dimensión finita</i>	5
M. ALFARO. — <i>Desarrollo en serie de Fourier-Toeplitz de $1/z^h$</i> ...	11
A. ALVAREZ DOTÚ. — <i>Producto de clases de Fitting. Inyectores en grupos π-resolubles</i>	25
J. OTAL. — <i>Clases de grupos r-cerradas relativas</i>	35
P. CHANDRA. — <i>A note on an inclusion theorem</i>	43
P. CHANDRA. — <i>Summability of Fourier series by Euler means...</i>	47
P. MARTÍNEZ, J. BARQUILLAS y J. CANTERO. — <i>Autómatas bilineales</i>	53
J. M. FORNIÉS-MARQUINA et G. VICO. — <i>Dispositif experimental pour la mesure des permittivites dielectriques en bandes X et V H F</i>	57
E. BERNABÉU, J. C. AMARÉ and R. CORBALÁN. — <i>Longitudinal relaxation of optically pumped cesium atoms in the presence of argon</i>	63
J. FAUS, J. MORATAL y J. BELTRÁN. — <i>Violurato complejos de los metales de transición. II. Estudio de disolución, aislamiento y caracterización del anión complejo trio-(violurato)ferrato(II) (1)</i>	67
R. USÓN J. FORNIÉS, S. GONZALO, F. MARTÍNEZ and R. NAVARRO. — <i>A new way for the synthesis of complexes of the $X(C_6F_5)_3Pa(L_1L_2)$ type</i>	75
R. USÓN, J. FORNIÉS, P. ESPINET y M. P. GARCÍA. — <i>Pentafluoroferrato complejos neutros y catiónicos de Pt (II)</i>	85
F. GÓMEZ-BELTRÁN y A. LARENA. — <i>Capacidad coordinadora de la tetrametil-etilendiamina con N_1 en relación con la de otras etilendiaminas C-sustituidas</i>	93
J. GONZÁLEZ MARTÍNEZ y F. ARRESE SERRANO. — <i>Las terrazas del río Gállego en su curso medio-inferior. 1. Aspectos morfológicos y sedimentológicos</i>	109

UNA CARACTERIZACION DE LAS ALGEBRAS DE BANACH LOCALES DE DIMENSION FINITA

P O R

J. M. ORTEGA

Departamento de Teoría de Funciones.
Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

Let A be a unitary local commutative Banach algebra and M its maximal ideal. The aim of this note is to study the relation between the condition of being A of finite dimension and the condition of being $\tilde{M} = \text{Img} (M \hat{\otimes}_{\pi} M \rightarrow M)$ of finite codimension in M . The main result is that if A is a local Banach algebra that satisfies the last condition and $\bigcap_k \bar{M}^k = \{0\}$ then A is a finite dimension. The condition $\bigcap_k \bar{M}^k = \{0\}$ is independent of the condition of being \tilde{M} of finite codimension in M and both are necessary for A to have a finite dimension.

Introducción

A. M. Gleason (4) prueba que si M es un ideal maximal de un álgebra de Banach A conmutativa, con unidad, sobre C y éste es finito generado como A -módulo, existe un espacio analítico V y un homeomorfismo τ de V sobre un entorno de M tal que $\hat{f} \cdot \tau$ es analítica sobre V para cada f de A .

A. Browder 1) generaliza el resultado en el sentido de que si A es álgebra de Banach conmutativa con unidad, M es un ideal maximal de la misma y $\tilde{M} = \text{Img} (M \hat{\otimes}_{\pi} M \rightarrow M)$ (aplicación inducida por el producto); entonces si \tilde{M} tiene codimensión r en M existe $\eta > 0$, un espacio analítico V en el polidisco abierto $\Delta(0; \eta)$, un entorno U de M en la topología métrica de $\text{Spec } A$ y un homeomorfismo τ de V sobre U tal que $f \cdot \tau$ es analítica sobre V para cada f de A .

Ferreira y Tomassini (3) prueban que si A es un álgebra de Banach local cuyo ideal maximal es finito generado como A -módulo, entonces A es un espacio vectorial de dimensión finita.

El motivo de esta nota es estudiar la relación entre la condición de que un álgebra de Banach sea de dimensión finita y la de que \tilde{M} sea de codimensión finita en M . El resultado principal al que se llega es que si un álgebra de Banach local verifica que \tilde{M} es de codimensión finita en M y $\bigcap_k \bar{M}^k = \{0\}$ entonces el álgebra es de dimensión finita. La condición $\bigcap_k \bar{M}^k = \{0\}$ es independiente de la de que \tilde{M} sea de codimensión finita en M y ambas son necesarias para que la dimensión de A sea finita.

Sea A un álgebra de Banach conmutativa, con unidad y local. Sea M su ideal maximal y $\tilde{M} = \text{Img} (M \hat{\otimes}_{\pi} M \rightarrow M)$, aplicación inducida por el producto.

Observemos en primer lugar que la condición de que \tilde{M} sea de codimensión finita en M es más débil que la de que M sea finito generado como A -módulo, ya que en este caso M^2 , es de codimensión finita en M y por tanto \tilde{M} que contiene a M^2 , también lo será. De hecho puede afirmarse algo más, así se tiene la siguiente proposición:

Proposición

Sea A un álgebra de Banach conmutativa con unidad y local. La condición \tilde{M} de codimensión finita en M es estrictamente más débil que la de que M sea finito generado como A -módulo.

Basta tener en cuenta la existencia de álgebras de Banach locales sin derivaciones no triviales, es decir, con $M^2 = M$ y de dimensión infinita. Se tendrá $\tilde{M} = M$ mientras que del teorema de Ferreira-Tomassini M no puede ser A -módulo finito generado.

Un tal ejemplo de álgebra es conocido; basta considerar el espacio de todas las funciones medibles complejas sobre R^+ tales que

$$\|f\| = \int_0^{\infty} t^{-1} |f(t)| dt < +\infty$$

con el producto de convolución

$$(f * g)(t) = \int_0^t f(s) g(t-s) ds.$$

Se trata de un álgebra de Banach conmutativa y radical y posee una aproximación de la unidad acotada, y por un resultado de Cohen (2) se sigue que $M^2 = M$. Adjuntando la unidad a esta álgebra obtenemos el resultado.

El resultado principal es el siguiente:

Teorema

Sea A un álgebra de Banach local conmutativa con unidad. Sea M su ideal maximal y $\tilde{M} = \text{Img} (M \hat{\otimes}_{\pi} M \rightarrow M)$. Entonces A es un espacio vectorial de dimensión finita si y sólo si

- 1) \tilde{M} es de codimensión finita en M .
- 2) $\bigcap_{k \in \mathbb{N}} \bar{M}^k = \{0\}$.

Obsérvese que 2) es necesaria e independiente de 1) según el ejemplo de la proposición anterior. El que 2) tampoco implique 1) es trivial a partir del teorema y de la existencia de álgebras de Banach locales de dimensión infinita con $\bigcap_k \bar{M}^k = \{0\}$. Una tal álgebra es, por ejemplo, la de las series formales

tales que

$$\sum_{n \geq 0} a_n$$

$$\sum |a_n| \alpha_n < \infty$$

donde

$$\alpha_n > 0 \quad a_{n+m} \leq \alpha_n \cdot \alpha_m \quad \text{y} \quad \sqrt[n]{\alpha_n} \rightarrow 0$$

con la norma

$$\| \sum a_n \| = \sum |a_n| \alpha_n$$

y el producto de convolución. Se cumple que $\bigcap_{k \in \mathbb{N}} \overline{m}^k = \{0\}$ ya que los elementos de \overline{m}^k poseen las primeras $k-1$ componentes nulas.

Obsérvese por último que si A es un álgebra local multiplicativamente localmente convexa y completa pero no Banach las condiciones 1) y 2) no tienen por qué implicar que el espacio sea de dimensión finita; es suficiente considerar el álgebra de las series formales $C[[X]]$ con la topología de la convergencia de las coordenadas); es un álgebra de Fréchet que verifica 1) y 2) y no es de dimensión finita.

Para demostrar el teorema precisamos del siguiente lema que es una variante del lema 4 de Browder (1). Veamos antes algunas notaciones. Sea A un álgebra de Banach conmutativa con unidad, M un ideal maximal con $\tilde{M} = \text{Im}(M \hat{\otimes}_\pi M \rightarrow M)$ de codimensión finita en M ; sea w_1, \dots, w_n que induzcan una base en M/\tilde{M} . Sea B la bola unidad cerrada de M ; existe una constante C tal que cada $f \in B$ puede expresarse en la forma

$$f = \sum_{j=1}^n \lambda_j w_j + \sum_{k=1}^{\infty} \mu_k g_k h_k$$

con g_k, h_k de B , μ_k, λ_j de C y

$$\sum_{j=1}^n |\lambda_j| + \sum_{k=1}^{\infty} |\mu_k| \leq C.$$

Este resultado constituye el lema 1 de (1). Como en el mismo definamos constantes C_α para cada $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ $\alpha_i \in \mathbb{N}$ con $|\alpha| \geq 1$ por recurrencia, en la forma:

$$\begin{aligned} &\text{si } |\alpha| = 1, C_\alpha = C \text{ y para} \\ &|\alpha| > 1, \quad C_\alpha = C \sum_{\beta+\gamma=\alpha} C_\beta C_\gamma. \end{aligned}$$

Lema

Sea A un álgebra de Banach conmutativa con unidad. Siguiendo las notaciones anteriores para cada f de B y cada entero r positivo existen constantes λ_α ,

$$|\lambda_\alpha| \leq C_\alpha$$

para cada α ,

$$|\alpha| \leq r \quad \text{y} \quad F_r$$

de \overline{M}^{r+1} tal que

$$f = \sum_{|\alpha| \leq r} \lambda_\alpha w^\alpha + F_r$$

Probamos el lema por inducción sobre r .

Para $r = 1$ la proposición es trivial a partir del lema 1 de (1) pues

$$\sum \mu_k g_k h_k \in \overline{M}^2$$

Supongamos que el lema es cierto para $r-1$. Sea f de B ,

$$f = \sum_{|\alpha|=1} \lambda_\alpha w^\alpha + \sum_{k=1}^{\infty} \mu_k g_k h_k$$

con g_k y h_k de B para cada k y

$$\sum_{|\alpha|=1}^{|\alpha| \leq r} |\lambda_\alpha| + \sum_{k=1}^{\infty} |\mu_k| \leq C.$$

Por hipótesis de inducción para cada k podremos escribir:

$$g_k = \sum_{|\alpha| < r} \lambda'_{\alpha k} w^\alpha + G_k \quad G_k \in \overline{M}^r \quad |\lambda'_{\alpha k}| \leq C_\alpha$$

$$h_k = \sum_{|\alpha| < r} \lambda''_{\alpha k} w^\alpha + H_k \quad H_k \in \overline{M}^r \quad |\lambda''_{\alpha k}| \leq C_\alpha$$

Sustituyendo tendremos:

$$f = \sum_{|\alpha| \leq r} \lambda_\alpha w^\alpha + F$$

donde

$$\lambda_\alpha = \sum_{k=1}^{\infty} \mu_k \left(\sum_{\beta+\gamma=\alpha} \lambda'_{\beta k} \lambda''_{\gamma k} \right) \quad 1 \leq |\alpha| \leq r,$$

de donde

$$|\lambda_\alpha| \leq C_\alpha$$

y

$$F = \sum_{k=1}^{\infty} \mu_k F_k$$

con:

$$F_k = \sum_{|\beta+\gamma| > r} \lambda'_{\beta k} \lambda''_{\gamma k} w^{\beta+\gamma} + G_k \sum \lambda''_{\alpha k} w^\alpha + H_k \sum \lambda'_{\alpha k} w^\alpha + G_k H_k$$

El primer sumando es de M^{r+1} , el segundo pertenece a $\overline{M}^r M \subset \overline{M}^{r+1}$, el tercero análogamente y el cuarto pertenece a $\overline{M}^r \overline{M}^r \subset \overline{M}^{r+1}$. Luego F pertenece a \overline{M}^{r+1} . Queda demostrado el lema.

Pasemos ya a la demostración del teorema. La serie $\sum \lambda_\alpha w^\alpha$ es convergente pues el radio espectral de las w_i es 0 y según el lema 3 de (1) la serie formal $\sum_{|\alpha| \geq 1} C_\alpha z^\alpha$ converge absolutamente en

$$\Delta \left(0, \frac{1}{4n C^2} \right).$$

Veamos que de la condición 2) del teorema se sigue que

$$f = \sum_{\alpha} \lambda_\alpha w^\alpha$$

En efecto, veamos que la diferencia $f - \sum_{\alpha} \lambda_\alpha w^\alpha$ pertenece a \overline{M}^k para cada k .

$$\begin{aligned} f - \sum_{\alpha} \lambda_\alpha w^\alpha &= f - \sum_{|\alpha| \leq r-1} \lambda_\alpha w^\alpha + \sum_{|\alpha| \geq r} \lambda_\alpha w^\alpha = \\ &= F_r + \sum_{|\alpha| \geq r} \lambda_\alpha w^\alpha \in \overline{M}^r \end{aligned}$$

ya que según el lema anterior $F_r \in \overline{M}^r$ y $\sum_{|\alpha| \geq r} \lambda_\alpha w^\alpha \in \overline{M}^r$. La condición 2) implica entonces que $f = \sum \lambda_\alpha w^\alpha$.

De aquí que la aplicación de $H \left(\Delta \left(0, \frac{1}{4n C^2} \right) \right)$ en A que a f le hacemos corresponder $f(w_1, \dots, w_n)$ es exhaustiva, por el teorema de la aplicación abierta por ser $\left(\Delta \left(0, \frac{1}{4n C^2} \right) \right)$ espacio de Fréchet A es isomorfo a un cociente de $H \left(\Delta \left(0, \frac{1}{4n C^2} \right) \right)$. Por ser este último nuclear se sigue que A es espacio vectorial de dimensión finita.

Corolario 1

Para toda álgebra de Banach local A no finita con $\bigcap_{i \in N} m^i = \{0\}$, el espacio de las derivaciones de A en C es de dimensión infinita.

Corolario 2

Sea A un álgebra de Banach semisimple y regular; M un ideal maximal e I el ideal de nulidades cerrado correspondiente al ideal maximal M . Condición necesaria y suficiente para que A/I sea de dimensión finita es que $\tilde{M} + I$ sea de codimensión finita en M y que $I = \bigcap_{i \in N} \bar{M}^i$.

Demostración

Supongamos que $\tilde{M} + I$ sea de codimensión finita y que $I = \bigcap_{i \in N} \bar{M}^i$. Existirán e_1, \dots, e_n elementos de M tal que todo elemento del mismo admitirá una expresión:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i e_i + \sum_{j \in N} \mu_j r_j t_j + b$$

donde

$$\sum_{j \in N} |\mu_j| < \infty$$

r_j y t_j son de M y

$$\|r_j\| \rightarrow 0, \|t_j\| \rightarrow 0$$

y b pertenece a I .

De aquí que todo elemento de M/I se expresa como

$$\sum_{i \in N} \lambda_i \bar{e}_i + \sum_{j \in N} \mu_j \bar{r}_j \bar{t}_j$$

luego

$$Img (M/I \hat{\otimes}_{\pi} M/I \rightarrow M/I)$$

es de codimensión finita en M/I . Por otra parte si N es el ideal de nulidades correspondiente al punto M , $M \supset N \Rightarrow M^2 \supset N^2 = N$, luego $M^2 \supset I$ y en general $\bar{M}^i \supset I$. De la relación $I = \bigcap_{i \in N} \bar{M}^i$ y teniendo en cuenta que $(\overline{M/I})^i = \bar{M}^i/I$, es decir que la adherencia en A/I de $(M/I)^i$ coincide con la imagen canónica de \bar{M}^i en A/I se sigue que $\bigcap_{i \in N} (\overline{M/I})^i = \{0\}$. A/I está entonces en las condiciones del teorema y por tanto A/I es espacio vectorial de dimensión finita.

Recíprocamente, sea A/I de dimensión finita. Se verificará que para un $i \in N$ $(M/I)^i = \{0\}$ luego $M^i \subset I$ y por tanto $\bar{M}^i = I$ de donde $I = \bigcap_{i \in N} \bar{M}^i$.

Por otra parte por ser

$$\text{Im}g \left(\frac{M}{I} \hat{\otimes}_{\pi} \frac{M}{I} \rightarrow \frac{M}{I} \right)$$

de codimensión finita en $\frac{M}{I}$ se tiene que todo elemento de M/I es del tipo

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \bar{e}_i + \sum_{j \in N} \mu_j \bar{r}_j \bar{t}_j \quad \text{con} \quad \sum_j |\mu_j| < +\infty, \|\bar{r}_j\| \rightarrow 0, \|\bar{t}_j\| \rightarrow 0.$$

De aquí se sigue que todo elemento de M es del tipo $\sum_{i=1}^n \mu_i e_i + \sum_{j \in N} \mu_j r_j t_j + b$ con r_j y t_j representantes de \bar{r}_j y \bar{t}_j respectivamente con $r_j \rightarrow 0$, $t_j \rightarrow 0$; $b \in I$. Luego $\tilde{M}+I$ es de codimensión finita en M .

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. BROWDER: *Journal of Functional Analysis*, 7, 156-164 (1971).
- (2) P. J. COHEN: *Duke Math. J.* 26, 199-205 (1959).
- (3) A. V. FERREIRA, G. TOMASSINI: *Finiteness properties of Topological Algebras I*, Universidades de Pisa y Firenze. Notas mecanografiadas (1975).
- (4) A. M. GLEASON: *J. Math. Mech.* 13, 125-132 (1964).

DESARROLLO EN SERIE DE FOURIER-TOEPLITZ de $1/z^h$

P O R

M. ALFARO

Departamento de Teoría de Funciones.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

We study the expansion of $1/z^h$ ($h \in \mathbb{N}$) in series relative to a sequence of orthogonal polynomials on the unit circle. As a result, with the help of the parameters τ_n ([4]), we distinguish in a simple way the so-called cases *C* and *D* in the classical theory.

I. Introducción

En el estudio de polinomios ortogonales (PO) sobre la circunferencia unidad (*U*), desempeñan un importante papel las funciones $1/z^h$ ($h \in \mathbb{N}$). Así el ejemplo clásico empleado para poner de relieve que en el caso *C* hay desigualdad de Bessel y en el *D* igualdad de Parseval, es el examen de $1/z$ ([3], [9]) ó $1/z^h$ con $h \in \mathbb{N}$ ([9]).

Nuestro propósito es estudiar el desarrollo en serie de Fourier-Toeplitz de $1/z^h$, con lo que, como se indica en [7], queda resuelto el de cualquier pseudopolinomio. Este estudio nos permitirá distinguir de forma sencilla los casos *C* y *D*, en términos de los parámetros τ_n introducidos en [4] y considerados más detalladamente en [5]; lo que justifica de nuevo el interés y utilidad de tales parámetros.

Para una mejor comprensión de la situación, antes de atacar el caso general se considerarán el caso $1/z$ y, conjuntamente, los $1/z^2$ y $1/z^3$. Ello pondrá de manifiesto un método de recurrencia natural y permitirá abordar más fácilmente el caso $1/z^h$. Ya en el estudio de $1/z^3$, la complicación algorítmica indica la casi imposibilidad de desarrollar el caso general directamente, sin haber considerado previamente los $1/z^i$ ($i = 1, 2, 3$).

Sea *T* una matriz hermitiana definida positiva de Toeplitz; en [8] se ha construido a partir de *T* una función de distribución $\sigma(\theta)$ sobre *U*, tal que el producto escalar que σ define en el espacio vectorial Π de los polinomios sobre \mathbb{C} , tiene como matriz asociada, precisamente *T*. Designaremos con $\{P_n(z)\}_0^\infty$ la sucesión de polinomios ortonormales relativa a *T*.

Dada cualquier función $f \in L_\sigma^1$, como los polinomios son funciones acotadas en *U*, está definido el producto escalar

$$f(z) \circ P_n(z) = \int_0^{2\pi} f(z) \overline{P_n(z)} d\sigma(\theta) \quad (z = e^{i\theta}) \quad \forall n \in \mathbb{N}.$$

Se puede pues enunciar:

Teorema 1

«Toda función $f \in L_\sigma^1$ posee un desarrollo en serie respecto del sistema ortonormal $\{P_n(z)\}$

$$f(z) \sim \sum_0^\infty a_n P_n(z)$$

donde $a_n = f(z) \circ P_n(z)$, $\forall n \in \mathbb{N}''$.

Tal desarrollo en serie será llamado de Fourier-Toeplitz (SFT).

Si $f \in L_\sigma^2$ se verifica, evidentemente, la desigualdad de Bessel

$$(\|f\|_2)^2 \geq \sum_0^\infty |a_n|^2.$$

Si además, f es continua, los coeficientes a_n pueden expresarse mediante una fórmula de interpolación. En efecto, en [8] se ha expuesto que, dadas f y g continuas en C se verifica

$$f(z) \circ g(z) = \lim_m \sum_{h=1}^m p_{hm} f(\alpha_{hm}) \overline{g(\alpha_{hm})}$$

donde p_{hm} son las constantes de Christoffel y α_{hm} las raíces de un polinomio típico $P_m^*(z)$ ([5] y [13]). Tomando $g(z) = P_n(z)$ resulta:

Teorema 2

Los coeficientes del desarrollo en SFT de una función continua verifican

$$a_n = \lim_m \sum_{h=1}^m p_{hm} f(\alpha_{hm}) \overline{P_n(\alpha_{hm})}.$$

II. Desarrollo de $1/z$

Consideremos el desarrollo de 1 en la base $\{z P_j(z)\}_{j=0}^{n-1} \cup P_n^*(z)$ ([5])

$$1 = \sum_0^{n-1} \alpha_{jn}^{(1)} z P_j(z) + \alpha_{nn}^{(1)} P_n^*(z).$$

Aplicando los resultados obtenidos en [7] se llega a

$$\alpha_{jn}^{(1)} = 1 \circ z P_j(z) = \frac{1}{\tau_{j+1}} \quad j = 0, \dots, n-1$$

$$\alpha_{nn}^{(1)} = \sqrt{e_n}$$

(siendo e_n los excesos).

Así resulta

$$1 = \sum_0^{n-1} \frac{1}{\tau_{j+1}} z P_j(z) + \sqrt{e_n} P_n^*(z) \quad (1)$$

o bien

$$\frac{1}{z} = \sum_0^{n-1} \frac{1}{\tau_{j+1}} P_j(z) + \sqrt{e_n} \frac{P_n^*(z)}{z} \quad (2)$$

La SFT de $\frac{1}{z}$ en la base $\{P_n(z)\}$ es pues:

$$\frac{1}{z} \sim \sum_0^{n-1} \frac{1}{\tau_{j+1}} P_j(z).$$

Proposición 3

«Los momentos de los transformados de la base por el operador multiplicación $Af = zf$ ([6]) son: i) los conjugados de los coeficientes de la SFT de $1/z$. ii) los parámetros τ_n ».

Teniendo presente que $1 = \sqrt{e_n} \hat{P}_n^*(0)$, puede escribirse (1)

$$\sum_0^{n-1} \frac{1}{\tau_{j+1}} \hat{P}_j^*(z) = - \frac{P_n^*(z) - P_n^*(0)}{z} \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (3)$$

Nota. — Esta expresión puede obtenerse a partir de las fórmulas de recurrencia; el método es más breve, pero no pone de relieve la situación ortonormal subyacente.

Tomando normas en (2) y pasando al límite resulta

$$\left\| \frac{1}{z} \right\|^2 = e_0 = \sum_0^{\infty} |\tau_{j+1}|^2 + \lim e_n = \sum_0^{\infty} |\tau_{j+1}|^2 + e \quad (4)$$

Así se obtiene de nuevo la igualdad

$$e_0 - e = \sum_0^{\infty} |\tau_{j+1}|^2,$$

ya considerada en [5], pero esta vez con un significado preciso.

Proposición 4

«La aproximación óptima en media de $1/z$ por un polinomio de grado n viene dada por

$$\left\| \frac{1}{z} - \sum_0^n \frac{1}{\tau_{j+1}} P_j(z) \right\|^2 = e_{n+1}».$$

Si en (4) distinguimos los casos $e = 0$ y $e > 0$ se tiene:

Caso C ($e > 0$)

$$\left\| \frac{1}{z} \right\|^2 = \left\| SFT \frac{1}{z} \right\|^2 + e > \left\| SFT \frac{1}{z} \right\|^2 \quad \text{desigualdad de Bessel}$$

Caso D ($e = 0$)

$$\left\| \frac{1}{z} \right\|^2 = \left\| SFT \frac{1}{z} \right\|^2 \quad \text{igualdad de Parseval}$$

lo que concuerda con los resultados de la teoría clásica, dándoles una mayor precisión.

III. La función $\pi(z)$

Es conocido ([2], [9]) que en el caso *C* la sucesión $\{P_n^*(z)\}_{0}^{\infty}$ converge uniformemente en cada compacto contenido en el círculo unidad abierto Δ . Siguiendo la notación de [10], llamamos

$$\pi(z) = \lim_n P_n^*(z) \quad (z \in \Delta).$$

Según el teorema de Weierstrass (ver p. ej. [1]), $\pi(z)$ es analítica. Así, en el caso C es lícito tomar límites en (3), resultando:

Proposición 5

«Si $e > 0$ y $z \in \Delta \setminus \{0\} = \Delta_0$ se cumple

$$\frac{1}{z} - \frac{\sqrt{e} \pi(z)}{z} = \sum_0^{\infty} \frac{\tau_{j+1}}{\tau_{j+1}} \mathbf{P}_j(z) = SFT \frac{1}{z}$$

siendo la convergencia uniforme en cada compacto de Δ_0 .

Aplicando el citado teorema de Weierstrass a las derivadas sucesivas de $\mathbf{P}_n^*(z)$ y $\pi(z)$ se deduce:

Proposición 6

«En el caso C, las sumas simétricas σ_{kn} de las raíces de $\mathbf{P}_n(z)$, forman una sucesión convergente con límite $(-1)^k \sqrt{e} \bar{a}_k$, donde a_n es el coeficiente de z^h en el desarrollo en serie de potencias de $\pi(z)$ ».

Mediante un cálculo formal, válido en todo caso, se obtiene:

$$\sigma_{kn} = \sum_{j=k-1}^{n-1} (-1)^j \frac{\tau_{j+1}}{\sqrt{e_j}} \sigma_{j-k+1, j} \quad (5)$$

$$\sigma_{kn} - \sigma_{k, n-1} = (-1)^{n-1} \frac{\tau_n}{\sqrt{e_{n-1}}} \sigma_{n-k, n-1} \quad (6)$$

que para $k = 1$ se reducen a:

$$\sigma_{1n} = \frac{\tau_1}{\sqrt{e_0}} - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\tau_{j+1} \tau_j}{\sqrt{e_j e_{j-1}}} \quad (7)$$

$$\sigma_{1n} - \sigma_{1, n-1} = - \frac{\tau_n \tau_{n-1}}{\sqrt{e_{n-1} e_{n-2}}}$$

Como hemos indicado, en el caso C, podemos tomar límites en (5) y (6) llegándose a:

$$\lim_n \sigma_{kn} = (-1)^k \bar{a}_k \sqrt{e} = \sum_{j=k-1}^{\infty} (-1)^j \frac{\tau_{j+1}}{\sqrt{e_j}} \sigma_{j-k+1, j}$$

$$0 = \lim_n (-1)^{n-1} \frac{\tau_n}{\sqrt{e_{n-1}}} \sigma_{n-k, n-1}$$

así pues,

$$\frac{|\tau_n|}{\sqrt{e_{n-1}}} = o \left(\frac{1}{|\sigma_{n-k, n-1}|} \right) \quad \forall n \in \mathbb{N}$$

Teorema 7

«Los coeficientes a_k del desarrollo en serie de potencias de $\pi(z)$ vienen dados por

$$a_k = (-1)^k \frac{1}{\sqrt{e}} \left(\sum_{j=k-1}^{\infty} (-1)^j \frac{\tau_{j+1}}{\sqrt{e_j}} \sigma_{j-k+1, j} \right) ».$$

IV. Desarrollo de $1/z^2$ y $1/z^3$

A. — La SFT de $1/z^2$

Si comparamos el desarrollo de 1 en la base $(\{z^2 P_h(z)\}_{h=0}^{n-2}, z P_{n-1}^*(z), P_n^*(z))$

$$1 = \sum_{h=0}^{n-2} \alpha_{hn}^{(2)} z^2 P_h(z) + \alpha_{n-1,n}^{(2)} z P_{n-1}^*(z) + \alpha_{nn}^{(2)} P_n^*(z) \quad (8)$$

con (1) y operamos, se obtiene fácilmente:

$$\alpha_{nn}^{(2)} = \alpha_{nn}^{(1)} = \sqrt{e_n}$$

$$\alpha_{n-1,n}^{(2)} = \sqrt{e_{n-1}} \overline{\sigma_{1n}}$$

$$\alpha_{hn}^{(2)} = \frac{\tau_{h+2}}{\tau_{h+1}} \sqrt{\frac{e_{h+1}}{e_h}} + \frac{\tau_{h+1}}{\tau_{h+2}} \sigma_{1,h+1} = \tau_{h+2} \sqrt{\frac{e_h}{e_{h+1}}} + \tau_{h+1} \sigma_{1,h+2} \quad (h = 0, 1, \dots, n-2)$$

(Como $\alpha_{hn}^{(2)}$ es independiente de n para $h = 0, \dots, n-2$, en lo sucesivo escribiremos simplemente $\alpha_h^{(2)}$).

Llevando estos valores a (8) y tomando normas resulta:

$$e_0 = \sum_0^{n-2} |\alpha_h^{(2)}|^2 + e_{n-1} |\sigma_{1n}|^2 + e_n$$

de donde

$$e_0 \geq \sum_0^{\infty} |\alpha_h^{(2)}|^2,$$

pudiendo también asegurarse:

Proposición 8

«Existe siempre $\lim e_{n-1} |\sigma_{1n}|^2$ que, evidentemente, es no negativo».

Además, operando con las dos expresiones de $\alpha_h^{(2)}$ se llega a que en todo caso

$$\sigma_{1,n+1} = o\left(\frac{1}{|\tau_{n+1}|}\right), \quad \sum_1^n \frac{\overline{\tau_{j+1}} \tau_j}{\sqrt{e_j e_{j-1}}} = o\left(\frac{1}{|\tau_{n+1}|}\right)$$

Por otra parte, dividiendo por z^2 en (8), se tiene

$$\frac{1}{z^2} = \sum_0^{n-2} \alpha_h^{(2)} P_h(z) + \sqrt{e_{n-1}} \overline{\sigma_{1n}} \frac{P_{n-1}^*(z)}{z} + \sqrt{e_n} \frac{P_n^*(z)}{z^2}$$

Como $\alpha_h^{(2)}$ es independiente de n

$$\frac{1}{z^2} \sim \sum_0^{\infty} \alpha_h^{(2)} P_h(z).$$

Es inmediato que

$$\left\| \frac{1}{z^2} \right\|^2 = \left\| SFT \frac{1}{z^2} \right\|^2 + \lim_n [e_{n-1} |\sigma_{1n}|^2 + e_n]$$

lo que comparado con el resultado análogo para $1/z$ nos permite escribir

Proposición 9

«Se verifican las desigualdades

$$\|1\|^2 \geq \left\| SFT \left(\frac{1}{z} \right) \right\|^2 \geq \left\| SFT \left(\frac{1}{z^2} \right) \right\|^2.$$

Más exactamente

$$e_0 = \left\| SFT \left(\frac{1}{z} \right) \right\|^2 + e = \left\| SFT \left(\frac{1}{z^2} \right) \right\|^2 + \lim_n e_{n-1} |\sigma_n|^2 + e$$

Caso C

Según la proposición 6,

$$\lim_n \sigma_n = -\bar{a}_1 \sqrt{e}$$

luego

$$\lim_n e_{n-1} |\sigma_n|^2 = |a_1|^2 e^2,$$

que llevado a las expresiones anteriores nos da

$$\left\| \frac{1}{z^2} \right\|^2 = e_0 = \left\| SFT \left(\frac{1}{z^2} \right) \right\|^2 + |a_1|^2 e^2 + e$$

que nos asegura la desigualdad de Bessel en este caso, dándonos la diferencia entre las normas de $\frac{1}{z^2}$ y de su SFT.

De paso se tiene la siguiente acotación para a_1 :

$$|a_1| \leq \frac{\sqrt{e_0 - e}}{e}$$

Por último, como en el apartado II, se prueba:

Proposición 10

«En el caso C, la SFT de $1/z^2$ es convergente en Δ_0 , con suma la serie entera

$$\sum_0^\infty \alpha_n^{(2)} P_n(z) = \frac{1 - \sqrt{e} (\bar{\sigma}_1 z + 1) \pi(z)}{z^2}$$

siendo la convergencia uniforme en cada compacto $K \subset \Delta_0$.

Caso D

La proposición 8 asegura la existencia de

$$\lim_n |\alpha_{n-1, n}^{(2)}|^2$$

en todo caso. Estudiaremos ahora la existencia de

$$\lim_n \alpha_{n-1, n}^{(2)} = \lim_n \sqrt{e_{n-1} \sigma_n}$$

en el caso *D*. Recordando (7) y operando,

$$\lim_n \sqrt{e_{n-1}} \overline{\sigma_{1n}} = - \lim_n \sqrt{e_{n-1}} \sum_1^n \frac{\overline{\tau_{j+1}} \tau_j}{\sqrt{e_j} e_{j-1}};$$

por aplicación del criterio de Stolz, resulta que

$$\lim_n \sqrt{e_{n-1}} \overline{\sigma_{1n}} = 0$$

excepto en el caso

$$\lim_n \left| \frac{\tau_n}{\tau_{n-1}} \right| = +\infty,$$

en que dicho límite es indeterminado sin poder resolverse, en general, la indeterminación. Este resultado, unido al hecho de ser $\lim_n e_n = 0$, nos permite asegurar:

Teorema 11

«En el caso *D* y si

$$\lim_n \left| \frac{\tau_n}{\tau_{n-1}} \right| < +\infty,$$

es válida la igualdad de Parseval

$$\left\| \frac{1}{z^2} \right\|^2 = \left\| SFT \frac{1}{z^2} \right\|^2.$$

B. — La SFT de $1/z^3$

Siguiendo un proceso similar al empleado en el apartado anterior se prueban los siguientes resultados:

i)

$$1 = \sum_{h=0}^{n-3} \alpha_{hnn}^{(3)} z^3 P_h(z) + \alpha_{n-2, n}^{(3)} z^2 P_{n-2}^*(z) + \alpha_{n-1, n}^{(3)} z P_{n-1}^*(z) + \alpha_{nn}^{(3)} P_n^*(z)$$

donde como en los casos anteriores

$$\alpha_{hnn}^{(3)} = \sqrt{e_n}, \quad \alpha_{n-1, n}^{(3)} = \sqrt{e_{n-1}} \overline{\sigma_{1n}}.$$

Por otra parte

$$\alpha_{n-2, n}^{(3)} = \sqrt{e_{n-2}} \begin{vmatrix} \overline{\sigma_{1n}} & \overline{\sigma_{2n}} \\ 1 & \overline{\sigma_{1, n-1}} \end{vmatrix}$$

$$\alpha_h^{(3)} = \sqrt{\frac{e_{h+1}}{e_h}} \alpha_{h+1, n}^{(2)} + \left[\frac{\alpha_0}{\sqrt{e_0}} - \sum_{j=1}^h \frac{\alpha_{jn}^{(2)} \tau_j}{\sqrt{e_j} e_{j-1}} \right] \overline{\tau_{h+1}} \quad h = 0, \dots, n-3$$

ii) **Proposición 12.** «En todo caso existe

$$\lim_n e_{n-2} |\sigma_{1n} \overline{\sigma_{1, n-1}} - \sigma_{2n}|^2 \geq 0».$$

iii) La SFT de $1/z^3$ viene dada por

$$\frac{1}{z^3} \sim \sum_0^{\infty} \alpha_h^{(3)} P_h(z),$$

Además, su norma satisface

$$e_0 \geq \left\| \left\| SFT \frac{1}{z} \right\| \right\|^2 \geq \left\| \left\| SFT \frac{1}{z^2} \right\| \right\|^2 \geq \left\| \left\| SFT \frac{1}{z^3} \right\| \right\|^2.$$

iv) *Proposición 13.* «En el caso C, la SFT de $1/z^3$ converge en Δ_0 , siendo la convergencia uniforme en cada compacto $K \subset \Delta_0$. Su suma está dada por la serie entera

$$\sum \alpha_h^{(3)} P_h(z) = \frac{1 - \sqrt{e} [z^2 \lim (\overline{\sigma_{1n}} \sigma_{1, n-1} - \overline{\sigma_{2n}}) - a_1 \sqrt{e} z + 1] \pi(z)}{z^3}.$$

En este mismo caso,

$$\left\| \left\| \frac{1}{z^3} \right\| \right\|^2 = \left\| \left\| SFT \frac{1}{z^3} \right\| \right\|^2 + e(1 + |a_1|^2 e + \lim_0 |\sigma_{1n} \sigma_{1, n-1} - \sigma_{2n}|^2).$$

v) *Proposición 14.* «En el caso D, $\lim \alpha_{n-2}^{(3)} = 0$ y, por tanto, se cumple la igualdad de Parseval:

$$\left\| \left\| \frac{1}{z^3} \right\| \right\|^2 = \left\| \left\| SFT \frac{1}{z^3} \right\| \right\|^2,$$

excepto cuando

$$\overline{\lim} \left\| \frac{\tau_n}{\tau_{n-1}} \right\| = +\infty.$$

V. Desarrollo de $1/z^h$

Sea la base ortonormal de Π_n

$$B_n^{(h)} = \{z^h P_j(z)\}_{j=0}^{n-h} \cup \{z^{h-i} P_{n-h+i}^*(z)\}_{i=1}^h$$

El desarrollo de 1 según $B_n^{(h)}$ es

$$1 = \sum_{j=0}^{n-h} \alpha_{jn}^{(h)} z^h P_j(z) + \sum_{j=n-h+1}^n \alpha_{jn}^{(h)} z^{n-j} P_j^*(z) \quad (9)$$

Calcularemos los coeficientes $\alpha_{jn}^{(h)}$ ($j = 0, \dots, n$) en función de los parámetros τ_j y de los coeficientes $\alpha_{jn}^{(h-1)}$ del desarrollo de 1 en la base $B_n^{(h-1)}$ (este desarrollo da lugar a la SFT de $1/z^{h-1}$) que, por hipótesis de inducción, se suponen conocidos.

Comparando las expresiones de 1 en ambas bases resulta

$$\alpha_{jn}^{(h)} = \alpha_{jn}^{(h-1)} \quad j = n-h+2, \dots, n$$

Para obtener los términos

$$\alpha_{jn}^{(h)} = 1 \circ z^h P_j(z) \quad (j = 0, \dots, n-h)$$

(son independientes de n , por lo que pondremos $\alpha_j^{(h)}$) restamos los citados desarrollos de 1, llegando a

$$\sum_{j=0}^{n-h} \alpha_j^{(h)} z P_j(z) + \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} P_{n-h+1}^*(z) = \sum_{j=0}^{n-h+1} \alpha_j^{(h-1)} P_j(z) \quad (10)$$

Multiplicando escalarmente por $z P_j(z)$ y simplificando, se tiene

$$\alpha_j^{(h)} = \sqrt{\frac{e_{j+1}}{e_j}} \alpha_{j+1}^{(h-1)} + \tau_{j+1} \left(\frac{\alpha_0^{(h-1)}}{\sqrt{e_0}} - \sum_{i=1}^j \frac{\alpha_i^{(h-1)} \tau_i}{\sqrt{e_i} e_{i-1}} \right) \quad (0 \leq j \leq n-h)$$

Por último se deduce que

$$\alpha_{n-h+1, n}^{(h)} = \sqrt{e_{n-h+1}} \left(\frac{\alpha_0^{(h-1)}}{\sqrt{e_0}} - \sum_{j=1}^{n-h+1} \frac{\alpha_j^{(h-1)} \tau_j}{\sqrt{e_j} e_{j-1}} \right) =$$

$$= \sqrt{e_{n-h+1}} \begin{vmatrix} \overline{\sigma_{1n}} & \overline{\sigma_{2n}} & \overline{\sigma_{3n}} & \dots & \overline{\sigma_{h-3, n}} & \overline{\sigma_{h-2, n}} & \overline{\sigma_{h-1, n}} \\ 1 & \overline{\sigma_{1, n-1}} & \overline{\sigma_{2, n-1}} & \dots & \overline{\sigma_{h-4, n-1}} & \overline{\sigma_{h-3, n-1}} & \overline{\sigma_{h-2, n-1}} \\ 0 & 1 & \overline{\sigma_{1, n-2}} & \dots & \overline{\sigma_{h-5, n-2}} & \overline{\sigma_{h-4, n-2}} & \overline{\sigma_{h-3, n-2}} \\ 0 & 0 & 1 & \dots & \overline{\sigma_{h-6, n-3}} & \overline{\sigma_{h-5, n-3}} & \overline{\sigma_{h-4, n-3}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \overline{\sigma_{1, n-h+4}} & \overline{\sigma_{2, n-h+4}} & \overline{\sigma_{3, n-h+4}} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & \overline{\tau + \eta - \mu' \tau_0} & \overline{\sigma_{2, n-h+3}} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \overline{\sigma_{1, n-h+2}} \end{vmatrix}$$

la primera igualdad se halla a partir de (10), mientras que la segunda se prueba por inducción.

Una vez conocidos los coeficientes, tomando normas se tiene

$$e_0 = \sum_{j=0}^{n-h} |\alpha_j^{(h)}|^2 + |\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}|^2 + |\alpha_{n-h+2, n}^{(h-1)}|^2 + \dots + |\alpha_{n-1, n}^{(2)}|^2 + |\alpha_{nn}^{(1)}|^2,$$

luego

$$e_0 \geq \sum_{j=0}^{\infty} |\alpha_j^{(h)}|^2$$

Como las sucesiones $\{|\alpha_{n-h+2, n}^{(h-1)}|^2\}, \dots, \{|\alpha_{n-1, n}^{(2)}|^2\}, \{|\alpha_{nn}^{(1)}|^2\}$ se sabe, por inducción de los casos anteriores, que son convergentes, resulta que también lo es $\{|\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}|^2\}$ y podemos escribir

$$e_0 > \lim_n |\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}|^2 \geq 0$$

Proposición 15

«En todo caso, existe

$$\lim_n |\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}|^2 \gg.$$

Dividiendo por z^h en (9) resulta

$$\frac{1}{z^h} = \sum_{j=0}^{n-h} \alpha_j^{(h)} P_j(z) + \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} \frac{P_{n-h+1}^*(z)}{z} + \alpha_{n-h+2, n}^{(h-1)} \frac{P_{n-h+2}^*(z)}{z^2} + \dots + \alpha_{nn}^{(1)} \frac{P_n^*(z)}{z^h}. \quad (11)$$

Como $\alpha_j^{(h)} = 1 \circ z^h P_j(z) = \frac{1}{z^h} \circ P_j(z)$ la SFT de $\frac{1}{z^h}$ es

$$\frac{1}{z^h} \sim \sum_{j=0}^{\infty} \alpha_j^{(h)} P_j(z)$$

Así pues,

$$\left\| \frac{1}{z^h} \right\|^2 \geq \left\| SFT \left(\frac{1}{z^h} \right) \right\|^2 \quad (\text{desigualdad de Bessel})$$

o más precisamente,

$$\left\| \frac{1}{z^h} \right\|^2 - \left\| SFT \left(\frac{1}{z^h} \right) \right\|^2 = \lim_n [|\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}|^2 + |\alpha_{n-h+2, n}^{(h-1)}|^2 + \dots + |\alpha_{nn}^{(1)}|^2] \quad (12)$$

de donde

$$\left\| SFT \left(\frac{1}{z^{h-1}} \right) \right\|^2 - \left\| SFT \left(\frac{1}{z^h} \right) \right\|^2 = \lim_n |\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}|^2 \geq 0.$$

Teorema 16

«La sucesión

$$\left\{ \left\| SFT \left(\frac{1}{z^h} \right) \right\| \right\}$$

es no creciente y, por tanto, convergente, con límite no negativo».

Caso C

Como el límite de (12) es necesariamente positivo, la desigualdad de Bessel es efectiva

$$\left\| \frac{1}{z^h} \right\|^2 > \left\| SFT \left(\frac{1}{z^h} \right) \right\|^2$$

Además, $\lim P_n^*(z) = \pi(z)$ en Δ , luego pasando al límite en (11) resulta:

Teorema 17

«En el caso C, la SFT de $\frac{1}{z^h}$ es convergente, al menos, en Δ_0 , y uniformemente convergente en cualquier compacto contenido en Δ_0 . Además

$$SFT \frac{1}{z^h} = \frac{1}{z^h} - \left(\frac{\lim_n \alpha_{n-h+1, n}^{(h)}}{z} + \frac{\lim_n \alpha_{n-h+2, n}^{(h-1)}}{z^2} + \dots + \frac{\lim_n \alpha_{nn}^{(1)}}{z^h} \right) \pi(z).$$

Es inmediato que SFT $\frac{1}{z^h}$ es holomorfa en Δ_0 .

Caso D

Se sabe que existe siempre $\lim_n |\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}|^2 < e_0$. Queremos estudiar la existencia y el valor de $\lim_n \alpha_{n-h+1, n}^{(h)}$, que se reduce a estudiar

$$\lim_n \sqrt{e_{n-h+1}} \sum_{j=1}^{n-h+1} \frac{\alpha_j^{(h-1)} \tau_j}{\sqrt{e_j} e_{j-1}}$$

Tomando módulos, aplicando el criterio de Stolz y operando se llega a que, si existe,

$$\lim_n |\alpha_{n-h+1, n}^{(h)}| \leq \lim_n \frac{|\alpha_{n-h+1}^{(h-1)}|}{|\tau_{n-h+1}|} \left(1 + \sqrt{\frac{e_{n-h+1}}{e_{n-h}}} \right).$$

Como

$$\lim_n |\alpha_{n-h+1}^{(h-1)}| = 0 \quad \text{y} \quad 1 + \sqrt{\frac{e_{n-h+1}}{e_{n-h}}} < 2,$$

se tiene que

$$\lim_n \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} = 0$$

excepto si

$$\lim_n \frac{|\tau_{n-h+1}|}{\sqrt{e_{n-h}}} = 0,$$

condición que equivale a

$$\lim_n \sqrt{\frac{e_{n-h+1}}{e_{n-h}}} = 1.$$

Podemos pues enunciar:

Proposición 18

«Si

$$\lim_n \frac{|\alpha_{n-h+1, n}^{(h-1)}|}{|\tau_{n-h+1}|} = 0 \quad (*)$$

se tiene

$$\lim_n \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} = 0 \quad (13)$$

En particular, esto ocurre cuando

$$\lim_n \frac{|\tau_{n-h+1}|}{e_{n-h}} > 0.$$

Ese resultado puede mejorarse de la forma siguiente: Operando con las fórmulas de recurrencia que hemos llamado R_N-2 y R_N-3 en [5] (coinciden respectivamente con (3.6) de [11] y (V. 1.19) de [9]) se llega a

$$\frac{\tau_{n-h+1}}{\sqrt{e_{n-h}}} \alpha_{n-h, n}^{(h)} = \alpha_{n-h, n-1}^{(h)} - \sqrt{\frac{e_{n-h+1}}{e_{n-h}}} \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} \quad (14)$$

$$\frac{\tau_{n-h+1}}{\sqrt{e_{n-h}}} \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} = \sqrt{\frac{e_{n-h+1}}{e_{n-h}}} \alpha_{n-h, n-1}^{(h)} - \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} \quad (15)$$

Como los primeros miembros de estas desigualdades son infinitésimos, también lo son su suma y su diferencia, lo que nos conduce a

$$\begin{aligned} \lim_n (\alpha_{n-h, n-1}^{(h)} - \alpha_{n-h+1, n}^{(h)}) &= 0 \\ \lim_n \left[\left(1 - \sqrt{\frac{e_{n-h+1}}{e_{n-h}}} \right) (\alpha_{n-h, n-1}^{(h)} + \alpha_{n-h+1, n}^{(h)}) \right] &= 0 \end{aligned}$$

de donde se sigue

Proposición 19

«En el caso D y salvo cuando $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{e_n}{e_{n-1}} = 1$, se cumple

$$\lim_n \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} = 0$$

o, equivalente, se verifica la igualdad de Parseval

$$\left\| \frac{1}{z^h} \right\| = \left\| SFT \frac{1}{z^h} \right\|.$$

Es de resaltar que las fórmulas (14) y (15) constituyen dos fórmulas de recurrencia para los coeficientes de $SFT \frac{1}{z^h}$. Análogamente, a partir de R_N-1 y R_N-4 ([5]), se obtienen dos nuevas fórmulas de recurrencia

$$\begin{aligned} \sqrt{e_{n-h+1}} \alpha_{n-h+1, n}^{(h-1)} &= \sqrt{e_{n-h}} \alpha_{n-h, n}^{(h)} - \tau_{n-h+1} \alpha_{n-h, n-1}^{(h)} \\ \sqrt{e_{n-h}} \alpha_{n-h+1, n}^{(h-1)} &= \sqrt{e_{n-h+1}} \alpha_{n-h, n}^{(h)} - \tau_{n-h+1} \alpha_{n-h+1, n}^{(h)} \end{aligned}$$

Nota. — En la teoría de Szegő ([12], [9]) por métodos teórico-funcionales se demuestra que $\{P_n(z)\}$ es un sistema ortogonalmente completo si y sólo si $\lim e_n = 0$, es decir, en el caso D; así (13) es cierta siempre aunque por nuestro procedimiento queda sin demostrar en el caso extremo cuasitípico

$$\left(\frac{e_n}{e_{n-1}} \rightarrow 1 \right)$$

Notemos que la condición (*) de la proposición 18 es más fuerte de lo necesario, pues previamente se han tomado módulos y se ha aplicado el criterio de Stolz. Sería interesante obtener una demostración directa completa de (13), que se sospecha complicada y

en relación con una acotación de los coeficientes de SFT $\frac{1}{z^{h-1}}$ del tipo

$$\alpha_j^{(h-1)} = o \left(\frac{\tau_j}{\sqrt{e_{j-1}}} \right).$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. V. AHLFORS: *Complex Analysis*, 2.^a ed. Mc Graw-Hill, Nueva York, 1966.
- [2] N. I. AKHIEZER: *The classical Moment Problem*. Oliver and Boyd, Londres, 1965.
- [3] N. I. AKHIEZER; M. G. KREIN: *Some problems of the theory of moments*. Am. Math. Soc. Trans. Math. 1968.
- [4] M. ALFARO: *Actas de las 1.^{as} Jornadas Matemáticas Luso-Españolas*, Madrid, 1973, pp. 125-32.
- [5] M. ALFARO: Rev. Acad. Cien. Zaragoza. Tomo XXIX, núm. 1, 1974, pp. 5-79.
- [6] M. ALFARO: *El operador multiplicación en la teoría de PO sobre U*. Comunicación a las 2.^{as} Jornadas Matemáticas Hispano-Lusitanas, Madrid, 1973.
- [7] M. ALFARO: Rev. Acad. Cien. Zaragoza. Tomo XXX, núms. 1-2, 1975, pp. 17-24.
- [8] M. ALFARO: *A positive distribution on $\{z \in \mathbb{C}; |z| = 1\}$* . Pendiente de publicación.
- [9] G. FREUD: *Orthogonal Polynomials*, Pergamon Press, 1971.
- [10] YA. L. GERONIMUS: *Orthogonal Polynomials*, Consultants Bureau, New York, 1961.
- [11] YA. L. GERONIMUS: *Polynomials Orthogonal on a Circle and their applications*. Am. Math. Soc. Series and Approximation, 1968.
- [12] G. SZEGÖ: *Orthogonal Polynomials*, Am. Math. Soc. Vol. Pub. Vol. XXIII. Nueva York, 1959.
- [13] L. VIGIL: Rev. Acad. Cien. Madrid. Tomo LXIII, 1969.

PRODUCTO DE CLASES DE FITTING. INYECTORES EN GRUPOS π - RESOLUBLES

P O R

A. ALVAREZ DOTÚ

Departamento de Algebra y Fundamentos
Facultad de Ciencias. Zaragoza (España)

Abstract

In this paper, following essentially the line of results obtained in solvable groups by P. Lockett in [4], the injectors are characterised in π -solvable finite groups with respect to a Fitting class product of both the other π -saturated, through the injectors with respect to Fitting classes factors. At the beginning of each Fitting class F and each set of primary numbers σ , as auxiliary element of work is introduced a π -saturated Fitting class F^σ whose elements are those π -solvable groups such as one of its F -injectors contains an Hall σ -subgroup.

I. Preliminares

Sea π un conjunto de números primos y π' su complementario; se llama grupo π -resoluble a aquel que admite una serie normal en la que cada factor es un π' -grupo o un π -grupo resoluble, donde π -grupo es aquel cuyo orden es solamente divisible por primos en π . Todos los grupos considerados en el presente artículo se suponen finitos y π -resolubles. Cualquier clase de grupos que se considere es no vacía, y si un grupo G pertenece a la clase, también pertenecen todos los isomorfos a G . Dada una clase K de grupos, llamaremos K -grupo a todo grupo de la clase K . Una clase de grupos K determina unívocamente un conjunto de números primos, llamado su característica, formado por aquellos primos p para los que existe un K -grupo cuyo orden es divisible por p . Se escribirá «car K ».

Una clase de grupos K se dice extensible si cuando G/N y $N \trianglelefteq G$ son K -grupos se tiene que G pertenece a K .

Un operador clausura es una aplicación que asocia a cada clase de grupos X una clase AX de tal forma que si $X \subseteq Y$, entonces

$$X \subseteq AX \subseteq AY = A(A Y)$$

Una clase X se dice A -cerrada si $X = AX$.

La clase de grupos F se dice clase de Fitting si es (N_o, S_N) -cerrada, siendo S_N y N_o los operadores definidos mediante:

$$S_N X = \{H \mid H \trianglelefteq G \wedge G \in X\}$$
$$N_o X = \{H \mid H = N_1 \dots N_r, \text{ con } N_i \in X \text{ y } N_i \trianglelefteq G \ i = 1 \dots r\}$$

Una clase de grupos H se dice un Homomorfo si es Q -cerrada, donde Q es el operador clausura dado por

$$QX = \{G/N \mid N \trianglelefteq G, G \in X\}$$

Una formación es un homomorfo R_0 -cerrado donde

$$R_0X = \{G/M \mid M = \bigcap_{i=1}^r N_i, N_i \trianglelefteq G \wedge G/N_i \in X\}$$

Dada una clase de Fitting F y un grupo G , se llama F -radical de G y se escribe G_F , al subgrupo

$$G_F = \langle H \mid H \trianglelefteq G \wedge H \in F \rangle$$

es decir, al producto de los subgrupos normales de G que pertenecen a la clase F . Para cada grupo G y cada clase de Fitting F , G_F es único; es por tanto un subgrupo característico de G , que coincide con G si y sólo si G está en la clase F .

Para dos clases de Fitting F_1 y F_2 , la clase producto $F_1 F_2$ es el conjunto de grupos G tales que $G/G_{F_1} \in F_2$. En el caso de que F_2 sea además un homomorfo, la condición anterior es equivalente a la existencia de un $N \trianglelefteq G$, $N \in F_1$ tal que $G/N \in F_2$. El producto $F_1 F_2$ es también clase de Fitting y se verifica $F_1 \subseteq F_1 F_2$. Además para este producto es válida la propiedad asociativa.

Siendo F una clase cualquiera y G un grupo, un subgrupo H de G se dice F -maximal si $H \in F$ y $H \leq V \leq G$, $V \in F$ implica $H = V$. Un subgrupo V de G se dice F -inyector de G si para todo subgrupo subnormal N de G , $V \cap N$ es F -maximal en N . En particular un F -inyector V de G está en F , y si F es clase de Fitting, contiene a G_F .

II. Clases de Fitting π -saturadas

Una clase X de grupos se dice saturada si para todo grupo G tal que $G/\Phi(G) \in X$ se tiene también $G \in X$ ($\Phi(G)$ es el subgrupo de Frattini de G). Una formación F de grupos finitos se dice π -saturada si

- i) F es saturada.
- ii) Si $G/O_\pi(G)$ es F -grupo, entonces lo es G .

En [5] se introduce el concepto de clase de Fitting π -saturada. Una clase de Fitting F se dice π -saturada si $O_\pi(G) \in F$ implica $G \in F$. Esta condición equivale a que $F = FU_\pi$.

La teoría de clases de Fitting de grupos π -resolubles depende de los siguientes resultados, cuyas demostraciones pueden verse en [5].

(2.1) Teorema

Sea F una clase de Fitting π -saturada. Todo grupo finito π -resoluble posee F -inyectores, estos son de π -índice y conjugados en G .

(2.2) Lema

Sea F una clase de Fitting π -saturada y G un grupo finito π -resoluble. Sea N un subgrupo normal de G tal que G/N es un π' -grupo (o un π -grupo y nilpotente). Si W es F -subgrupo maximal de N y V_1, V_2 F -subgrupos maximales de G verificando $W \leq V_1 \cap V_2$, entonces V_1 y V_2 son conjugados en G .

(2.3) Teorema

- a) Sea $N \trianglelefteq G$ tal que G/N es π' -grupo o grupo nilpotente. Supongamos que V , F -subgrupo maximal de G , contiene a W F -inector de N . Entonces es V un F -inector de G .
- b) Sea G un grupo finito π -resoluble y

$$1 = G_0 \trianglelefteq G_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq G_{n-1} \trianglelefteq G_n = G$$

una serie de G tal que

- i) Los grupos factores G_{i+1}/G_i son π -grupos o π' -grupos ($i = 0, 1, \dots, n-1$).
- ii) Si G_{i+1}/G_i es un π -grupo, pertenece a la clase de los nilpotentes.

Entonces V es F -inector de G si y sólo si $G_i \cap V$ es F -subgrupo maximal en G_i para $i = 0, 1, \dots, n$.

- c) Sea G un grupo finito π -resoluble y V un F -inector de G . Si se verifica $V \trianglelefteq H \trianglelefteq G$, es entonces también V F -inector de H .

(2.4) Lema

Sea G un grupo y V F -subgrupo de G . Supongamos que para $M \trianglelefteq G$ se verifica:

- i) $M \cap V$ es F -inector de M .
- ii) $G = MV$.

Entonces V es F -inector de G .

El lema que sigue a continuación establece una cota inferior en función de la característica y la clase de los grupos nilpotentes para las clases de grupos π -resolubles que son clases de Fitting.

(2.5) Lema

Sea F una clase de Fiting de grupos π -resolubles y τ su característica. Entonces

$$N \cap U_{\tau, \pi} \subseteq F \subseteq U_{\tau}$$

Demostración

Sea $p \in \tau \cap \pi$. Por ser F S_N -cerrada existe un F -grupo H y $K \trianglelefteq H$ tales que $|H/K| = p$. Consideremos el grupo $G = H \times (H/K)$. En él, $H^* = \{(x, xK) \mid x \in H\}$ es un subgrupo isomorfo a H . Además H^* es normal en G , pues dado $(x_1, x_2 K) \in G$,

$$(x_1, x_2 K)^{-1} (x, xK) (x_1, x_2 K) = (x_1^{-1} x x_1, x_2^{-1} x x_2 K)$$

está en H^* cualquiera que sea $(x, xK) \in H^*$, ya que al ser H/K abeliano

$$x_2^{-1} x x_2 K = x K = x_1^{-1} x x_1 K.$$

Para todo $(x, yK) \in G$ se tiene

$$(x, yK) = (y, yK) \cdot (y^{-1} x, 1K) \in H^* \cdot (H \times (K/K))$$

luego $G = H^* (H \times (K/K))$ de donde $G \in F$ y a fortiori $H/K \in F$, es decir F posee un grupo de orden p para cada primo $p \in \tau \cap \pi$.

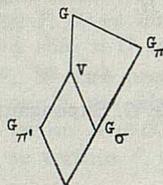
Puesto que todo p -grupo finito puede ser sumergido subnormalmente en un p -grupo finito generado por subgrupos subnormales de orden p , podemos asegurar que F posee todo p -grupo finito ($p \in \tau \cap \pi$), y finalmente, teniendo en cuenta que un grupo es nilpotente si y sólo si es producto directo de sus subgrupos de Sylow, F posee todo $(\tau \cap \pi)$ -grupo nilpotente.

El contenido $F \subseteq U_{\tau}$ es trivial. //

Sea ahora F una clase de Fitting respecto de la cual todo grupo π -resoluble posee F -inyectores y son conjugados, y σ un conjunto de números primos contenido en π . Notemos que si G es π -resoluble y $\sigma \subseteq \pi$, G es σ -resoluble. Disponemos por tanto en G de los resultados de la teoría de Hall para los conjuntos de números primos σ y σ' ($\forall \sigma \subseteq \pi$). Definimos la clase F^σ como la de todos los grupos G en los que un F -inyector de G contiene un σ -subgrupo de Hall de G . Esto es claramente equivalente a la exigencia de que un F -inyector de G cubra todos los σ -factores principales de G . Trivialmente se tiene para todo $G \in F$, $G \in F^\sigma$, que equivale a $F \subseteq F^\sigma$.

Observación

Si la clase de Fiting F de partida es π -saturada, entonces por (2.1), en cada grupo π -resoluble G perteneciente a F^σ se dispone de la siguiente situación



donde V es F -inyector de G , $G_\pi \in \text{Hall}_\pi(G)$, $G_{\pi'} \in \text{Hall}_{\pi'}(G)$ y $G_\sigma \in \text{Hall}_\sigma(G)$. Notar que si $\sigma = \pi$, entonces $F^\sigma = F^\pi = F$. En efecto, sea V F -inyector de G ; $G \in F^\sigma$ si y sólo si V es de $(\pi' \cup \sigma)'$ -índice en G , lo cual equivale a decir que V es de $(\pi \cap \sigma')$ -índice en G , luego si $\sigma = \pi$, $V = G$ y $G \in F$.

En general, para todo conjunto de números primos $\sigma \subseteq \pi$, F^σ es clase de Fitting que verifica

$$FU_\sigma \subseteq F^\sigma U_{\sigma'} = F^\sigma = (F^\sigma)^\sigma$$

de donde resulta que F^σ es σ -saturada y en consecuencia π -saturada.

(2.6) *Proposición*

Las siguientes condiciones son equivalentes:

- i) Para cada G , los F -inyectores de G tienen σ -índice en G .
- ii) $F = F^\sigma$.
- iii) $F = FU_{\sigma'}$.

Las demostraciones de estos resultados referentes a la clase F^σ pueden verse en [5].

Sea F una clase de Fiting π -saturada, $G \in F^\sigma$ y V un F -inyector de G . Puesto que V contiene un π' -subgrupo de Hall de G debido a la π -saturación de F , y un σ -subgrupo de Hall de G por definición de F^σ , el índice de V en G es un $\sigma' \cap \pi$ número. Como $\sigma' \cap \pi \subseteq \pi$, en todo grupo π -resoluble tiene sentido la teoría de Hall para $\sigma' \cap \pi$ y para $(\sigma' \cap \pi') = \sigma \cup \pi'$. Así V contiene un $(\sigma \cup \pi')$ -subgrupo de Hall de G . El conjunto de números primos $\sigma \cup \pi'$ se representará mediante la letra τ .

Damos ahora una nueva versión de [6], pág. 55.

(2.7) *Proposición*

Sea F una clase de Fiting π -saturada y M un subgrupo normal de G , $M \in F^\sigma$; entonces todo F -inyector V de M es normalizado por un τ -subgrupo de Hall de G .

Demostración

Por el Argumento de Frattini $G = MN_G(V)$, y de aquí $|G : N_G(V)| = |M : M \cap N_G(V)|$ que divide a $|M : V|$, τ' -número. Así $|G : N_G(V)|$ es un τ' -número, por lo que $N_G(V)$ contiene un τ -subgrupo de Hall de G . //

III. Producto de clases de Fitting. Inyectores en grupos π -resolubles

Sean X e Y clases de Fitting π -saturadas.

El producto $F=XY$ es clase de Fitting y $X \subseteq F$. Tomemos $\sigma = \pi \cap \text{car } Y$ y $\tau = \sigma \cup \pi' = \text{car } Y \cup \pi'$. Siendo X π -saturada, si G es un X^σ -grupo, cualquier X -inyector T de G contiene, según se ha visto, un τ -subgrupo de Hall de G y $|G : T|$ es un τ' -número.

(3.1) *Proposición*

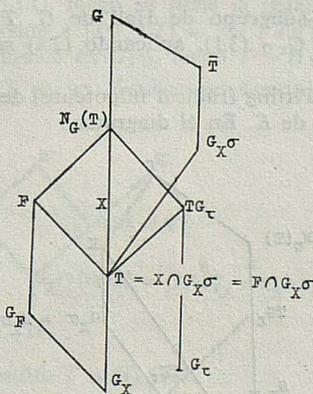
Sea G un X^σ -grupo y T un X -inyector de G . Entonces T es un F -inyector de G .

Demostración

La proposición es trivial si $|G| = 1$ y razonaremos por inducción suponiendo que es válida para grupos de orden menor que $|G|$. Sea N un subgrupo normal maximal de G . Siendo G/N factor principal de G , T cubre o evita (v. [5], pág. 291) a G/N . Además $T \in F$, pues $X \subseteq F$, y por inducción $T \cap N$ es un F -inyector de N .

Si T cubre a G/N , entonces por (2.4) T es un F -inyector de G . Supongamos pues que T evita a G/N . En esta situación G/N es un τ' -grupo, y al ser G π -resoluble, $|G/N| = p \in \tau' \subseteq \pi$ y por tanto $T \leq N$, con lo cual, por la hipótesis inductiva, T es F -inyector de N . Demostraremos a continuación que T es F -maximal en G , con lo cual quedará probada la tesis en virtud de (2.3 a)). En efecto: sea $H \in F$ tal que $T \leq H \leq G$. Por la F -maximalidad de T en N , $T = H \cap N \trianglelefteq H$, y siendo T X -maximal en G se reduce $H_X = T$. Así H/T es un Y -grupo. Además $H/T = H/(H \cap N) \cong (HN)/N \leq G/N$ y como $|G/N| = p \in \tau'$, de donde $p \notin \text{car } Y \subset \tau$, se concluye $|H/T| = 1$, es decir $H = T$. //

En lo que sigue, G será un grupo finito π -resoluble, T un X -inyector del X^σ -radical de G , G_{X^σ} , y se tendrá la situación representada en el siguiente diagrama



donde G_τ es un τ -subgrupo de Hall de G normalizando a T , cuya existencia está asegurada en virtud de (2.7). Por ser T X -inyector de $G_{X^\sigma} \in X^\sigma$, T es F -inyector de G_{X^σ} (3.1);

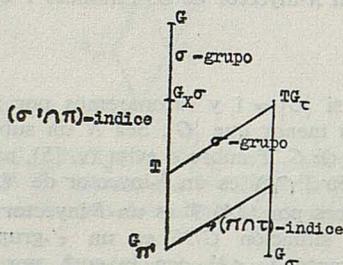
así T está contenido en un F -inyector F de G y en un X -inyector X de G , de forma que $T = F \cap G_{X\sigma} = X \cap G_{X\sigma}$, y además $T \trianglelefteq F$ y $T \trianglelefteq X$. Finalmente T contiene al X -radical de $G_{X\sigma}$ que es precisamente el X -radical de G , pues $X \subseteq X^\sigma$, y \bar{T} es un X^σ -inyector de G .

(3.2) Proposición

Si $G \in X^\sigma \mathcal{N}^p$, donde \mathcal{N}^p representa la clase de los grupos nilpotentes, entonces TG_τ es un F -inyector de G .

Demostración

Puesto que $G \in X^\sigma \mathcal{N}^p$ y $X^\sigma = X^\sigma U_\sigma'$, $G/G_{X\sigma}$ es un σ -grupo nilpotente. Demostraremos en primer lugar que TG_τ es un F -grupo y que $TG_\tau \cap G_{X\sigma} = T$. En efecto: como $T \trianglelefteq N_G(T)$ y $G_\tau \trianglelefteq N_G(T)$, podemos asegurar que existe $G_{\pi'} \in \text{Hall}_\pi(G)$ tal que $G_{\pi'} \trianglelefteq T \cap G_\tau$. Teniendo en cuenta que $(TG_\tau)/T \cong G/(T \cap G_\tau)$, por consideraciones de índices en el diagrama



se deduce que $TG_\tau \cap G_{X\sigma} = T$. Entonces

$$TG_\tau/T = TG_\tau / (TG_\tau \cap G_{X\sigma}) \cong TG_\tau G_{X\sigma} / G_{X\sigma} \leq G / G_{X\sigma}$$

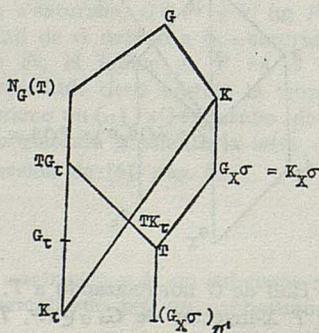
y siendo los σ -grupos nilpotentes, homomorfo s -cerrado, se concluye que

$$TG_\tau \in X(\mathcal{N}^p \cap U_\sigma) \subseteq XY = F$$

en virtud de (2.5).

Como TG_τ contiene un σ -subgrupo de Hall de G , TG_τ cubre a $G/G_{X\sigma}$, y siendo $TG_\tau \cap G_{X\sigma} = T$ F -inyector de $G_{X\sigma}$ (3.1), aplicando (2.4) se tiene que TG_τ es F -inyector de G . //

Sea $K/G_{X\sigma}$ el subgrupo de Fitting (radical nilpotente) de $G/G_{X\sigma}$ y hagamos $K_\tau = K \cap G_\tau$ que es un τ -subgrupo de Hall de K . En el diagrama



$T K_\pi$ es F -inyector de K en virtud de la proposición anterior, pues $K \in X^\sigma \mathcal{A}^p$.

(3.3) Proposición

El subgrupo T es X -maximal en K .

Demostración

Supongamos que existe un subgrupo T^* X -maximal en K y verificando $T \leq T^*$. Entonces como T^* contiene a T X -inyector de $G_{X\sigma} \trianglelefteq K$, siendo $K/G_{X\sigma}$ nilpotente y T^* X -maximal en K , aplicando (2.3 a)) resulta que T^* es X -inyector de K , y ya que $T^* \leq G_{X\sigma} T^* \leq K$, por (2.3 c)) T^* es un X -inyector de $G_{X\sigma} T^*$, subgrupo que designaremos por S .

$$|S : T^*| = |G_{X\sigma} T^* : T^*| = |G_{X\sigma} : T^* \cap G_{X\sigma}| = |G_{X\sigma} : T|$$

es un σ' -número, y teniendo en cuenta la definición de X^σ se sigue que $S \in X^\sigma$. Ahora bien, por ser $G_{X\sigma} \leq S \leq K$ y $K/G_{X\sigma}$ nilpotente, la serie $S \trianglelefteq N_K(S) \trianglelefteq N_K(N_K(S)) \trianglelefteq \dots$ alcanza K , es decir, S es subnormal en K , con lo que S es subgrupo de $G_{X\sigma}$ y esto implica que $T^* \leq G_{X\sigma}$ y por tanto $T^* = T$. //

(3.4) Proposición

Con la notación anterior, bajo cualquiera de las hipótesis siguientes

- a) $T K_\pi \leq H \in F$.
- b) $T K_\pi \leq H \leq T G_\pi$.

se tiene $H_X = T$.

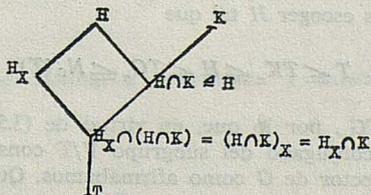
Demostración

Probaremos sucesivamente los siguientes apartados

- i) $T = H \cap G_{X\sigma} \trianglelefteq H$.
- ii) $T = K \cap H_X$.
- iii) H_X centraliza $K/G_{X\sigma}$.
- iv) $H_X = T$.

i) Evidentemente $T \leq H \cap G_{X\sigma} \trianglelefteq H$. En el caso a) $H \cap G_{X\sigma}$ es F -subgrupo de $G_{X\sigma}$ y T es F -maximal en $G_{X\sigma}$, (3.1), luego se tiene la igualdad. En el caso b) T tiene τ -índice en H , pues este índice divide a $|T G_\pi : T| = |G_\pi : T \cap G_\pi|$ que es un τ -número, y por definición de X^σ , T tiene τ' -índice en $G_{X\sigma}$, luego $T = H \cap G_{X\sigma}$.

ii) Por el apartado anterior, T es un X -subgrupo normal en H , luego $T \leq H_X$ y se tiene



Por X -maximalidad de T en K resulta $T = H_X \cap K$.

iii) Por ser $K/G_{X\sigma}$ nilpotente y X^σ clase de Fitting σ -saturada, $K/G_{X\sigma}$ es un σ -grupo, y puesto que $\sigma \subseteq \pi$, para todo $G_\pi \in \text{Hall}_\pi(G)$ existe $G_\sigma \in \text{Hall}_\sigma(G)$ tal que $G_\sigma \subseteq G_\pi$, con lo cual K_π contiene a $G_\sigma \cap K \in \text{Hall}_\sigma(K)$ y por tanto $K = K_\pi G_{X\sigma}$.

Bajo cualquiera de las dos hipótesis, trivialmente se tiene $K_\tau \leq H \leq G \cap H \leq N_G(G_x \sigma) \cap N_G(H_x)$ y en virtud de [3] pág. 267 tenemos

$$[K, H_x] = [K_\tau G_x \sigma, H_x] = [K_\tau, H_x] [G_x \sigma, H_x].$$

Pero $[G_x \sigma, H_x] \leq G_x \sigma$, por ser este último subgrupo normal de G , y además $[K_\tau, H_x] [K \cap H, H_x] \leq [K \cap H, H_x] \leq K \cap H \cap H_x = T$, siendo válida la última desigualdad por ser $K \cap H$ y H_x subgrupos normales de H ; por tanto $[K, H_x] \leq TG_x \sigma = G_x \sigma$ que prueba que H_x centraliza $K/G_x \sigma$.

iv) Al ser $X\sigma$ π -saturada, $O_\pi(G/G_x \sigma) = 1$, y ya que $K/G_x \sigma$ es π -grupo (σ -grupo) nilpotente, el subgrupo de Fitting sobre π (v. [2]) de $G/G_x \sigma$ es

$$F_\pi(G/G_x \sigma) = O_\pi(K/G_x \sigma) = K/G_x \sigma$$

Por iii) y [2] resulta $H_x = K$ y puesto que $T = K \cap H_x$ (ii), queda demostrado que $H_x = T$. //

(3.5.) *Lema.*

Con la notación anterior, la aplicación canónica induce una aplicación biyectiva entre el conjunto de los F -subgrupos de TG_τ conteniendo TK_τ y el conjunto de los Y -subgrupos de TG_τ/T conteniendo TK_τ/T .

Demostración:

Si $TK_\tau \leq H \leq TG_\tau$, por (3.4) $H_x = T$, luego $H \in F$ si y sólo si $H/T \in Y$. //

Pasamos ahora a ver el teorema principal de esta sección que caracteriza los F -inyectores de cualquier grupo G .

(3.6) *Teorema*

Con la notación anterior, sea V/T un Y -inyector de TG_τ/T ; entonces V es un F -inyector de G y cada F -inyector de G es de esta forma.

Demostración

Sea H un F -inyector de G . Pasando a un conjugado si fuese necesario, podemos suponer que H contiene a TK_τ , puesto que según (3.2) este es un F -inyector del subgrupo normal K de G . Por (3.4) $H_x = T$, de donde H/T es un Y -grupo y por tanto τ -grupo; por ser TG_τ/T τ -subgrupo de Hall de $N_G(T)/T$, $T \leq H$ y la conjugación de los inyectores y subgrupos de Hall, podemos escoger H tal que

$$T \leq TK_\tau \leq H \leq TG_\tau \leq N_G(T)$$

y así H es F -inyector de TG_τ , por lo que, en virtud de (3.5) H/T es un Y -inyector de TG_τ/T y por consiguiente conjugado del subgrupo V/T construido en el enunciado del teorema. Así V es un F -inyector de G como afirmábamos. Que cada inyector de G es de esta forma, se sigue de la conjugación de los F -inyectores, completando la demostración. //

VI. Equivalencias en el producto de clases

A partir de la hipótesis de π -saturación adoptada sobre la clase Y en el párrafo precedente se deduce, por la asociatividad del producto de clases de Fitting, que F es π -saturada, condición suficiente para asegurar la existencia de F -inyectores, incluso cuando la clase de Fitting X no es π -saturada; sin embargo, la técnica de trabajo seguida anteriormente utiliza de forma esencial la existencia de X -inyectores y que éstos sean de π -índice, es decir, que X sea π -saturada. En algunos casos en los que X no es π -saturada pueden caracterizarse también los F -inyectores imponiendo a Y nuevas condiciones que permitan factorizar el producto XY en la forma $F(X)Y$, donde $F(X)$ es (v. [1]) la menor clase de Fitting π -saturada que contiene a X . Tales son el caso en que la clase de Fitting Y es además una formación π -saturada, y el caso en que Y es clase de Fitting extensible conteniendo a todos los π' -grupos, como vamos a ver a continuación.

(4.1) Proposición

Dadas X, Y clases de Fitting, siendo además Y formación π -saturada, la clase producto XY coincide con la $F(X)Y$.

Demostración

Teniendo en cuenta que $F(X) = XU_{\pi}'$, resulta

$$F(X)Y = XU_{\pi}'Y = XY$$

por ser el producto de clases de Fitting asociativo e Y formación π -saturada. //

(4.2) Proposición

Dadas X, Y clases de Fitting, Y extensible y conteniendo a los π' -grupos, la clase XY coincide con la $F(X)Y$.

Demostración

De $U_{\pi}' \subseteq Y$ e $YY = Y$ se sigue $U_{\pi}'Y \subseteq YY = Y$, por lo que

$$XY \subseteq F(X)Y = XU_{\pi}'Y \subseteq XY,$$

de donde $XY = F(X)Y$. //

(4.3) Corolario

Sean X e Y clases de Fitting, Y π -saturada y extensible. Entonces se verifica $XY = F(X)Y$.

V. Aplicaciones

Tenemos como X la clase de los grupos π -resolubles de π -longitud menor o igual que k , y como Y la clase $F(\pi, S)$ de los grupos π -cerrados con π -subgrupo de Hall resoluble. Ambas son clases de Fitting π -saturadas. La clase de Fitting $F = XY$ será justamente la de los grupos π -resolubles de π -longitud igual o menor que $k + 1$.

Puesto que $\tau = \text{car } Y \cup \pi'$ es en este caso el conjunto de todos los números primos, $\sigma = \pi \cap \tau = \pi$ y $U_\sigma' = U_{\pi'}'$, con lo cual, según (2.6), $X^\sigma = X$.

Sea G un grupo finito π -resoluble y

$$1 = P_0(G) \trianglelefteq N_0(G) \trianglelefteq P_1(G) \trianglelefteq \dots$$

su π -serie ascendente. Sabemos que $G_{X^\sigma} = G_X$ es precisamente $N_k(G)$. Por ser τ el conjunto de todos los números primos, G posee un único τ -subgrupo de Hall, que coincide con G y trivialmente normaliza a $G_{X^\sigma} = N_k(G)$, que es X -inyector de sí mismo.

Los Y -inyectores de $G/N_k(G)$ son (v. [1]) los subgrupos de la forma

$$O_{\pi'}(G/N_k(G)) \cdot (G/N_k(G))_{\pi'} = (P_{k+1}(G)/N_k(G)) \cdot (G_{\pi'} N_k(G)/N_k(G)) = P_{k+1}(G) G_{\pi'}/N_k(G)$$

donde $G_{\pi'} \in \text{Hall}_{\pi'}(G)$, y aplicando el teorema (3.6) $P_{k+1}(G) \cdot G_{\pi'}$ es un F -inyector de G y todos los F -inyectores de G son de esta forma.

Pasamos ahora a caracterizar los inyectores de un grupo G π -resoluble respecto de la clase producto de $F(\pi, S)$ por sí misma n veces con $n \geq 2$, que designaremos $F(\pi, S)^n$, factorizando esta clase en la forma XY con $X = F(\pi, S)^{n-1}$ e $Y = F(\pi, S)$. En este caso $\tau = \text{car } Y \cup \pi'$ es también el conjunto de todos los números primos, con lo que $X^\sigma = X$.

Dado G π -resoluble, sea

$$1 = \bar{N}_0(G) \trianglelefteq \bar{P}_0(G) \trianglelefteq \bar{N}_1(G) \trianglelefteq \bar{P}_1(G) \trianglelefteq \dots$$

su π' -serie ascendente. El X^σ -radical de G será $\bar{N}_{n-1}(G)$, y razonando de un modo análogo a como se ha hecho en el ejemplo anterior, los $F(\pi, S)^n$ -inyectores de G serán los subgrupos de la forma $\bar{P}_{n-1}(G) G_{\pi'}$, donde $G_{\pi'} \in \text{Hall}_{\pi'}(G)$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. ALVAREZ DOTÓ: *Una definición local para clases de Fitting*. Pendiente de publicación.
- [2] M. ENGUEHARD: C. R. Acad. Sci. París, 268 (1969), 789.
- [3] B. HUPPERT: Springer-Verlag, Berlín (1967).
- [4] I. LOCKETT: Math. Z. 131 (1973), 103.
- [5] J. R. MARTÍNEZ VERDUCH: Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza (serie 2.^a), 29 (1974), 287.
- [6] J. R. MARTÍNEZ VERDUCH: Public. Dpto. Algebra y Fundamentos. Universidad de Zaragoza (1974).

CLASES DE GRUPOS R-CERRADAS RELATIVAS

P O R

J. O T A L

Departamento de Algebra. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

If \mathcal{X} is a class of groups, and for a group G we denote for G^x the intersection of all normal subgroups of G whose factor groups in G are \mathcal{X} -groups, we know that \mathcal{X} is R -closed (that is to say residually closed) if and only if $G/G^x \in \mathcal{X}$ for all group G .

In this paper we study the anterior property only for some groups, and we define classes of groups residually closed in relation to others; moreover, we give conditions for generating classes when the considered groups are locally finite groups and we extend certain properties of finite groups to such classes.

The note concludes with the discussion of some results on classes R -closed in general, as the varieties of groups, the residual classes of groups and others.

1. Introducción

Si \mathcal{X} es una clase de grupos, un grupo G se dice que es *residualmente \mathcal{X} -grupo* si posee una familia de subgrupos normales $\{N_i \triangleleft G \mid i \in I\}$ tales que $G/N_i \in \mathcal{X} \forall i \in I$ e $\bigcap_i N_i = 1$. La totalidad de estos grupos forma una clase que se denota $R\mathcal{X}$. Una clase de grupos \mathcal{X} se dice que es R -cerrada si $\mathcal{X} = R\mathcal{X}$ o, equivalentemente, si para todo grupo G y toda familia de normales $\{N_i \triangleleft G \mid i \in I\}$ tales que $G/N_i \in \mathcal{X} \forall i \in I$ se tiene que $G/(\bigcap_i N_i) \in \mathcal{X}$. Introduciendo el *\mathcal{X} -residual de un grupo G* :

$$G^x = \bigcap \{N \triangleleft G \mid G/N \in \mathcal{X}\}$$

una clase \mathcal{X} es R -cerrada si y sólo si para todo grupo G se tiene que $G/G^x \in \mathcal{X}$.

Los ejemplos más importantes de clases R -cerradas son las variedades y las clases residuales de grupos (véase [7] a este respecto). Estas clases son muy amplias por su propia naturaleza y, generalmente, no soportan condiciones adicionales sin ser triviales. Por contra son mucho más abundantes las clases R_c -cerradas, es decir las que verifican la condición de clausura residual finita: $G/N_i \in \mathcal{X} \ i = 1, 2$ implica siempre que $G/(N_1 \cap N_2) \in \mathcal{X}$. Sin embargo para una clase \mathcal{X} R_c -cerrada no tiene por qué ser válido que $G/G^x \in \mathcal{X}$ para todo grupo G .

Si todos los grupos considerados son finitos, entonces una clase \mathcal{X} de grupos finitos es R -cerrada si y sólo si es R_c -cerrada; en esta situación los ejemplos son muy abundantes, sobresaliendo por su interés las formaciones de grupos, es decir clases Q y R_c -cerradas. Estas clases pueden poseer un buen número de propiedades adicionales más, lo que las hace muy útiles para atacar diversos problemas.

El objetivo de este trabajo es tratar de conservar estas ventajas de las clases R -cerradas de grupos finitos al estudiar clases de grupos arbitrarios. En la última sección de este trabajo demostramos que no es posible trabajar de forma absoluta, y debemos estudiar la propiedad $G/G^x \in \mathcal{X}$ sólo para ciertos grupos. Esta es la idea germen del trabajo. Con ello se demuestran un buen número de propiedades de clausura y se trasladan resultados de grupos finitos. La nota contiene, asimismo, un estudio de ejemplos en el caso de que el universo considerado sean los grupos localmente finitos, y, como ya se ha dicho, un análisis de las clases R -cerradas y de la imposibilidad material de añadir alguna condición más, lo que en definitiva viene a subrayar el interés de las clases R -cerradas relativas.

Todos los grupos considerados en este trabajo son arbitrarios. Las notaciones de grupos, subgrupos y operaciones de clases de grupos son, generalmente, las de [7], con la salvedad de que la clase de los grupos cociente de \mathcal{X} -grupos se denota por $Q\mathcal{X}$. A lo largo de estas notas denotaremos por \mathcal{J} la clase formada por el grupo trivial y por \mathcal{G} la de todos los grupos. \mathcal{F} será la clase de los grupos finitos y \mathcal{N} , \mathcal{R} las clases de grupos nilpotentes y resolubles, respectivamente.

2. Clases R -cerradas relativas

Sean \mathcal{X} , Σ dos clases de grupos. La noción clave de este trabajo es:

(2.1) Definición

La clase \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ si para todo Σ -grupo G se tiene que $G/G^x \in \mathcal{X}$.

(2.2) Teorema

Si \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ , entonces $R\mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma$. Recíprocamente si $R\mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma$ y Σ es Q -cerrada, entonces \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ .

Demostración: Sea $G \in R\mathcal{X} \cap \Sigma$. Entonces $G/G^x \in \mathcal{X}$ y como $G \in R\mathcal{X}$ deducimos que $G^x = 1$, por lo que $G \in \mathcal{X}$.

Recíprocamente, si $G \in \Sigma$, entonces $G/G^x \in R\mathcal{X} \cap \Sigma \subseteq \mathcal{X} //$.

Observemos que si \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ y $\Sigma = Q\Sigma$, entonces la clase $\mathcal{X} \cap \Sigma = R\mathcal{X} \cap \Sigma$ es R -cerrada con respecto a Σ , porque

$$R(\mathcal{X} \cap \Sigma) \cap \Sigma \subseteq R\mathcal{X} \cap R\Sigma \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma$$

y se aplica (2.2). Además:

(2.3) Corolario

En las condiciones anteriores para todo Σ -grupo G se tienen las igualdades:

$${}_G\mathcal{X} = {}_G R\mathcal{X} = {}_G R\mathcal{X} \cap \Sigma = {}_G \mathcal{X} \cap \Sigma.$$

Demostración: De las relaciones $R\mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma \subseteq \mathcal{X} \subseteq R\mathcal{X}$ y de ser todas clases R -cerradas con respecto a Σ , deducimos para todo Σ -grupo G que ${}_G R\mathcal{X} \subseteq {}_G \mathcal{X} \subseteq {}_G \mathcal{X} \cap \Sigma = {}_G R\mathcal{X} \cap \Sigma$. Pero $G/G^x \in R\mathcal{X} \cap \Sigma$, por Q -clausura de Σ , luego ${}_G R\mathcal{X} \cap \Sigma \subseteq {}_G R\mathcal{X}$ y de ahí se deducen las igualdades //.

(2.4) Corolario

Sea $\Sigma = Q \Sigma$ y $\mathcal{X}_1, \mathcal{X}_2$ clases R-cerradas con respecto a Σ . Entonces $G^{X_1} = G^{X_2}$ para todo Σ -grupo G si y sólo si $R \mathcal{X}_1 \cap \Sigma = R \mathcal{X}_2 \cap \Sigma$.

Demostración: \Leftarrow) Es consecuencia de (2.3).

\Rightarrow) Sea $G \in R \mathcal{X}_1 \cap \Sigma$; entonces $G^{X_1} = 1$ por lo que $G^{X_2} = 1$ y $G \in R \mathcal{X}_2 \cap \Sigma = R \mathcal{X}_2 \cap \Sigma$. Esto prueba que $R \mathcal{X}_1 \cap \Sigma \subseteq R \mathcal{X}_2 \cap \Sigma$ y cambiando los papeles de \mathcal{X}_1 y de \mathcal{X}_2 se obtiene la igualdad //.

Observaciones

(1) Trivialmente, toda clase es R-cerrada con respecto a sí misma y más generalmente con respecto a cualquier subclase suya. Además toda clase R-cerrada es R-cerrada con respecto a la clase de todos los grupos, y por ello con respecto a cualquier clase de grupos.

Sin embargo una clase R-cerrada relativa no tiene que ser necesariamente R_0 -cerrada. Para ver esto basta tomar como $\mathcal{X} = \Sigma$ una clase, como la de los grupos simples, que no sea R_0 -cerrada.

(2) Es evidente que la introducción de (2.1) tiene por objeto restringir el campo de trabajo de los grupos en estudio. Como muchos de los problemas que se pueden plantear proceden de los grupos finitos, Σ representa en muchos casos una condición de finitud, es decir una clase que contiene a \mathcal{F} . Por ejemplo si Σ es la clase de los grupos que satisfacen la condición minimal sobre subgrupos normales, la proposición 1.E.4 de [4] indica que \mathcal{F} es R-cerrada con respecto a Σ . En la sección siguiente se estudia el caso especial $\Sigma = L \mathcal{F}$.

(3) Si $\Sigma = Q \Sigma$ los corolarios (2.3) y (2.4) nos dicen que la parte de \mathcal{X} que es básica en este estudio es $\mathcal{X} \cap \Sigma$. Esta clase es R-cerrada con respecto a Σ , si \mathcal{X} lo es, es subclase de Σ y hereda las propiedades de \mathcal{X} relativas a Σ .

Vamos a dedicar un breve espacio para ampliar (3).

(2.5) Lema

Sea $\Sigma = Q \Sigma$. Tomemos una clase \mathcal{X} R-cerrada con respecto a Σ y pongamos $\mathcal{X}' = R \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma$. Sea A una operación entre clases de grupos. Entonces si $A \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma$ se sigue que $\mathcal{X}' = A \mathcal{X}' \cap \Sigma$. Además si Σ es A-cerrada, también lo es \mathcal{X}' .

Demostración: Tenemos que $A \mathcal{X}' \cap \Sigma \subseteq A \mathcal{X} \cap A \Sigma \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X}'$ de donde $\mathcal{X}' = A \mathcal{X}' \cap \Sigma$. Si además Σ es A-cerrada, se tiene:

$$A \mathcal{X}' \subseteq A \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X}' //$$

Dentro del estudio de extensión de las formaciones de grupos finitos, la noción más interesante es:

(2.6) Definición

Sea Σ una clase de grupos. Una Σ -formación es una subclase \mathcal{X} de Σ tal que $Q \mathcal{X} = \mathcal{X}$ y $R \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X}$.

Con esta terminología una formación de grupos finitos es una \mathcal{F} -formación; así este proceso generaliza tales clases.

Si $\Sigma = Q \Sigma$, $\mathcal{X} = Q \mathcal{X}$ y \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ por (2.5) la clase $\mathcal{X}' = \mathcal{X} \cap \Sigma$ es una Σ -formación. Tenemos así una correspondencia entre clases de grupos con las características señaladas dada por $\mathcal{X} \rightarrow \mathcal{X}'$, que además es suprayectiva. Todas las clases \mathcal{X} que se aplican sobre \mathcal{X}' es decir que tienen igual su parte común con Σ , proporcionan el mismo \mathcal{X} -residual para cualquier Σ -grupo. Lo que se hace así es, como ya se ha apuntado, fijarse en la parte de esas clases que es común con Σ .

Unas observaciones finales con respecto a las Σ -formaciones. Habitualmente Σ suele ser Q -cerrada para que todo el proceso funcione con regularidad y porque tal condición es bastante razonable. Por comodidad, y abusando del lenguaje, se suele hablar de Σ -formaciones sin que sean subclases de Σ , es decir clases \mathcal{X} para las que $\mathcal{X} \cap \Sigma$ sea una Σ -formación.

Para finalizar esta sección vamos a resumir una serie de propiedades del residual con respecto a las condiciones que tengan las clases.

(2.7) *Proposición*

Sean \mathcal{X} , Σ clases de grupos.

(1) Si $N \triangleleft G$, entonces $G/N \in \mathcal{X}$ implica que $G^x \leq N$. Recíprocamente, si $\mathcal{X} = Q \mathcal{X}$ es R -cerrada con respecto a Σ , $G \in \Sigma$ y $N \triangleleft G$ tal que $G^x \leq N$, se sigue que $G/N \in \mathcal{X}$.

(2) Si $G \in \mathcal{X}$ entonces $G^x = 1$. Recíprocamente, si \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ y $G \in \Sigma$, $G^x = 1$ implica $G \in \mathcal{X}$.

(3) Si $\Sigma = Q \Sigma$ y \mathcal{X} es una Σ -formación, entonces para todo $G \in \Sigma$ y $N \triangleleft G$ se tiene: $(G/N)^x = G^x N/N$.

(4) Sea \mathcal{X} R -cerrada con respecto a Σ . Si $\mathcal{X} = S \mathcal{X}$ (respectivamente $\mathcal{X} = S_n \mathcal{X}$), $H \leq G$ (respectivamente $H \triangleleft G$) y $G \in \Sigma$, se tiene que $H^x \leq G^x$.

(5) Sea \mathcal{X} una Σ -formación S_n -cerrada. Sean $M, N \triangleleft G$ tales que M, N y MN pertenecen a Σ . Entonces $N \in \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X}$ implica $(MN)^x = M^x N^x$.

Demostración: (1) y (2) son consecuencia inmediata de las definiciones.

(3) En primer lugar $(G/N)/(G^x N/N) \cong G/G^x N$ es \mathcal{X} -grupo por el recíproco de (1). Por tanto: $(G/N)^x \leq G^x N/N$. En segundo lugar poniendo $(G/N)^x = \bar{G}/N$ y teniendo presente que G/N es Σ -grupo, vemos que $G/\bar{G} \in \mathcal{X}$, por lo que $G^x \leq \bar{G}$.

(4) Por hipótesis $G/G^x \in \mathcal{X}$. Por tanto si $H \leq G$ y $\mathcal{X} = S \mathcal{X}$ se sigue que $H/(H \cap G^x) \in \mathcal{X}$ y de ahí que $H^x \leq G^x$.

La demostración para subgrupos normales y clases S_n -cerradas es análoga.

(5) Como MN es Σ -grupo, usando (4) se deduce que $M^x N^x \leq (MN)^x$. Por otra parte el grupo $MN^x/M^x N^x = M/(M \cap M^x N^x)$ es \mathcal{X} -grupo ya que $M^x \leq M \cap M^x N^x$ y M es Σ -grupo. Entonces $MN/M^x N^x = (MN^x/M^x N^x)(NM^x/M^x N^x)$ es producto de dos subgrupos normales que son \mathcal{X} -grupos. Por tanto él mismo es \mathcal{X} -grupo y de ahí $(MN)^x \leq M^x N^x //$.

(2.8) *Corolario*

Si $\mathcal{X} = Q \mathcal{X} = R \mathcal{X}$, para todo grupo G , si $N \triangleleft G$: $(G/N)^x = G^x N/N$, y si $H \leq G$: $H^x \leq G^x$.

Demostración: Tal clase por el teorema de Kogalovskii [5] es una variedad de grupos y por tanto es S -cerrada. Para obtener el resultado, basta aplicar (2.7) (4) y (5) //.

3. Caso especial: $\Sigma = L \mathcal{F}$

La clase de los grupos localmente finitos es un universo especialmente apto para buscar ejemplos sencillos de clases R-cerradas relativas. La idea para hacer esto es intentar que las propiedades de \mathcal{X} , bien ellas mismas o bien con respecto a \mathcal{F} , se traduzcan en propiedades de $L \mathcal{X}$ con respecto a $L \mathcal{F}$. A este fin, vamos a estudiar en primer lugar lo que entendemos por $L \mathcal{X}$.

La clase $L \mathcal{X}$ está formada por todos aquellos grupos G que tienen la propiedad de que cualquier subgrupo H de tipo finito está contenido en un \mathcal{X} -subgrupo de G . Esta definición hace que L sea una operación clausura entre las clases de grupos. Sin embargo otros autores, como Kurosh [6], usan el término «local» de una forma más restringida. Se dice que un grupo G pertenece localmente a una clase \mathcal{X} , si todo subgrupo de G de tipo finito es un \mathcal{X} -grupo. Esta noción no define siquiera una operación de clases, porque un \mathcal{X} -grupo no tiene por qué pertenecer localmente a \mathcal{X} , por lo que es preferible la definición anterior. Sin embargo, es fácil ver que si G pertenece localmente a \mathcal{X} , entonces $G \in L \mathcal{X}$, y que ambas nociones son equivalentes si \mathcal{X} es S-cerrada.

Vamos a comentar alguna de las propiedades de \mathcal{X} que son heredadas por $L \mathcal{X}$. Por lo dicho anteriormente, esta clase es siempre L-cerrada.

(3.1) Proposición

Si A es una de las operaciones S , S_n ó Q , entonces $A \mathcal{X} = \mathcal{X}$ implica $A(L \mathcal{X}) = L \mathcal{X}$. Si \mathcal{X} es S-cerrada, entonces $\mathcal{X} = R$, \mathcal{X} implica que $L \mathcal{X}$ es R_c -cerrada, pero no necesariamente R-cerrada.

Finalmente, las implicaciones anteriores no son ciertas, en general, si A es N_0 ó P .

Demostración: Si $\mathcal{X} = S \mathcal{X}$, $L \mathcal{X}$ es la clase de los grupos que pertenecen localmente a \mathcal{X} y ésta es, evidentemente, S-cerrada.

Si $\mathcal{X} = S_n \mathcal{X}$, $G \in L \mathcal{X}$, $N \trianglelefteq G$ y H es un subgrupo de N de tipo finito, deducimos que H está contenido en un \mathcal{X} -subgrupo K de G . Por tanto $H \leq N \cap K \leq N$ y $N \cap K$ es normal en K , por lo que $N \cap K$ es \mathcal{X} -grupo y $L \mathcal{X}$ S_n -cerrada.

Sea ahora $\mathcal{X} = Q \mathcal{X}$, $G \in L \mathcal{X}$, $N \trianglelefteq G$ y $H/N = \langle h_1 N, \dots, h_r N \rangle$ un subgrupo de G/N de tipo finito. Se sigue que $\bar{H} = HN$ donde $\bar{H} = \langle h_1, \dots, h_r \rangle$ está contenido en un \mathcal{X} -subgrupo K de N . Entonces la imagen H/N de \bar{H} por el epimorfismo canónico $G \rightarrow G/N$ está contenida en la de K y ésta es \mathcal{X} -grupo. De este modo $L \mathcal{X}$ es Q-cerrada.

Supongamos ahora que $\mathcal{X} = S \mathcal{X} = R_c \mathcal{X}$ y que $G \in R_c(L \mathcal{X})$. Tomemos $N_1, \dots, N_r \triangleleft G$ tales que $G/N_i \in L \mathcal{X}$ para todo i , e $\bigcap N_i = 1$. Si H es un subgrupo de G de tipo finito, entonces para todo i : $H/(H \cap N_i) \in \mathcal{X}$ e $\bigcap (H \cap N_i) = 1$; por tanto $H \in \mathcal{X}$ y $L \mathcal{X}$ es R_c -cerrada. El examen de la clase $L \mathcal{F}$ nos permite ver que $L \mathcal{X}$ no tiene por qué ser R-cerrada.

Por último la clase $\mathcal{X} = \mathcal{R}$ de los grupos resolubles, es un ejemplo de clase P y N_0 -cerrada tal que $L \mathcal{R}$ no hereda ninguna de esas propiedades; en efecto, si heredase alguna de ellas, siempre sería N_0 -cerrada y por tanto, al ser local, N-cerrada, lo que no es cierto //.

Entre las clases de la clase de la forma $L \mathcal{X}$ hay dos que poseen alguna propiedad más y que aquí vamos a comentar. La clase $L \mathcal{F}$ de los grupos localmente finitos es extensible, esto es P-cerrada, según afirma un teorema de O. J. Schmidt (véase [8], teorema 6), y en consecuencia es N_0 y N-cerrada. Por otra parte la clase $L \mathcal{N}^p$ de los grupos localmente nilpotentes no es extensible, porque \mathcal{N}^p no lo es, pero sí es N_0 -cerrada, como afirma el célebre teorema de Hirsch-Plotkin.

Ahora nuestro objetivo es ver cómo se pueden engendrar las $L \mathcal{F}$ -formaciones de la forma $L \mathcal{X}$ e intentar caracterizarlas. En lo que sigue si \mathcal{X} es una clase de grupos, representaremos por $\mathcal{X}^* = \mathcal{X} \cap \mathcal{F}$ la clase de los \mathcal{X} -grupos finitos.

(3.2) *Lema*

Si \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ y $\mathcal{F} \leq \Sigma$, entonces \mathcal{X}^* es R_0 -cerrada. Además \mathcal{X}^* es R_0 -cerrada si y sólo si \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a \mathcal{F} .

Demostración: Cualquiera que sea la clase \mathcal{X} se tiene:

$$R_0 \mathcal{X}^* = R_0 \mathcal{X} \cap \mathcal{F} = R \mathcal{X} \cap \mathcal{F}$$

como fácilmente se puede comprobar, debido a la finitud de los grupos involucrados y a la R_0 -clausura de \mathcal{F} .

Por tanto si \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a Σ se sigue de (2.2) que $R \mathcal{X} \cap \Sigma = \mathcal{X} \cap \Sigma$ y por tanto que $R \mathcal{X} \cap \mathcal{F} = \mathcal{X}^*$. Por lo tanto \mathcal{X}^* es R_0 -cerrada. Además las relaciones apuntadas anteriormente nos permiten ver que son equivalentes el que \mathcal{X}^* sea R_0 -cerrada con que \mathcal{X} sea R -cerrada con respecto a \mathcal{F} //.

(3.3) *Teorema*

Sea \mathcal{X} una clase S -cerrada. Si \mathcal{X} o \mathcal{X}^* es R_0 -cerrada, entonces $L \mathcal{X}$ es R -cerrada con respecto a $L \mathcal{F}$.

Demostración: Si $\mathcal{X} = R_0 \mathcal{X}$ y $G \in R_0 \mathcal{X}^*$ se sigue que G es un \mathcal{X} -grupo finito, luego \mathcal{X}^* es R_0 -cerrada. Por tanto en las condiciones del enunciado y según (3.2) podemos afirmar que \mathcal{X} es R -cerrada con respecto a \mathcal{F} . La tesis se sigue ahora con una demostración standard similar a las realizadas y que puede verse en el lema (3.9) (i) de [1] //.

(3.4) *Corolario*

Si $\mathcal{X} = Q \mathcal{X} = S \mathcal{X} = R_0 \mathcal{X}$, entonces $L \mathcal{X}^*$ es una $L \mathcal{F}$ -formación S -cerrada.

Demostración: Es consecuencia inmediata de lo anterior //.

Como resumen de todos estos hechos, el corolario anterior indica que, inducida por la operación clausura L , está definida una aplicación.

$$\alpha: \{ \mathcal{F}\text{-formaciones } S\text{-cerradas} \} \longrightarrow \{ L \mathcal{F}\text{-formaciones } S\text{-cerradas} \}$$

dada por $\alpha(\mathcal{H}) = L \mathcal{H}$.

Recíprocamente si \mathcal{X} es una $L \mathcal{F}$ -formación S -cerrada, entonces se puede demostrar que la clase \mathcal{X}^* es una clase S , Q y R_0 -cerrada, por lo que es una \mathcal{F} -formación; así se tiene una nueva aplicación:

$$\beta: \{ L \mathcal{F}\text{-formaciones } S\text{-cerradas} \} \longrightarrow \{ \mathcal{F}\text{-formaciones } S\text{-cerradas} \}$$

dada por $\beta(\mathcal{X}) = \mathcal{X}^*$.

Evidentemente, si \mathcal{H} es una \mathcal{F} -formación S -cerrada, se tiene que $\beta \alpha(\mathcal{H}) = (L \mathcal{H})^* = L \mathcal{H} \cap \mathcal{F} = \mathcal{H}$, por lo que α es inyectiva. Sin embargo, si \mathcal{X} es una $L \mathcal{F}$ -formación S -cerrada, $\alpha \beta(\mathcal{X}) = L \mathcal{X}^* = L \mathcal{X} \cap L \mathcal{F} = L \mathcal{X}$ y vemos que $\mathcal{X} \leq \alpha \beta(\mathcal{X})$, pero no que sea cierta la igualdad en general. Esta es válida si \mathcal{X} es de la forma $L \mathcal{X}_1$, pero no hay información precisa en el caso general. Asimismo tampoco es posible, aparentemente, suprimir la condición de S -cerrada en todo el proceso. Lo que parece que impide caracterizar la forma de todas las $L \mathcal{F}$ -formaciones S -cerra-

das es la amplitud de la clase $L \mathcal{F}$. Esto es accesible cuando se añaden propiedades adicionales; por ejemplo Tomkinson en [9] tomando como Σ la clase de los FC-grupos periódicos localmente resolubles prueba $\mathcal{L} = L \mathcal{L}^* \cap \Sigma$ lo que equivale a decir que la α anterior es biyectiva en ese caso.

4. Discusión final

Hemos hecho notar en lo anterior como existen abundantes ejemplos de clases R-cerradas relativas, bien que en una situación particular, y cómo tales clases pueden poseer un buen número de condiciones adicionales. Lo que ahora queremos destacar es que las \mathcal{G} -formaciones, es decir las variedades de grupos, y otras clases R-cerradas ya citadas, no permiten que se les añadan condiciones, sin ser triviales. Esto hace que las clases relativas introducidas aquí se justifiquen aún más. Las condiciones que vamos a comentar son la N_c -clausura, la P -clausura y una cierta condición de extensibilidad: ser clase raíz. Una clase \mathcal{L} de grupos se dice que es una clase raíz si dados $K \triangleleft H \triangleleft G$ tales que G/H y H/K pertenecen a \mathcal{L} , se cumple que existe $L \triangleleft G$ tal que $L \leq K$ y $G/L \in \mathcal{L}$.

Es inmediato que toda clase raíz es extensible; en ocasiones se verifica el recíproco:

(4.1) Lema

Si $\mathcal{L} = Q \mathcal{L} = R \mathcal{L} = P \mathcal{L}$, entonces \mathcal{L} es una clase raíz.

Demostración: Sean $K \triangleleft H \triangleleft G$ tales que $G/H, H/K \in \mathcal{L}$. Sea \bar{K} la clausura normal de K en G . Entonces $\bar{K} \leq H$ y tenemos que $H/\bar{K} \in \mathcal{L}$, por ser cociente de H/K , y que $\bar{K}/K \in \mathcal{L}$, por ser subgrupo de H/K y la S -clausura de la clase (Teorema de Kogalovskii citado). Así del isomorfismo $G/H \cong (G/\bar{K})/(H/\bar{K})$ y de la P -clausura de \mathcal{L} deducimos que $G/\bar{K} \in \mathcal{L}$.

Sea $L = \text{Core } K$; éste es un subgrupo normal de G contenido en K . Observemos que para todo $g \in G$ se tiene que $K^g \triangleleft \bar{K}$ y que $\bar{K}/K^g \in \mathcal{L}$. Luego $\bar{K}/L \in \mathcal{L}$ por ser \mathcal{L} R-cerrada. Volviendo a usar la P -clausura de \mathcal{L} y el isomorfismo $G/\bar{K} \cong (G/L)/(\bar{K}/L)$ se tiene que $G/L \in \mathcal{L}$.

Sin embargo estas clases y otras, vamos a probar de un modo conjunto que son triviales. Para ello, en lo que sigue admitiremos que la N_c -clausura obliga a ser una clase cerrada para el producto de un número finito de subgrupos subnormales.

(4.2) Teorema

Sea $\mathcal{L} = Q \mathcal{L} = R \mathcal{L}$ una variedad de grupos. Si además \mathcal{L} es extensible, clase raíz o N_c -cerrada (en el sentido anterior) \mathcal{L} debe reducirse a la clase formada por el grupo trivial o ser la clase de todos los grupos.

Demostración: Supongamos que $\mathcal{L} \neq \mathcal{G}$. Vamos a dividir esta demostración en varios pasos.

Paso 1: Si $\mathcal{L} = Q \mathcal{L} = R \mathcal{L}$, existe un primo p tal que C_p , grupo cíclico de orden p , está en \mathcal{L} .

Sea $1 \neq g \in \mathcal{L}$ y tomemos $1 \neq g \in G$. Entonces $\langle g \rangle \in \mathcal{L}$. Si $\langle g \rangle$ es cíclico infinito, entonces para todo primo q , $\langle g^q \rangle$ es normal en $\langle g \rangle$ y da cociente cíclico de orden q que debe estar en \mathcal{L} . Si $\langle g \rangle$ es cíclico finito, sea p un divisor primo de su orden y sea $h \in \langle g \rangle$ un elemento de orden p . Se sigue que $C_p \cong \langle h \rangle \in \mathcal{L}$.

Paso 2: Si además de lo anterior, \mathcal{L} es extensible, clase raíz o N_o -cerrada, entonces \mathcal{L} contiene a todos los p -grupos finitos.

Sea H un grupo de orden p^n . Vamos a probar la tesis por recurrencia sobre n . Para $n = 0, 1$ esto es claro.

En virtud de (4.1) las condiciones de extensibilidad y clase raíz son, en este caso, equivalentes. Supongamos que vale una cualquiera de ellas, que $n > 1$ y que el aserto es válido para p -grupos de orden menor que p^n . Sea $h \in H$ un elemento de orden p ; entonces $H/\langle h \rangle$ y $\langle h \rangle$ están en \mathcal{L} luego, por extensibilidad, también H .

Supongamos, ahora, que \mathcal{L} es cerrada para el producto finito de \mathcal{L} -subgrupos subnormales. Siguiendo a Hartley [2], sabemos que H se puede incrustar en un p -grupo finito que está engendrado por subgrupos subnormales de orden p . Por lo tanto $H \in \mathcal{L}$.

Paso 3: Tesis final.

Un teorema de Iwasawa [3] afirma que para todo primo q , todo grupo libre es residualmente un q -grupo finito. Como para un cierto primo p , \mathcal{L} contiene todo p -grupo finito, deducimos que los grupos libres son \mathcal{L} -grupos y, por Q -clausura de \mathcal{L} , que todo grupo debe ser un \mathcal{L} -grupo //.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GARDINER, A. D.; HARTLEY, B.; TOMKINSON, M. J.: *Saturated formations and Sylow Structure in Locally Finite Groups*. J. Algebra 17 (1971), 177-211.
- [2] HARTLEY, B.: *On Fischer's dualization of formation theory*. Proc. London Math. Soc. (3), 19 (1969), 193-207.
- [3] IWASAWA, K.: *Einige Sätze über freie Gruppen*. Proc. Imp. Acad. Tokyo 19 (1943), 272-274.
- [4] KEGEL, O. H.; WEHRFRITZ, B. A. F.: *Locally Finite Groups*. North-Holland Publis. Co. 1973.
- [5] KOGALOVSKII, S. R.: *Structural characteristics of universal classes*. Sibirsk. Mat. Z. 4 (1963), 97-119.
- [6] KUROSH, A. G.: *The Theory of Groups*. Vol. 2. Chelsea Publis. Co. 1956.
- [7] ROBINSON, D. J. S.: *Finiteness conditions and generalized soluble groups*. Part 1. Springer Verlag, 1973.
- [8] SCHMIDT, O. J.: *Infinite Soluble Groups*. Mat. Sb. 17 (1945), 145-162.
- [9] TOMKINSON, M. J.: *Formations of Locally Soluble FC-groups*. Proc. London Math. Soc. (3), 19 (1969), 675-708.

A NOTE ON AN INCLUSION THEOREM

BY

P. CHANDRA

School of Studies in Mathematics and Statistics, Vikram University
Ujjain, M. P. (India)

Abstract

A theorem of Hardy on two summability methods is improved by replacing a condition, and using a different technique than Hardy.

1. *Introduction.* — Concerning the inclusion relation between $(\bar{N}, p_n)^1$ and (\bar{N}, q_n) summability methods, Hardy ([1], Theorem 14) proved the following theorem:

Theorem A. Let

$$p_n > 0, q_n > 0, \sum_{n=0}^{\infty} p_n = \infty, \sum_{n=0}^{\infty} q_n = \infty \quad (1.1)$$

$$\left\{ \frac{q_n}{p_n} \right\} \text{ is monotonic increasing with } n \text{ and} \quad (1.2)$$

$$\frac{q_n}{p_n} \leq H \frac{Q_n}{P_n}, \quad (1.3)$$

where H is positive constant,

$$P_n = \sum_{m=0}^n p_m \quad \text{and} \quad Q_n = \sum_{m=0}^n q_m.$$

Then $(\bar{N}, p_n) \subset (\bar{N}, q_n)$.

The objects of this note are the following:

Firstly to replace the condition (1.2) by

$$\left\{ \frac{q_n}{p_n} P_{n-1} \right\} \quad (1.4)$$

monotonic increasing with n in Theorem A. Secondly to give the proof of the generalised version of Theorem A by using a different than Hardy's technique used in the proof of Theorem A.

1 For the definition of (\bar{N}, p_n) see Hardy [1], p. 57.

It is easy to observe that (1.2) implies (1.4) but the converse is not necessarily true. Also it follows by (1.1) and (1.3) that $\left\{ \frac{q_n}{p_n} P_{n-1} \right\}$ tends to infinity; as n tends to infinity

We throughout assume that $P_{-1} = p_{-1} = 0$ and write

$$\Delta f_n = f_n - f_{n+1}$$

for any sequence $\{f_n\}$.

We prove the following:

THEOREM. Let (1.1), (1.3) and (1.4) hold. Then $(\overline{N}, p_n) \subset (\overline{N}, q_n)$.

Remark. The proof of the theorem holds good even if we replace (1.4) by

$$\left\{ \frac{q_n}{p_n} P_{n-1} \right\} \text{ is monotonic with } n \text{ for } n \geq n_0 \text{ (finite).} \quad (1.5)$$

2. We use the following lemmas in the proof of the theorem:

Lemma 1. Let $q_n > 0$ and $Q_n \rightarrow \infty$; as $n \rightarrow \infty$. Then $s_n \rightarrow s$; as $n \rightarrow \infty$ implies that $T_n \rightarrow s$; as $n \rightarrow \infty$, where

$$T_n = \frac{\sum_{m=0}^n q_m s_m}{Q_n}$$

This is due to Hardy [1], Theorem 12.

Lemma 2. Let the sequences $\{p_n\}$ and $\{q_n\}$ satisfy (1.1), (1.3) and (1.4). Then $s_n \rightarrow 0$; as $n \rightarrow \infty$ implies that

$$\frac{\sum_{m=0}^{n-1} s_m \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right)}{Q_n} \rightarrow 0; \text{ as } n \rightarrow \infty.$$

Proof.

$$\frac{\left| \sum_{m=0}^{n-1} s_m \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right) \right|}{Q_n} = \frac{\left| \sum_{m=0}^{n-1} s_m \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right) \right|}{\left| \sum_{m=0}^{n-1} \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right) \right|} \frac{\left| \sum_{m=0}^{n-1} \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right) \right|}{Q_n}$$

By Lemma 1, the first factor converges to zero; as n tends to infinity. And the second factor is equal to

$$\left| -\frac{q_n P_{n-1}}{p_n Q_n} \right|$$

which is bounded by (1.3). Hence the proof of Lemma 2 follows.

3. *Proof of the theorem.* Let

$$t_n = \frac{1}{P_n} \sum_{m=0}^n p_m s_m \quad (3.1)$$

and

$$T_n = \frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^n q_m s_m \tag{3.2}$$

and let

$$\lim_{n \rightarrow \infty} t_n = t.$$

Then we have to show that

$$\lim_{n \rightarrow \infty} T_n = t.$$

We write

$$t_n = t + r_n \quad (n \geq 0) \quad \text{and} \quad t_{-1} = r_{-1} = 0, \tag{3.3}$$

where

$$r_n \rightarrow 0; \quad \text{as } n \rightarrow \infty.$$

Now

$$T_n = \frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^n \frac{q_m}{p_m} p_m s_m$$

(by (3.1))

$$= -\frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^n \frac{q_m}{p_m} \Delta(t_{m-1} P_{m-1})$$

$$= -\frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^n \frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \Delta(t_{m-1})$$

$$+ \frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^n q_m t_m$$

$$= T_n^{(1)} + T_n^{(2)}, \text{ say.}$$

Since the sequence $\{q_n\}$ satisfies the condition of Lemma 1 therefore $T_n^{(2)}$ tends to t as n tends to infinity, by Lemma 1. Further, the theorem will be established if we prove

$$T_n^{(1)} = o(1); \quad \text{as } n \rightarrow \infty.$$

Now, by (3.3), we have

$$\Delta t_{n-1} = \Delta r_{n-1},$$

therefore

$$T_n^{(1)} = -\frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^n \frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \Delta(r_{m-1})$$

$$= -\frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \Delta(r_{m-1}) - \frac{q_n P_{n-1}}{p_n Q_n} \Delta(r_{n-1}).$$

Also since

$$\Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} r_{m-1} \right) = \frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \Delta(r_{m-1}) + r_m \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right)$$

we have

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \Delta(r_{m-1}) \\
 & = -\frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^{n-1} \Delta \left\{ \frac{q_m}{p_m} P_{m-1} r_{m-1} \right\} \\
 & \quad + \frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^{n-1} r_m \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right) \\
 & = \frac{q_n P_{n-1}}{p_n Q_n} r_{n-1} + \frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^{n-1} r_m \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right)
 \end{aligned}$$

Therefore

$$\begin{aligned}
 T_n^{(1)} & = \frac{1}{Q_n} \sum_{m=0}^{n-1} r_m \Delta \left(\frac{q_m}{p_m} P_{m-1} \right) + \frac{q_n P_{n-1}}{p_n Q_n} r_n \\
 & = T_{n,1}^{(1)} + T_{n,2}^{(1)}, \text{ say.}
 \end{aligned}$$

By Lemma 2, $T_{n,1}^{(1)} \rightarrow 0$; as $n \rightarrow \infty$. And since, by (1.3), $\frac{q_n P_{n-1}}{p_n Q_n}$ is bounded we follow that $T_{n,2}^{(1)} \rightarrow 0$; as $n \rightarrow \infty$.

This terminates the proof of the theorem.

REFERENCE

1. HARDY, G. H.: *Divergent Series*, Oxford (1949).

SUMMABILITY OF FOURIER SERIES BY EULER MEANS

BY

P. CHANDRA

School of Studies in Mathematics and Statistics, Vikram University
Ujjain, M. P. (India)

Abstract

It is proved a theorem on summability of Fourier series by Euler means that generalizes two former theorems of the author.

1. *Definition and Notations.* Let $\sum_{n=0}^{\infty} a_n$ be given infinite series with the sequence $\{s_n\}$ of partial sums of first $(n+1)$ terms. The Euler means of the sequence $\{s_n\}$ are defined by

$$t_n = (q+1)^{-n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} q^{n-k} s_k$$

for $q > 0$. If $t_n \rightarrow s$; as $n \rightarrow \infty$, we say that $\{s_n\}$ or $\sum_{n=0}^{\infty} a_n$ is summable (E, q) ($q > 0$) to s or symbolically we write $\{s_n\} \in s(E, q)$, for $q > 0$. See Hardy [2], p. 180.

It is evident that $(E, 0)$ is equivalent to the convergence.

Let f be 2π periodic function and integrable in the sense of Lebesgue over the interval $(-\pi, \pi)$ and let its Fourier series at the point x be

$$\frac{1}{2} a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(x).$$

We for $0 < q < 1$, use the following notations:

$$\Phi(t) = f(x+t) + f(x-t) - 2s. \quad (1.1)$$

$$\bar{\Phi}(t) = \int_0^t |\Phi(u)| du. \quad (1.2)$$

$$P(q, t) = 1 + q^2 + 2q \cos t. \quad (1.3)$$

$$Q(q, t) = \tan^{-1} \{ \sin t / (q + \cos t) \}. \quad (1.4)$$

$$E(n, t) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} q^{n-k} \sin kt. \quad (1.5)$$

2. *Introduction.* Recently the present author [1], also see Math. Student, Vol. 39 (1971), p. 262 has proved the following result concerning the summability of Fourier series by Euler means:

Theorem A. If

$$\varphi(t) \log \frac{1}{t} = o(1); \text{ as } t \rightarrow 0, \quad (2.1)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_n(x) \in s(E, q) \text{ for } 0 < q < 1.$$

Concerning the summability for Fourier series, at a point $t = x$, by Borel's exponential method or (B)-method (see Hardy [2], p. 182), the following theorem is due to Takahashi and Wang [5], and Sahaney [4]:

Theorem B. If

$$\Phi(t) = o\left(\frac{t}{\log \frac{1}{t}}\right); \text{ as } t \rightarrow 0, \quad (2.2)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_n(x) \in s(B).$$

The condition (2.1) implies the condition (2.2) and the summability (E, q) is implied by the summability (B) , in view of Lemma 2 of this note.

Generalising Theorems A and B, we prove the following:

THEOREM. The condition (2.2) implies that $\sum_{n=0}^{\infty} A_n(x) \in s(E, q)$, for $q > 0$.

3. We use the following inequalities:

$$E(n, t) = [P(q, t)]^{n/2} \sin(nQ(q, t)). \quad (3.1)$$

$$(1+q)^{-n} [P(q, t)]^{n/2} = O\left\{\exp\left(-\frac{nq t^2}{2\pi^2}\right)\right\}; \text{ for } 0 < t \leq \frac{\pi}{2}. \quad (3.2)$$

For the proof of (3.1), compare with Chandra [1], (3.2). And for the proof of (3.2), see Ray [3], Lemma 2.

4. We shall use the following lemmas:

LEMMA 1. If $\sum_{n=0}^{\infty} a_n \in s(E, q)$, for $q \geq 0$, then $\sum_{n=0}^{\infty} a_n \in s(E, q')$, for $q' > q$. See Hardy [2], Theorem 119.

LEMMA 2. If $\sum_{n=0}^{\infty} a_n \in s(E, q)$ ($q \geq 0$) then $\sum_{n=0}^{\infty} a_n \in s(B)$. See Hardy [2], Theorem 128.

5. Proof of the theorem. In view of Lemma 1, we take $0 < q < 1$, without loss of generality, for the proof of the theorem.

We have

$$\begin{aligned} s_n(x) &= \frac{1}{2} a_0 + \sum_{m=1}^n (a_m \cos mx + b_m \sin mx) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin(n + \frac{1}{2})t}{\sin \frac{1}{2}t} \{f(x+t) + f(x-t)\} dt. \end{aligned}$$

Hence

$$\begin{aligned}
 s_n(x) - s &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin(n + \frac{1}{2})t}{\sin \frac{1}{2}t} \varphi(t) dt \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \cot \frac{1}{2}t \sin nt \varphi(t) dt \\
 &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \varphi(t) \cos nt dt \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \varphi(t) \sin nt \left(\frac{\cos \frac{1}{2}t}{\sin \frac{1}{2}t} - \frac{1}{\frac{1}{2}t} \right) dt \\
 &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \varphi(t) \cos nt dt \\
 &\quad + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \varphi(t) \frac{\sin nt}{t} dt \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \varphi(t) \left(\cot \frac{1}{2}t - \frac{2}{t} \right) \sin nt dt \\
 &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \varphi(t) \cos nt dt + \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{1}{n}} \varphi(t) \frac{\sin nt}{t} dt \\
 &\quad + \frac{1}{\pi} \int_{\frac{1}{n}}^\eta \varphi(t) \frac{\sin nt}{t} dt + \frac{1}{\pi} \int_\eta^\pi \varphi(t) \frac{\sin nt}{t} dt \\
 &= I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5, \text{ say.}
 \end{aligned}$$

where η is defined below:

Given $\varepsilon > 0$; there exists η , depending upon ε , such that

$$\Phi(t) < \varepsilon \frac{t}{\log \frac{1}{t}}, \text{ for } 0 < t \leq \eta. \tag{5.1}$$

We also choose η to be less than $\frac{\pi}{2}$.

Since $\varphi(t) \left(\cot \frac{1}{2}t - \frac{2}{t} \right)$ and $\varphi(t)$ both are integrable in the sense of Lebesgue therefore by Riemann-Lebesgue theorem I_i ($i = 1, 2$) tend to zero; as n tends to infinity.

And

$$|I_3| \leq \frac{n}{\pi} \int_0^{\frac{1}{n}} |\varphi(t)| dt$$

$$< \frac{\varepsilon}{\pi} (\log n)^{-1} \quad (\text{by (5.1)}),$$

which tends to zero; as $n \rightarrow \infty$. Therefore the Euler means of I_i ($i = 1, 2, 3$) will tend to zero; as $n \rightarrow \infty$, by Lemma 1.

Again for each fixed η , $\frac{\varphi(t)}{t} \in L(\eta, \pi)$ and hence I_5 tends to 0; as n tends to ∞ . Thus on fixing η first and letting $n \rightarrow \infty$, the Euler-means of I_5 will also tend to 0, by Lemma 1. Therefore for the proof of the theorem we only require to prove that the (E, q) -transform of I_4 tends to 0; as n tends to ∞ .

For some fixed β in $0 < \beta < \frac{1}{2}$, we further split up the integral I_4 in the following form:

$$I_4 = \frac{1}{\pi} \int_{\frac{1}{n}}^{\frac{1}{n^\beta}} \varphi(t) \frac{\sin nt}{t} dt + \frac{1}{\pi} \int_{\frac{1}{n^\beta}}^n \varphi(t) \frac{\sin nt}{t} dt$$

$$= \frac{1}{\pi} (I_{4,1} + I_{4,2}), \text{ say.}$$

Now,

$$|I_{4,1}| \leq \int_{\frac{1}{n}}^{\frac{1}{n^\beta}} \frac{|\varphi(t)|}{t} dt$$

$$= n^\beta \Phi(n^{-\beta}) - n \Phi(n^{-1}) + \int_{\frac{1}{n}}^{\frac{1}{n^\beta}} t^{-2} \Phi(t) dt$$

$$< \varepsilon \left(1 + \frac{1}{\beta} \right) (\log n)^{-1} + \varepsilon \int_{\frac{1}{n}}^{\frac{1}{n^\beta}} t^{-1} \left(\log \frac{1}{t} \right)^{-1} dt$$

(by (5.1))

$$= \varepsilon \left(\log \frac{1}{\beta} + \frac{1 + \frac{1}{\beta}}{\log n} \right).$$

Therefore

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{Sup } |I_{4,1}|$$

may be made arbitrarily small by choosing ε sufficiently small. Hence we follow that

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{Sup } |J_1|,$$

where J_1 is (E, q) -transform of $I_{4,1}$, may be made arbitrarily small by choosing ε sufficiently small. Thus to complete the proof of the theorem, we only require to prove that

$$J_2 = (1 + q)^{-n} \int_{\frac{1}{n^\beta}}^{\eta} \frac{\varphi(t)}{t} E(n, t) dt,$$

where J_2 is (E, q) -transform of $I_{4,2}$, tends to zero as $n \rightarrow \infty$.

By (3.1), we have

$$|J_2| = (1 + q)^{-n} \left| \int_{n^{-\beta}}^{\eta} \frac{\varphi(t)}{t} [P(q, t)]^{n/2} \sin(nQ(q, t)) dt \right|$$

$$\leq (1 + q)^{-n} \int_{n^{-\beta}}^{\eta} \frac{|\varphi(t)|}{t} [P(q, t)]^{n/2} dt$$

$$= O \left\{ \int_{n^{-\beta}}^{\eta} \frac{|\varphi(t)|}{t} \exp \left(-\frac{nq t^2}{2 \pi^2} \right) dt \right\}$$

(by (3.2))

$$= O \left\{ \eta^{-1} \Phi(\eta) \exp \left(-\frac{nq \eta^2}{2 \pi^2} \right) \right\}$$

$$+ O \left\{ n^\beta \Phi(n^{-\beta}) \exp \left(-\frac{qn^{1-2\beta}}{2 \pi^2} \right) \right\}$$

$$+ O \left\{ \int_{n^{-\beta}}^{\eta} \frac{nq}{\pi^2} \Phi(t) \exp \left(-\frac{nq t^2}{2 \pi^2} \right) dt \right\}$$

(Integrating by parts)

$$= O \left\{ \exp \left(-\frac{nq \eta^2}{2 \pi^2} \right) \right\} + O \left\{ \exp \left(-\frac{qn^{1-2\beta}}{2 \pi^2} \right) \right\}$$

$$+ O \left\{ \int_{n^{-\beta}}^{\eta} \frac{nq}{\pi^2} \frac{t}{\log 1/t} \exp \left(-\frac{nq t^2}{2 \pi^2} \right) dt \right\}$$

(by (5.1))

$$= O \left\{ \exp \left(-\frac{nq \eta^2}{2 \pi^2} \right) \right\} + O \left\{ \exp \left(-\frac{qn^{1-2\beta}}{2 \pi^2} \right) \right\}$$

$$+ O \left\{ \left(\log \frac{1}{\eta} \right)^{-1} \int_{n^{-\beta}}^{\eta} -\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \exp \left(-\frac{nq \eta^2}{2 \pi^2} \right) dt \right\} \right\}$$

$$= O \left\{ \exp \left(-\frac{nq \eta^2}{2 \pi^2} \right) \right\} + O \left\{ \exp \left(-\frac{qn^{1-2\beta}}{2 \pi^2} \right) \right\}$$

which tends to zero as n tends to infinity after fixing η .

This terminates the proof of the theorem.

REFERENCES

1. CHANDRA, P.: On Euler transform and its application to Fourier series, *Ranchi University Mathematical Jour.* India (to appear).
2. HARDY, G. H.: *Divergent Series*, Oxford (1949).
3. RAY, B. K.: On (E, q) summability of derived Fourier series and a derived conjugate series, *Indian Jour. Math.*, 11 (1969), 43-50.
4. SAHNEY, B. N.: A note on Borel summability of Fourier series, *Bull. Un. Mat. Italy* (3), 16 (1961), 44-47.
5. TAKAHASHI, T. and WANG, F. T.: On the Borel summability of Fourier series, *Proc. Phy. Math. Soc. Japan* (3), 18 (1936), 153-156.

AUTOMATAS BILINEALES

P O R

P. MARTÍNEZ, J. BARQUILLAS y J. CANTERO

Departamento de Electricidad y Electrónica

Facultad de Ciencias de Zaragoza (España)

Abstract

The purpose of this work is to study the problems related to behaviour and interactions of Probabilistic Automata from a Multilinear Algebra point of view, defining the concept of Bilinear Automata. This description turns out to be especially attractive since it permits the use of Theory of Vectorial Spaces and their matricial representation in dealing with said problems (1).

I. Autómatas bilineales

Un Autómata Bilineal de dimensión finita es una 5-tupla (X, Q, Y, ψ, λ) tal que:

— X, Q, Y son espacios vectoriales de dimensión finita definidos sobre el cuerpo de los números reales \mathbf{R} y denominados espacio de entradas, de estados y de salidas respectivamente; sus dimensiones serán designadas por M, N , y L .

— $\psi: X \cdot Q \rightarrow Q$ es bilineal y se denomina función de transición.

— $\lambda: Q \rightarrow Y$ es la función de salida y tiene carácter lineal.

Si suponemos fijas las bases ortonormales de cada espacio y las designamos por \bar{x}_i, \bar{q}_j e \bar{y}_l respectivamente, podemos indentificar los vectores por sus coordenadas, esto es, $X \equiv \mathbf{R}^M, Q \equiv \mathbf{R}^N, Y \equiv \mathbf{R}^L$, de modo que cualquier vector de dichos espacios podrá representarse por:

$$\bar{x} \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_M), \quad \alpha_i \in \mathbf{R}$$

$$\bar{q} \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N), \quad \beta_i \in \mathbf{R}$$

$$\bar{y} \equiv (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_L), \quad \mu_l \in \mathbf{R}$$

La función de transición ψ puede representarse por medio de un tensor $[P^i_{jk}]$, ($i = 1, 2, \dots, M; j, k = 1, 2, \dots, N$), con $\psi(\bar{x}_i, \bar{q}_j) = \sum_{i=1}^N P^i_{jk} \cdot \bar{q}_k$.

En efecto:

$$\begin{aligned} \bar{q}' = \psi(\bar{x}, \bar{q}) &= \psi\left(\sum_{i=1}^M \alpha_i \bar{x}_i, \sum_{j=1}^N \beta_j \bar{q}_j\right) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \alpha_i \beta_j \psi(\bar{x}_i, \bar{q}_j) = \\ &= \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \alpha_i \beta_j P^i_{jk} \cdot \bar{q}_k. \end{aligned}$$

Así pues, la componente k -ésima del estado \bar{q}' vendrá dada por

$$\beta_k' = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \alpha_i \beta_j P_{jk}^i$$

donde P_{jk}^i es la probabilidad de que el sistema pase del estado \bar{q}^i al \bar{q}^k bajo la entrada \bar{x}_i . De acuerdo con ello, la proyección del tensor $[P_{jk}^i]$ para una entrada fija \bar{x}_i es una matriz cuyo significado es análogo al de las matrices de transición de la Teoría de Automatas.

Análogamente la función salida puede describirse mediante una matriz S cuyos términos vienen definidos por:

$$S_{li} = \lambda(\bar{q}_i) \cdot \bar{y}_i \quad (j = 1, 2, \dots, M), \quad (l = 1, 2, \dots, L)$$

La interpretación dinámica del Automata Bilineal en una escala cuantificada de tiempo es, evidentemente, la dada por:

$$\begin{aligned} \bar{q}'(t+1) &= \psi(\bar{x}(t), \bar{q}(t)) \\ \bar{y}(t) &= \lambda(\bar{q}(t)) \end{aligned}$$

II. Automatas probabilísticos como automatas bilineales

Un Automata Probabilístico tipo Moore (2) es una 5-tupla $M = (X, Q, Y, \{A(x)\}, h)$, donde:

— X, Q, Y son, respectivamente, los conjuntos finitos de las entradas, estados y salidas. Sus respectivos números de elementos serán designados por $|X|, |Q|, |Y|$.

— $\{A(x)\}$ es un conjunto de $|X|$ matrices estocásticas de dimensiones $|Q| \cdot |Q|$. Su significado es el siguiente: $A_{ij}(x_k)$ es la probabilidad de que el sistema pase del estado $S_i \in Q$ en el instante t al S_j en $t+1$, al recibir la entrada $x_k \in X$; $A(x_k)$ corresponde, pues, a la matriz de transición asociada a la entrada x_k .

— $h: Q \rightarrow Y$ es la función salida.

Para una entrada x_k y un estado S_i en el instante t no conocemos el estado que va al alcanzar el sistema en $t+1$, pero si tenemos unívocamente determinado su vector de probabilidad (3):

$$(A_{j1}(x_k), A_{j2}(x_k), \dots, A_{j|Q|}(x_k))$$

Esto induce a ampliar el conjunto de estados a los vectores $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{|Q|})$, con $\alpha_i \geq 0$ y $\sum_{i=1}^{|Q|} \alpha_i = 1$.

Si consideramos el conjunto Q como la base natural del espacio vectorial $\mathbf{R}^{|Q|}$:

$$\begin{aligned} Q &\longrightarrow \mathbf{R}^{|Q|} \\ S_j &\longrightarrow (0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0) \equiv \bar{q}_j \end{aligned}$$

el conjunto de estados es ampliado a las combinaciones convexas de la base natural de $\mathbf{R}^{|Q|}$, conjunto que designaremos por $C(\mathbf{R}^{|Q|})$. Los vectores base del espacio vectorial los denominaremos \bar{q}_j , ($j = 1, 2, \dots, |Q|$).

De acuerdo con lo anterior, la evolución temporal del automata puede ser descrito de la forma siguiente. Supongamos que el sistema en el instante t está en el estado \bar{q}_j , y

su entrada x_i se mantiene fija en el tiempo. Los sucesivos estados predecibles vendrán dados por:

$$\begin{aligned} \bar{q}(t+1) &= \bar{q}_i \cdot A(x_i) \\ \bar{q}(t+2) &= \bar{q}_i \cdot \{A(x_i)\}^2 = \bar{q}(t+1) \cdot A(x_i) \end{aligned}$$

Esta última expresión indica que una entrada fija en el tiempo x_i , define una aplicación f_i

$$C(\mathbf{R}^{|\alpha|}) \longrightarrow C(\mathbf{R}^{|\alpha|})$$

que puede ser extendida de modo único a un endomorfismo lineal \bar{f}_i de matriz $A(x_i)$, como muestra el diagrama conmutativo:

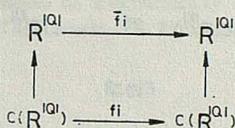


Fig. 1

De modo análogo, es conveniente ampliar el conjunto de entradas para estudiar la conexión de autómatas. Una situación típica es la conexión en cascada de dos autómatas, M_1 y M_2 , de modo que las salidas de M_1 son las entradas de M_2 . En este caso dichas entradas son sólo conocidas mediante sus vectores de probabilidad.

Así pues, resulta útil ampliar el conjunto de entradas a las combinaciones convexas de la base natural de $\mathbf{R}^{|\alpha|}$, del mismo modo que se hizo con el conjunto de estados.

Bajo una entrada $\bar{x} \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{|\alpha|})$ es fácil de demostrar que el comportamiento de un autómata viene descrito por una matriz de transición:

$$A(\bar{x}) = \beta_1 \cdot A(\bar{x}_1) + \beta_2 \cdot A(\bar{x}_2) + \dots + \beta_{|\alpha|} \cdot A(\bar{x}_{|\alpha|})$$

siendo $\bar{x}_i, i = 1, 2, \dots, |\alpha|$, los vectores base del $\mathbf{R}^{|\alpha|}$.

Así pues, cada entrada $\bar{x} \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{|\alpha|})$ define una aplicación $f_{\bar{x}}: C(\mathbf{R}^{|\alpha|}) \rightarrow C(\mathbf{R}^{|\alpha|})$, que puede ser extendida de forma unívoca a un endomorfismo lineal $\bar{f}_{\bar{x}}$ de matriz $A(\bar{x}) = \sum_{i=1}^{|\alpha|} \beta_i A(\bar{x}_i)$ como muestra el diagrama conmutativo:

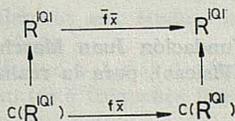


Fig. 2

Bajo una entrada $\bar{x} \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{|\alpha|})$ y un estado $\bar{q} \equiv (q_1, q_2, \dots, q_{|\alpha|})$ en el instante t , el estado en $t+1$ vendrá dado por

$$(q'_1, q'_2, \dots, q'_{|\alpha|}) \equiv \bar{q}'(t+1) = \bar{q}(t) \cdot A(\bar{x}), \text{ con } A(\bar{x}) = \beta_1 \cdot A(\bar{x}_1) + \beta_2 \cdot A(\bar{x}_2) + \dots + \beta_{|\alpha|} \cdot A(\bar{x}_{|\alpha|})$$

$$q'_k \equiv \sum_{j=1}^{|\alpha|} \sum_{i=1}^{|\alpha|} \beta_j \cdot q_i \cdot A_{ik}(\bar{x}_j) = \sum_{j=1}^{|\alpha|} \beta_j \cdot R_{jk}, \text{ con } R_{jk} = \sum_{i=1}^{|\alpha|} q_i \cdot A_{ik}(\bar{x}_j)$$

De acuerdo con esta expresión un estado $\bar{q} \equiv (q_1, q_2, \dots, q_{|Q|})$ define una aplicación $g_{\bar{q}}: C(\mathbf{R}^{|X|}) \rightarrow C(\mathbf{R}^{|Q|})$ que puede extenderse de forma unívoca a una aplicación lineal $g_{\bar{q}}$ de matriz R , con

$$R_{jk} = \sum_{i=1}^{|Q|} q_i A_{ik}(\bar{x}_i), \quad (j = 1, 2, \dots, |X|, \quad (i = 1, 2, \dots, |Q|))$$

como muestra el diagrama conmutativo:

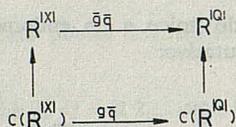


Fig. 3

Procediendo de forma análoga es fácil demostrar que la función salida $h: Q \rightarrow Y$ puede extenderse de forma unívoca a una aplicación lineal $\bar{h}: \mathbf{R}^{|Q|} \rightarrow \mathbf{R}^{|Y|}$.

De lo deducido anteriormente podemos afirmar que cualquier Autómata Probabilístico $M = (X, Q, Y, \{A(x)\}, h)$ puede ser descrito de forma unívoca por un Autómata Bilineal $\bar{M} = (\mathbf{R}^{|X|}, \mathbf{R}^{|Q|}, \mathbf{R}^{|Y|}, \psi, \lambda)$ tal que:

$$\bar{g}_{\bar{q}} = \psi(-, \bar{q}) \quad \forall \bar{q} \in C(\mathbf{R}^{|Q|})$$

$$\bar{f}_{\bar{x}} = \psi(\bar{x}, -) \quad \forall \bar{x} \in C(\mathbf{R}^{|X|})$$

$$\lambda = \bar{h}$$

La analogía existente entre Autómatas y Redes de Neuronas Formales (4) permite la descripción de estas últimas mediante la Teoría de Autómatas Bilineales. Ello resulta especialmente atractivo para el estudio de problemas asociados con la interconexión y evolución temporal de dichos sistemas, tales como estabilidad, oscilaciones, procesos de aprendizaje (5).

Agradecimiento

Los autores agradecen a la Fundación Juan March la ayuda prestada, a través del Programa de Investigación 1974 (Físicas), para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Y. INAGAKI, T. FUKUMURA: *Information and Control*. 20, 439 (1972).
2. A. PAZ: *Introduction to Probabilistic Automata*. Academic Press (1971).
M. ARBIB: *Algebraic Theory of Machines, Languages and Semigroups*. Academic Press (1968).
3. W. FELLER: *An Introduction to Probabilistic Theory and Its Applications*. John Wiley-Sons (1971).
4. P. MARTÍNEZ: Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza (1974).
5. J. FERNÁNDEZ: Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza (1976).

REVISTA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICO-MATEMÁTICAS Y NATURALES

DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DES
PERMITTIVITES DIELECTRIQUES
EN BANDES X ET V H F

P A R

J. M. FORNIÉS-MARQUINA

Departamento de Electricidad y Electrónica
Facultad de Ciencias de Zaragoza (Espagne)

E T

G. VICO

Laboratoire d'Optique Ultra Hertzienne
Faculté des Sciences. Université de Bordeaux I (France)

Abstract

A new equipment of measure of complex dielectric constants for liquid and solid specimens in the centimetric and metric range is described. It can operate between -80°C and $+250^{\circ}\text{C}$. Values are given of the dielectric properties of pur products.

1. Introduction

La détermination des permittivités diélectriques complexes dans le domaine des hyperfréquences repose sur l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques en guides d'onde rectangulaires ou en lignes coaxiales.

Nous avons choisi la méthode de ROBERTS et VON HIPPEL (1) que nous avons adaptée à des montages destinés principalement aux études thermiques et qui présente dans ce cas de nombreux avantages (2, 3, 4, 5).

L'exploitation des données s'effectue à partir de deux relevés expérimentaux par utilisation des abaques de DELBOS-DEMAU (6) à fréquence fixe pour des épaisseurs d'échantillons constantes (7).

Après un bref rappel de la méthode de mesure, nous décrivons le schéma de l'appareillage et des cellules thermostatées pour les fréquences micro-ondes (9,25 GHz en guides d'ondes rectangulaires) et V. H. F. (200 MHz en ligne coaxiale). Nous donnerons les résultats expérimentaux obtenus pour les différents alcools primaires normaux dans leur phase liquide.

2. Methode de mesure

Dans la méthode du court-circuit on mesure l'impédance reflective Z d'un échantillon diélectrique taillé en forme de lame à faces parallèles, immédiatement suivi par un

miroir métallique. Le système n'est plus « unilame » quand on utilise une lame secondaire d'un autre diélectrique qui joue le rôle de fenêtre, comme le montre la figure 1.

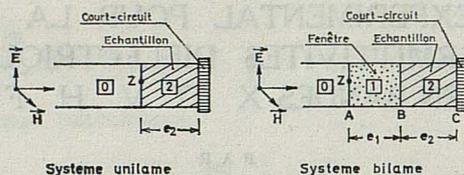


Fig. 1.

Pour que le système bilame soit identique au système unilame, la matrice de transfert T_1 doit être identique à la matrice unité, compte tenu des conditions limites d'existence des champs sur le court-circuit. Cette égalité se trouve vérifiée lorsque $sh \gamma_1 e_1 = 0$ (ou $\gamma_1 = \alpha_1 + j\beta_1$) est la constante de propagation de l-onde relative au milieu l et e_1 est l'épaisseur de la fenêtre) elle implique la double condition d'équivalence:

$$\alpha_1 = 0 \quad e_1 = K \frac{\lambda_1}{2} \quad (K \text{ entier positif})$$

qui se traduit par la réalisation d'une fenêtre en diélectrique non absorbant et dont l'épaisseur est un nombre entier de fois la demi longueur d'onde guidée λ_1 .

La fenêtre habituellement utilisée est réalisée en silice fondue, et son épaisseur demi onde est donnée par la formule:

$$e_f = e_1 = K \frac{\lambda_0}{2} \left(\epsilon' - \frac{\lambda_0^2}{\lambda_c^2} \right)^{1/2}$$

ou $K = 1$, λ_c est la longueur d'onde de coupure en guide rectangulaire, cette grandeur est prise égale à l'infini en ligne coaxiale. Cette lame demi onde ne joue alors qu'un rôle passif.

2.1. Guide d'onde rectangulaire

Les équations de propagation de l'onde électromagnétique pour le mode TE_{01} permettent de lier la permittivité complexe relative $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (par l'intermédiaire de la constante de propagation guidée γ_{20} dans le diélectrique) à l'impédance réfléchie réduite z par la relation:

$$\frac{th \gamma_{20} e_2}{\gamma_{20} e_2} = -j \frac{\lambda_{00}}{2\pi e_2} z \quad (I)$$

dans le cas d'une fenêtre demi onde non absorbante.

Les relevés expérimentaux θ et d_m sont liés à l'impédance z par la formule:

$$z = \frac{1 - j\theta \operatorname{tg} \left(\frac{2\pi d_m}{\lambda_{0g}} \right)}{\theta - j \operatorname{tg} \left(\frac{2\pi d_m}{\lambda_{0g}} \right)} \quad (II)$$

- λ_{0g} = longueur d'onde guidée
 e ... épaisseur de l'échantillon
 $d_m = m' - m + e$
 m' ... position d'un minimum à vide (M. O. S.)
 m ... position d'un minimum adjacent en charge
 θ valeur du T. O. S. corrigé.

La relation (II) est une équation transcendante qui a été programmée pour des épaisseurs d'échantillons fixées préalablement limitant ainsi le domaine des valeurs (ϵ' , ϵ'') mesurables à la fréquence de 9,25 GHz.

2.2. Ligne coaxiale

Pour une ligne coaxiale on montre que la relation (I) reste encore utilisable en écrivant $\lambda_c = \infty$, $\lambda_{0g} = \lambda_0$. La formule liant la constante de propagation guidée γ_{2g} à la constante diélectrique ϵ^* se simplifie:

$$\gamma_{2g} = 2\pi \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \frac{\epsilon^*}{\lambda_0^2} \right)^{-1/2} = \frac{2\pi}{\lambda_0} (-\epsilon^*)^{-1/2} \quad (\text{III})$$

Dans le cas de deux milieux (fenêtre et échantillon), l'épaisseur de la fenêtre demi-onde pour le banc de mesure à 200 MHz serait de 38,48 cm. Les nombreux problèmes liés à la réalisation technique d'un corps de cellule de cette longueur ainsi que l'impossibilité technique de réaliser des lames de silice cylindriques aussi longues nous ont fait préférer l'emploi d'une fenêtre d'épaisseur arbitraire beaucoup plus faible dont les caractéristiques seraient prises en compte lors du calcul des impédances.

La méthode expérimentale détermine l'impédance reflective réduite z_m de l'ensemble échantillon-fenêtre, alors que le calcul de la constante diélectrique nécessite la connaissance de l'impédance reflective z_v sur la face d'entrée B de l'échantillon seul (Fig. 1). En fonction de z_m et des différentes caractéristiques du montage, compte tenu de ces considérations, la formule générale donnant z_v s'écrit:

$$z_v = K^2 \frac{z'_m - z_m}{z'_m \cdot z_m - K^2} \quad (\text{IV})$$

z'_m représente l'impédance reflective de la fenêtre seule court-circuitée, de valeur:

$$z'_m = jK \operatorname{tg}(\beta, e_1)$$

ou K dépend uniquement de la constante diélectrique du milieu 1 utilisé et de la longueur d'onde.

D'autre part la formule (II) permet de tirer:

$$z_m = f(\theta, d) \quad z_v = f(\theta_m, d_m) \quad (\text{V})$$

où θ , d sont les valeurs expérimentales effectivement mesurées et θ_m , d_m les valeurs que nous obtiendrions pour l'échantillon seul sans fenêtre.

En remplaçant z_m et z_v dans (IV) il s'agit de calculer le taux d'ondes stationnaires $\theta_m = f_1(\theta, d)$ et la valeur de d_m (distance d'un minimum à la face d'entrée de l'échantillon diélectrique) que l'on aurait s'il n'y avait pas de fenêtre en silice pour laquelle nous avons choisi l'épaisseur $e_1 = 32,94$ mm.

2.3. Taux d'ondes stationnaires

Pour la détermination des T. O. S. réels produits par une charge à travers une ligne à pertes, on utilise la formule de correction suivant (8) (6):

$$\frac{1}{\theta_v} = \frac{1}{\theta_m} - \frac{1}{\theta_0}$$

dans laquelle θ_m et θ_0 sont les T. O. S. en charge et à vide mesurés au même niveau de la ligne et pour le même numéro de frange. Le taux d'ondes stationnaires à vide est donné par une courbe d'étalonnage préalablement établie pour le déplacement d'un minimum repéré du train à vide.

3. Appareillage utilisé

On a mis au point deux ensembles de mesures des permittivités complexe en bande X (9,25 GHz) et en bande V. H. F. (200 MHz). Ces montages couvrent une plage thermique comprise entre -80°C et 250°C .

Le schéma général du montage en guide d'onde rectangulaire (standard R 100) à composants SIVERS-LAB est donné dans la figure 2. Le signal provenant d'un oscillateur Gunn, avec que puissance de 18 mW est modulé à 1 KHz.

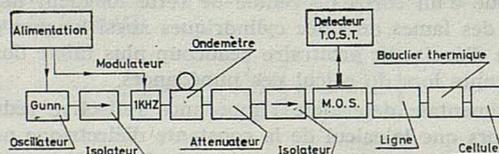


Fig. 2.

La ligne coaxiale d'impédance caractéristique 50Ω est composée d'éléments ROHDE et SCHWARZ. Nous rencontrons successivement:

— Le générateur SLSV couvrant une plage de fréquence de 25 MHz à 470 MHz. Le signal V. H. F. provenant d'un tube triode est modulé à 1 KHz. La stabilité en fréquence, assurée par un dispositif de régulation est environ $2 \cdot 10^{-5}$. Ce générateur délivre approximativement une puissance de 80 mW.

— L'atténuateur permet d'atténuer de 10 dB à 19,9 dB et contribue également à isoler la source de la ligne coaxiale.

— La ligne coaxiale fendue est munie d'un M. O. S. comprenant la sonde et le circuit d'accord suivi de la diode de détection V. H. F. dont la zone quadratique est supérieure à 30 dB. Le signal détecté est ainsi directement amené au Tosmètre.

Les systèmes de régulation en température sont communs aux deux ensembles de mesure:

— Unité de réfrigération (NESLAB, SECASJ) permettant de réguler de $+10^\circ\text{C}$ à -80°C grâce à une circulation de méthanol.

— Bain thermostaté (LAUDA, HAAKE) à circulation d'huile type RHODORSIL 47-Y-20. Il comporte un système électronique de régulation de température par thermomètre à contact au $1/10^\circ$ de degré.

Pour effectuer les mesures à température ambiante, nous avons mis au point une unité de réfrigération autonome associée au bain thermostaté. D'autre part pour le

contrôle des températures des échantillons, on relève la température du bain avec un thermocouple Fer-Constantan préalablement étalonné.

4. Description des cellules de mesures

Dans le montage micro-onde en bande X la partie interne du corps de cellule a été usinée par électroérosion dans un alliage Fe-Ni à faible coefficient de dilatation (Invar Standard), aux dimensions du guide standard R 100, puis argentée sur couche primaire de cuivre afin d'assurer une bonne conductivité électrique. Le hublot demi onde ($e_f = 8,94$ mm) a été réalisé en silice fondue Pursil 453 ($\epsilon' = 3,79$, $\epsilon'' < 10^{-4}$) puis collé dans le bloc d'acier.

La cellule comporte trois parties.

Le corps de cellule *B* sert de transition entre le guide et la cuve à échantillon *E* avec son court-circuit *C*.

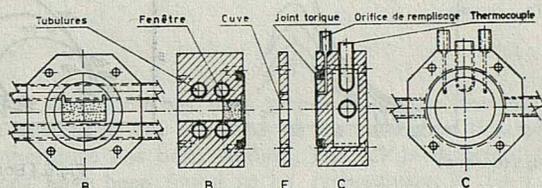


Fig. 3.

Dans la figure 3 on peut observer que des joints toriques assurent l'étanchéité entre le corps de cellule et le court-circuit. Deux petits orifices latéraux à l'intérieur du corps de cellule permettent l'arrivée du liquide aux cuves.

Un jeu de quatre cuves à liquide formant cales d'épaisseur de 1,30 mm, 2,05 mm, 3,5 mm et 5,00 mm a été réalisé. On couvre ainsi les domaines de permittivités suivants:

$$1 < \epsilon' < 150 \quad 0,01 < \epsilon'' < 50$$

La thermostatisation des échantillons est assurée par une circulation à grand débit d'un fluide régulé en température, dans les tubulures en cuivre placées dans le corps de cellule et le court-circuit.

D'autre part dans le montage en bande V. H. F. la fenêtre en Silice fondue (Pursil 453) assure également l'étanchéité, supporte, et centre l'âme de la ligne coaxiale.

La cuve à échantillon présente l'aspect d'un tube de section circulaire terminé par le court circuit. Ce dernier a la forme d'un piston de même section que le diamètre intérieur de la cuve et porte d'un côté un flasque permettant de l'adapter à la cuve et de l'autre côté l'axe coaxial. La longueur détermine l'épaisseur de l'échantillon. Le piston est muni d'une rainure pour l'introduction des liquides dans la cuve. L'ensemble est entouré d'un circuit permettant la circulation du fluide de thermostatisation. Dans la figure 4 on donne le schéma de la cellule.

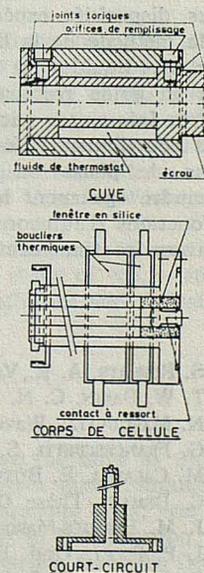


Fig. 4.

Deux cuves de conception identique de longueurs différentes, ainsi qu'un jeu de quatre pistons correspondant aux épaisseurs de 34,08 mm, 68,16 mm, 102,30 mm, et 187,50 mm permettent de couvrir un domaine étendu de permittivités.

$$2 < \epsilon' < 130 \quad 0,01 < \epsilon'' < 62$$

5. Resultats experimentaux

On donne à titre d'application de la méthode les résultats obtenus à 0,2 GHz et 9,25 GHz pour quelques alcools primaires normaux.

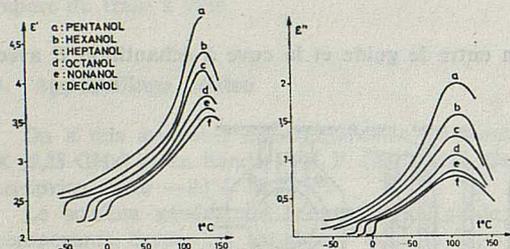


Fig. 5. (Bande X)

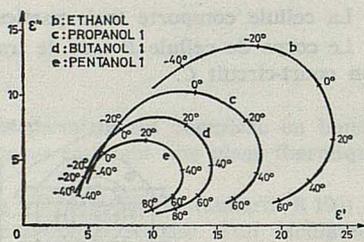


Fig. 6. (Bande V.H.F.)

Les résultats indiqués par les graphiques 5 et 6 sont en bon accord avec les valeurs de la littérature (9,10).

6. Conclusion

Les dispositifs expérimentaux décrits montrent les différentes possibilités offertes par la méthode de la ligne court circuitée pour la détermination des permittivités complexes des liquides ou solides en fonction de la fréquence et la température. Ces montages en guide rectangulaire ou en ligne coaxiale peuvent facilement être étendus à d'autres fréquences micro ondes ou U.H.F.

Ils contribuent à fournir des renseignements complémentaires pour l'étude des transitions de phase ou d'état. L'analyse du comportement diélectrique nous permet d'atteindre également les différentes fonctions de distribution de temps de relaxation, les fonctions d'autocorrélation de la polarisation d'orientation et les densités spectrales à travers les transformées de Fourier de ces fonctions.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. ROBERTS, A. R. VON HIPPEL: *J. Appl. Phys.*, 17, 610 (1946).
2. T. W. DAKIN, C. N. WORKS: *J. Appl. Phys.*, 18, 789 (1947).
3. N. MARCUVITZ: *Waveguide handbook*. Vol. 10, Mc Graw Hill (1951).
4. G. FRANCESCHETTI, S. SILLIENI: *Alta Freq.* 33, 733 (1964).
5. M. CALAMIA, E. BUTTA, V. FROSINI: *J. Appl. Polym. Sc.* 10, 1067 (1966).
6. C. DEMAU: Thèse Doctorat Bordeaux (1969).
7. J. M. FORNIÉS-MARQUINA, J. NAVARRO, G. VICO: *Rev. Inf. Aut.* (Sous presse).
8. J. P. POLEY: *Ond. Elect.* 35, 455 (1955).
9. S. K. GARG, C. P. SMYH: *J. Phys. Chem.* 69, 1294 (1965).
10. F. BUCKLEY et A. A. MARYOTT: *Tables of dielectric dispersion data for pure liquids and dilute solutions*, N. B. S. circular 589 (1958).

LONGITUDINAL RELAXATION OF OPTICALLY PUMPED CESIUM ATOMS IN THE PRESENCE OF ARGON

by

E. BENABÉU, J. C. AMARÉ and R. CORBALÁN*

Departamento de Física Fundamental, Cátedra de Óptica
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The $\langle S_z \rangle$ relaxation of cesium has been measured in the presence of argon, by use of the detector beam technique. The variation of the relaxation time with the buffer gas pressure and cell temperature has been studied. The $\langle V_c \rangle$ disorientation and self spin-exchange cross sections have been found to be, respectively, $99. (\pm 4.) \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ and $2.9 (\pm .3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Diffusion coefficient for cesium in argon has been evaluated to be $.12 (\pm .04) \text{ cm}^2/\text{sec}$. The contribution of molecular formation to the relaxation also has been evaluated.

I. Introduction

In a previous paper¹⁾ we centred our attention on obtaining diffusion coefficients. In the present paper we study the relaxation of the observable $\langle S_z \rangle$ in a cell of cesium plus argon in order to show that, analysing experimental data according to the actual theoretical knowledge of the different relaxation mechanisms, one can obtain the $\langle V_c \rangle$ disorientation and self spin-exchange cross sections agreement with those obtained by others authors from the study of equivalent and self spin-exchange cross sections, the diffusion coefficient, and the contribution of the formation of Cs-Ar Van der Waals molecules to the relaxation.

The inclusion in this analysis of the spin-exchange and quasi-molecules formation effects, allows us not only to evaluate their contributions from the study of $\langle S_z \rangle$ -relaxation measurements, but also an improved knowledge of binary collisions and diffusion characteristic quantities are derived.

II. Experimental technique

The experimental arrangement and methods used in this work are the same as those reported elsewhere²⁾. The uncoated spherical cell ($\varnothing = 5 \text{ cm}$) of pyrex glass containing the Cs-Ar mixture is situated in the common of two pairs of Helmholtz coils, one of which creates a homogeneous static magnetic field ($H_0 \leq 1 \text{ G}$) in the direction of the pumping beam, directed along the horizontal component of the earth's magnetic field,

* Present address Departamento de Física Fundamental, Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra (España).

whose vertical component is compensated for by the other pair of coils. The temperature range for the measurements lies between 18 and 32°C (temperature stability better than ± .2 degrees). Pressures of argon between 20 and 150 torr are used.

III. Evaluation of the Contributions

In our case the relaxation of $\langle S_z \rangle$ is due to the following uncorrelated processes:

- i) Binary collisions with the argon atoms³⁾, acting on the electronic spin.
- ii) Collisions against the wall of the cell after diffusion through the foreign gas⁴⁾.
- iii) Spin-exchange collisions between cesium atoms⁵⁾.
- iv) Three-body collisions (mainly Cs-Ar-Ar) leading to the formation of Van der Waals molecules⁶⁾.

To be able to interpret measured signal theoretically we must take into account the contribution of each of the previous processes to the relaxation of $\langle S_z \rangle$, which is done by a linear combination of the observables $\langle V_e \rangle$ and $\langle I_z \rangle$.

Our way of obtaining two time constants from the $\langle S_z \rangle$ experimental relaxation curve, tends to give the greatest and the least of the constants, presents in the signal and corresponding to^{7) 8)}.

$$1/T_1 = 1/T_d^{(1)} + 1/T_n^b + 1/32 \ 1/T_{ex} + 1/T_m, \quad (1)$$

$$1/T_2 = 1/T_d^{(2)} + 1/T_e^b + 21/32 \ 1/T_{ex} + 1/T_m. \quad (2)$$

Where $1/T_d^{(n)}$ is the contribution of the diffusion in the mode n ; $1/T_n^b$ and $1/T_e^b$ are the relaxation rates of $\langle I_z \rangle$ and $\langle V_e \rangle$ respectively; $1/T_{ex}$ is the relaxation rate due to spin exchange. and $1/T_m$ is the contribution of the quasimolecules formation.

The validity of expressions (1), (2) requires a small excess population of the Zeeman sublevels and complete mixing in the excited state⁹⁾, requirements that in our case are fulfilled by use of a weak pumping light and adequate pressure range respectively.

IV. Results and discussion

From the least squares fit to the surfaces

$$1/T_1 = 1/T_1(p, T), \quad (3)$$

$$1/T_2 = 1/T_2(p, T), \quad (4)$$

p being the pressure and T the temperature (fig. 1), we can obtain the characteristic parameters of the interaction processes. In table I our results, together with those previously published are shown.

TABLE I. — Gs-Ar mixture

Reference	(1)	(7)	(10)	(11)	(12)	This paper
D_0 (cm ² /sg)145	—	.134	—	.111	.116 (± .04)
σ_e (10 ⁻²³ cm ²)	—	94.	—	—	108.	99.(± 4.)
σ_{ex} (10 ⁻¹⁴ cm ²)	—	—	2.18	2.4	—	2.9 (± .3)

LONGITUDINAL RELAXATION OF OPTICALLY PUMPED CESIUM ATOMS

The relative magnitude of the four mechanisms cited above is discussed in some papers, concluding that the first two effects are the most significant and being often ignored the contributions of the spin-exchange and three-body collisions. A detailed study of diffusion and binary collisions effects compels to perform a measurements in a wide pressure range; so one needs take into account all relaxation mechanisms because there is a pressure values where spin-exchange and quasimolecules formation are not negligibles in comparison with the others one.

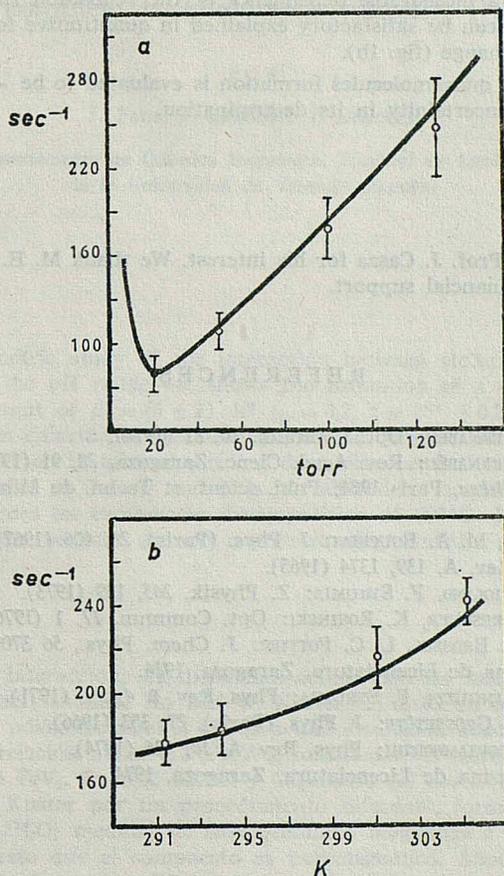


FIG. 1. a) $1/T_2$ versus buffer gas pressure at 294 K.
 b) $1/T_2$ versus temperature at a buffer gas pressure of 100 torr.

Another relaxation processes as motion in an inhomogeneous magnetic field or disorientation by the detection beam light are not present. The hyperfine pumping effects in our case are also negligible; ratio of the two hyperfine components of the D_1 -line $i_+/i_- = 1.1$, as they are equally absorbed at these temperatures by a Cs-Ar mixtures¹³⁾.

The value of D_0 obtained agrees with a theoretical value of .095 cm²/sec better than this previously given by us (1). In previous works because of related reasons were not

included all the relaxation mechanisms, and being additive their contributions to the relaxation rate, an artificially larger value of D_0 was obtained.

Having a low magnetid field and being our value of σ_e closely to the value of $\sigma \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = 104. \times 10^{-23}$ cm² given in (9), we concluded that the motion narrowing is present in our experiment and $1/T_{1a}^b$, $1/T_{1c}^b$ are effectively the contributions of weak collisional interactions⁴). Despite the relaxation of $\langle S_z \rangle$ is not very sensitive to the self spin-exchange processes there is a measurable dependence of the relaxation rates on the temperature. This dependence can be satisfactory explained in quantitative form only considering the effects of spin exchange (fig. 1b).

The contribution of quasi-molecules formation is evaluated to be $\sim 1. \text{ sec}^{-1}$ at 0 Gauss but there is a great uncertainty in its determination.

Acknowledgments

We are grateful to Prof. J. Casas for his interest. We thank M. E. C., the I. E. N. and C. S. I. C. for their financial support.

REFERENCES

- 1) R. CORBALÁN, E. BERNABÉU: *Opt. Commun.* 10, 81 (1974).
- 2) R. CORBALÁN, E. BERNABÉU: *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 28, 91 (1973).
- 3) M. A. BOUCHIAT: *Thèse*, Paris 1964; *Publ. scient. et Techn. du Min. de l'Air* (1965).
l'Air (1965).
- 4) F. MASNOU-SEEUWS, M. A. BOUCHIAT: *J. Phys. (Paris)*, 28, 406 (1967).
- 5) H. GIBBS: *Phys. Rev. A*, 139, 1374 (1965).
- 6) N. BEVERINI, P. VIOLINO, F. STRUMIA: *Z. Physik*, 265, 189 (1973).
- 7) A. SIERADZAN, J. DRESNER, K. ROSINSKI: *Opt. Commun.* 17, 1 (1976).
- 8) M. A. BOUCHIAT, J. BROSEL, L. C. POTTIER: *J. Chem. Phys.*, 56 3703 (1972).
- 9) J. C. AMARÉ: *Tesina de Licenciatura*, Zaragoza, 1974.
- 10) N. BEVERINI, P. MINGUZZI, F. STRUMIA: *Phys. Rev. A* 4, 550 (1971).
- 11) M. A. BOUCHIAT, F. GROSSETÊTE: *J. Phys. (Paris)*, 27, 353 (1966).
- 12) F. A. FRANZ, E. SOORIAMOORTHY: *Phys. Rev. A*, 10, 126 (1974).
- 13) J. M. ALVAREZ: *Tesina de Licenciatura*, Zaragoza, 1974.

VIOLURATO COMPLEJOS DE LOS METALES DE TRANSICION

II. Estudio en disolución, aislamiento y caracterización del anión complejo tris(violurato)ferrato(II). (1)

P O R

J. FAUS, J. MORATAL, J. BELTRÁN

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias
de la Universidad de Valencia (España)

Abstract

The spectrophotometric study of the interaction between violuric acid and Fe(II) in aqueous solution, in the pH range 4-8, shows the formation of a complex 1:3 (Fe: V⁻) with a stability constant of $\beta_3 = (6 \pm 2) \cdot 10^8$ ($\mu = 0,2$, $t = 25^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$). The addition of trioctilmetilammonium chloride to the solutions of the complex precipitates a blue solid which can be recrystallized in ethanol yielding deep blue needles of $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{CH}_3)\text{N}[\text{FeV}_3]$. This compound is stable to the air and it is not altered by heating up to 100°C . In N_2 atmosphere it undergoes an exothermic decomposition at 200°C . It is diamagnetic and its electronic absorption spectrum shows a charge-transfer transition at 615 nm ($\epsilon = 1,28 \cdot 10^4$).

Introducción

El ácido violúrico interacciona en disolución acuosa con las sales ferrosas originando una coloración azul muy intensa. En 1926 W. Kuster (2) aisló un compuesto azul de aspecto pulverulento al adicionar alcohol y éter a una disolución acuosa de acetato ferroso y ácido violúrico en relación molar 1:2 (Fe:V⁻), formulando el compuesto a partir de los datos analíticos como FeV_2 . En 1932 Cambi y Caganasso (3) describen la preparación del violurato ferroso de Kuster por un procedimiento diferente, formulando el compuesto obtenido como $\text{FeV}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; medidas de susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas ponen de manifiesto que el compuesto es paramagnético. Años más tarde, en 1957, P. Cerny (4) estudia la formación del complejo azul en disolución acuosa por el método de las variaciones continuas a $\text{pH} = 8,75-8,80$, encontrando una estequiometría metal: ligando 1:2. Sin embargo P. A. Leermakers y W. Hoffman (5) utilizando el mismo método de estudio encuentran una relación estequiométrica 1:3 para el complejo en el intervalo de $\text{pH} 4-8$ y sugieren que el compuesto aislado por Kuster debe ser realmente la sal ferrosa del anión complejo $[\text{FeV}_3]^-$ esto es $\text{Fe}[\text{FeV}_3]_2$.

Debido a los resultados contradictorios encontrados en la bibliografía, hemos reinvestigado el sistema Fe(II) — V⁻ en disolución acuosa estableciendo sin ambigüedad la estequiometría de la especie compleja existente en la misma y determinando su constante de estabilidad. Además hemos aislado, en forma de sólido cristalino, y caracterizado el complejo, estudiando sus propiedades térmicas, magnéticas y espectroscópicas.

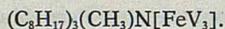
Método experimental

Hemos utilizado ácido violúrico Merck y Eastman Kodak y $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Merck (patrón primario). Todos los demás reactivos eran Merck P. A. Las disoluciones se preparan con agua destilada exenta de oxígeno y se les añade una cantidad suficiente de hidroquinona para evitar la posible oxidación del Fe(II) durante las experiencias.

Los espectros de absorción se registraron en un espectrofotómetro UV-V Pye Unicam SP-700 a temperatura ambiente $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$. Las medidas puntuales de absorción óptica se efectuaron en un Beckman D. U. con cubetas de 1 cm. de espesor termostatadas. Las medidas de acidez se realizaron con un pH-metro Radiometer 26.

Síntesis del tris (violurato) ferrato (II) de trioctilmetilamonio. — A una disolución acuosa de violurato de sodio dihidrato (6,8 gr.) y sal de Mohr (4,1 gr.), sometida a una agitación enérgica, se le adiciona lentamente una emulsión de cloruro de trioctilmetilamonio preparada disolviendo 3,8 gr. de la sal en 75 ml. de etanol y adicionando 75 ml. de agua, obteniéndose un precipitado de consistencia adquitranosa difícil de manipular; una vez filtrado se dispersa en agua sometiéndolo a fuerte agitación durante unos minutos y volviendo a filtrar. Se seca el producto y se repite la operación anterior con éter etílico dos o tres veces. Al final se obtiene un sólido en forma de polvo muy fino de color azul, insoluble en agua y éter y soluble en etanol. El compuesto se puede cristalizar dejando evaporar lentamente una disolución etanólica a temperatura ambiente, obteniéndose hermosos cristales de color azul oscuro en forma de agujas.

Los datos analíticos permiten formular el compuesto obtenido como



El contenido de Fe se determinó por absorción atómica y colorimétricamente con orto-fenantrolina, y el contenido en C, H y N por análisis elemental. Obtenido: Fe 6,20 %; C 49,48 %; H 6,78 %; N 15,40 %. Calculado: Fe 6,26 %; C 49,78 %; H 6,73 %; N 15,70 %.

Propiedades térmicas. — El estudio se ha realizado en una termobalanza Setaram en atmósfera de nitrógeno y con registro simultáneo de las curvas T. G., D. T. G. y A. T. D.

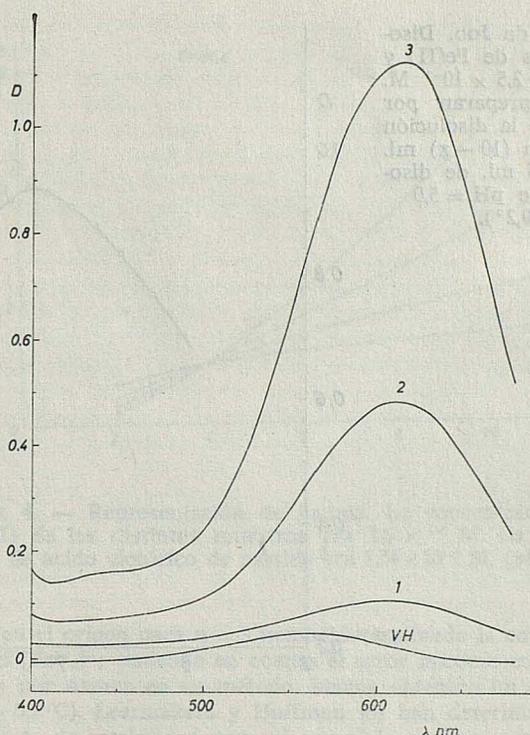
Propiedades magnéticas. — Las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado por el método de Gouy utilizando un electroimán NEWPORT acoplado con una balanza Mettler H51GD. La intensidad del campo magnético se regula mediante un amperímetro de precisión.

Resultados. Discusión

1. Espectros de absorción

Con el objeto de caracterizar las posibles especies complejas que se forman en la interacción entre el Fe(II) y el anión violurato en disolución acuosa, hemos registrado los espectros de absorción en el visible de disolución de Fe(II), ácido violúrico y mezclas de ambas a distintas relaciones molares $x = [\text{HV}]_{\text{T}}/[\text{Fe(II)}]_{\text{T}} = 1, 2, 3$. Los resultados obtenidos se indican en la Gráfica 1. En el rango de concentraciones y pH estudiado se puede considerar despreciable la absorción de los reactivos frente a la de la especie compleja.

Los espectros se caracterizan por presentar una sola banda de absorción, muy intensa, en la zona del visible con $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$, lo que pone de manifiesto la formación de una sola especie compleja, por lo menos en el intervalo de valores de x estudiado. El complejo cumple la ley de Lambert-Beer en un intervalo amplio de concentraciones.



GRÁF. 1. — Espectros de absorción: disolución acuosa de ácido violúrico a pH = 6,0; curvas 1, 2 y 3 mezclas de Fe(II) y ácido violúrico a pH = 6,0 (Fe(II)) = 4×10^{-4} M y (VH) = 4×10^{-4} , 8×10^{-4} y 12×10^{-4} M respectivamente.

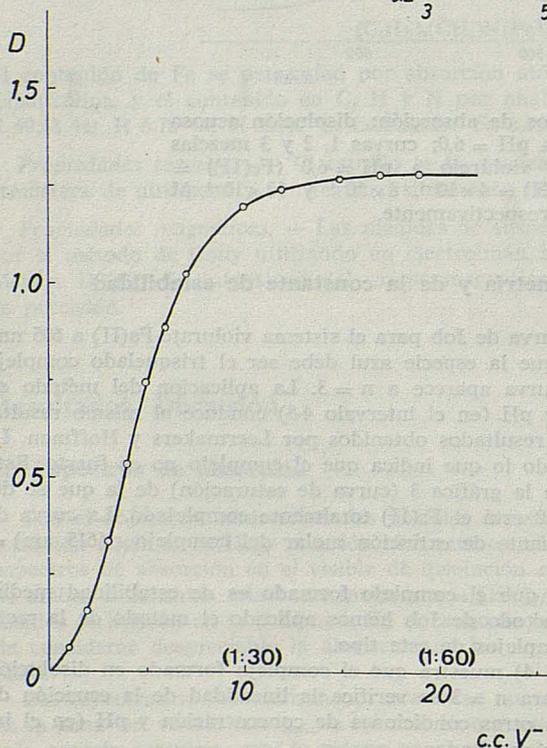
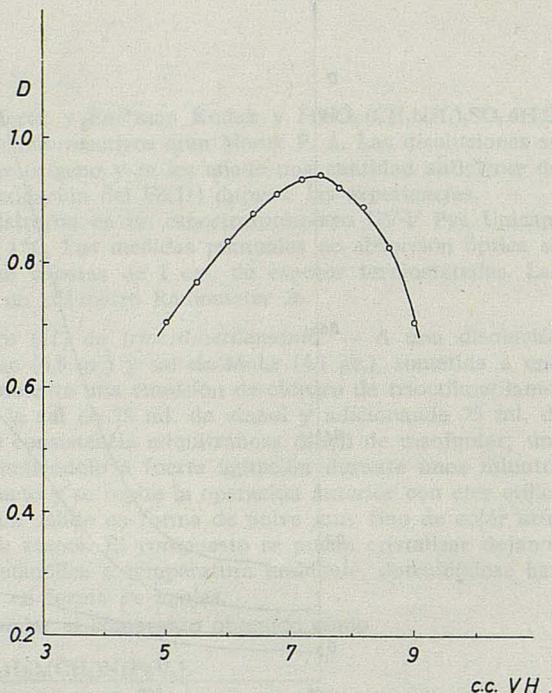
1. Determinación de la estequiometría y de la constante de estabilidad

En la Gráfica 2 se representa la curva de Job para el sistema violurato-Fe(II) a 605 nm. Los resultados ponen en evidencia que la especie azul debe ser el trisquelado complejo $[\text{FeV}_3]^-$, ya que el máximo en la curva aparece a $n = 3$. La aplicación del método en otras condiciones de concentración y pH (en el intervalo 4-8) conduce al mismo resultado, en estricta concordancia con los resultados obtenidos por Leermakers y Hoffman. La curva presenta un máximo redondeado lo que indica que el complejo no es fuerte. Este hecho queda claramente reflejado en la gráfica 3 (curva de saturación) de la que se deduce que sólo para valores de $x \geq 60$ está el Fe(II) totalmente complejado. La curva de saturación permite calcular el coeficiente de extinción molar del complejo $\epsilon(615 \text{ nm}) = 1,28 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$.

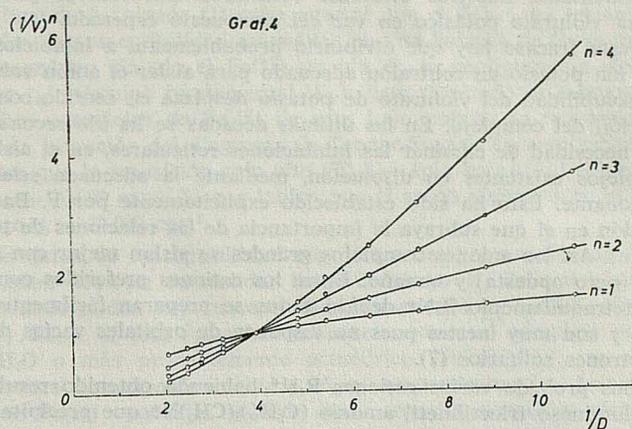
Los resultados anteriores indican que el complejo formado es de estabilidad media. Para contrastar los resultados del método de Job hemos aplicado el método de la recta de Asmus (6) que es válido para complejos de este tipo.

La aplicación del método (Gráfica 4) muestra que el complejo formado en disolución acuosa es el $[\text{FeV}_3]^-$, ya que sólo para $n = 3$ se verifica la linealidad de la ecuación de Asmus. El método se ha aplicado en otras condiciones de concentración y pH (en el intervalo 4-8) obteniéndose los mismos resultados.

GRAAF. 2. — Curva de Job. Disoluciones equimolares de Fe(II) y de ácido violúrico $2,5 \times 10^{-3}$ M. Las muestras se preparan por adición de x ml. de la disolución de ácido violúrico a (10 - x) ml. de la de Fe(II) y 5 ml. de disolución tampón de pH = 5,0 ($t = 20^\circ \pm 0,2^\circ$).



GRAAF. 3. — Curva de saturación. Densidad óptica de disoluciones $1,0 \times 10^{-4}$ M en Fe(II) a diferentes relaciones molares Fe(II):VH (pH = 5,8; $t = 25^\circ \pm 0,2^\circ$ C; $\lambda = 615$ nm.).



GRÁF. 4. — Representación de Asmus. La concentración de Fe(II) de las distintas muestras era 1.0×10^{-4} M. La disolución de ácido violúrico de partida era $2,54 \times 10^{-2}$ M. (pH=6,0).

De la ordenada en el origen para $n = 3$ hemos determinado la constante de estabilidad global del complejo $[\text{FeV}_3]^-$; teniendo en cuenta el error máximo cometido por la aproximación introducida por Asmus en su método, hemos obtenido un valor $\beta_3 = (6 \pm 2) \cdot 10^8$ ($\mu = 0,2$; $t = 25^\circ \pm 0,2^\circ \text{C}$). Leermakers y Hoffman (5) han determinado, por un método diferente, la constante de estabilidad para el complejo análogo con dimetilviolúrico, obteniendo un valor de $\beta_3 = 1,4 \cdot 10^{10}$. La mayor estabilidad de este complejo está de acuerdo con lo que cabe esperar, ya que los sustituyentes metilo deben aumentar la capacidad dadora del ligando.

La estequiometría obtenida para el complejo azul, aplicando los métodos de Job y Asmus coincide con la obtenida por Leermakers y Hoffman. Los resultados de P. Cerny, que supone la existencia de un complejo neutro FeV_2 en disolución y responsable del color azul de las mismas es erróneo y probablemente se debe a que el estudio se realiza a un pH muy próximo a 9, al que las disoluciones son poco estables, como indica el propio autor, produciéndose la oxidación a Fe(III) que eventualmente precipita en forma de hidróxido.

La naturaleza aniónica del complejo azul se pone de manifiesto también fácilmente por el simple hecho de ser retenido por resinas de canje aniónico.

3. Síntesis y caracterización

Como hemos indicado ya, el primer intento de aislar de sus disoluciones el violurato complejo de Fe(II) se debe a W. Kuster. Tanto este autor como más tarde Cambi y Caganasso obtienen un sólido de color azul de composición FeV_2 . Ya que el estudio en disolución no pone de manifiesto la existencia de un complejo de esta estequiometría, e indicando el color azul la presencia del anión complejo en el sólido, debe tratarse de la sal ferrosa del complejo 1:3 $\text{Fe}[\text{FeV}_3]_2$ lo que viene apoyado por la interpretación de sus propiedades magnéticas (ver más adelante).

Nosotros hemos intentado aislar el complejo de la disolución en forma de su sal potásica a partir de disoluciones acuosas concentradas de una sal ferrosa y violurato de potasio en relación molar 1:3; sin embargo en todos los casos, utilizando diversos proce-

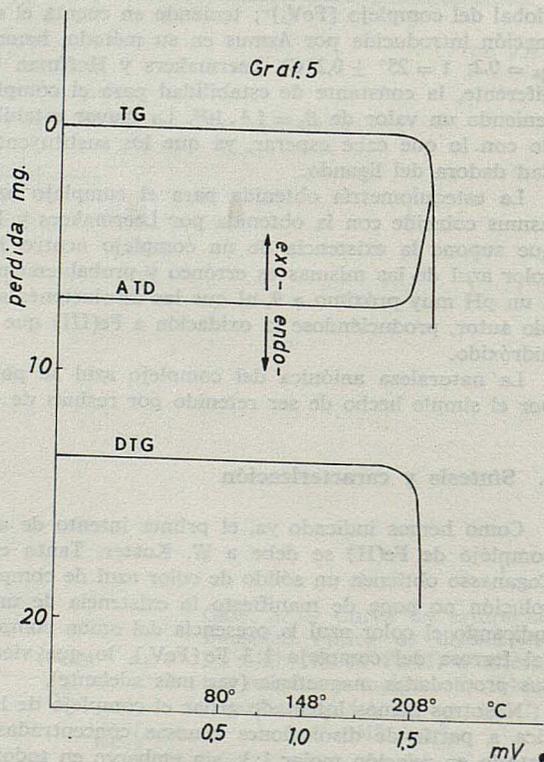
dimientos experimentales, nuestros esfuerzos resultaron infructuosos pues de las disoluciones cristaliza violurato potásico en vez del compuesto esperado.

La razón de este fracaso hay que atribuirlo probablemente a inhibiciones reticulares (7) no siendo el ión potasio un contraión adecuado para aislar el anión voluminoso FeV_3^- y así la menor solubilidad del violurato de potasio desplaza en sentido contrario el equilibrio de formación del complejo. En las últimas décadas se ha ido reconociendo de forma creciente la necesidad de eliminar las inhibiciones reticulares, en el aislamiento como sólidos de complejos existentes en disolución, mediante la adecuada selección del contraión no reaccionante. Esto ha sido establecido explícitamente por F. Basolo (8) en un artículo de revisión en el que subraya la importancia de las relaciones de tamaño y carga de los contraiones. Así los aniones complejos grandes se aíslan mejor con contraiones de la misma carga (pero opuesta) y tamaño. Entre los cationes preferidos como contraiones están los iones tetraquilamonio R_4N^+ debido a que se preparan fácilmente en una variedad de tamaños y son muy inertes pues no disponen de orbitales vacíos de baja energía ni pares de electrones solitarios (7).

Nosotros hemos probado varios cationes R_4N^+ habiendo obtenido resultados satisfactorios con el voluminoso trioctilmetil amonio $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{CH}_3)\text{N}^+$ que precipita totalmente de sus disoluciones al $[\text{FeV}_3]^-$ en forma de $\text{R}_4\text{N}[\text{FeV}_3]$.

El compuesto es estable al aire no observándose ninguna alteración en el mismo por tiempo indefinido; se puede calentar a 100°C sin que sufra la menor oxidación por el O_2 atmosférico.

En la Gráfica 5 se observan los resultados del estudio de sus propiedades térmicas. El compuesto es térmicamente estable en atmósfera de N_2 hasta los 200°C aproximadamente; a esta temperatura se descompone de forma violenta.



GRÁF. 5. — Curvas TG, DTG y ATD de una muestra de 26,2 mg de producto. Velocidad de calentamiento 1,4 mV/hr.

La mayor parte de los complejos de Fe(II) son octaédricos por lo que siendo el anión violurato un ligando bidentado (1) cabe esperar que el FeV_3^- sea un anión seudooctaédrico. Las medidas de susceptibilidad magnética en una balanza de Gouy indican que el complejo es diamagnético. Siendo el Fe(II) un ión d^6 , la configuración electrónica del complejo debe ser t_{2g}^6 (término fundamental $^1A_{1g}$). Este resultado es interesante ya que no se conocen muchos complejos de Fe(II) de spin bajo porque se requieren campos cristalinos intensos. La inspección del diagrama de Tanabe-Sugano correspondiente a la configuración d^6 muestra que la transición spin alto ($^5T_{2g}$) — spin bajo ($^1A_{1g}$) se produce en el Fe(II) a valores de $\Delta \sim 20.000 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica que el anión violurato en el FeV_3^- produce un desdoblamiento $\Delta > 20.000 \text{ cm}^{-1}$.

Además los datos de susceptibilidad magnética tienden a confirmar que el «violurato ferroso» de Kuster debe ser en realidad la sal de hierro (II) del tris (violurato) ferrato (II). Cambi y Caganasso miden una susceptibilidad magnética $\chi_M = 5.406 \cdot 10^{-6}$ a 291°K para el supuesto $\text{FeV}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Si esta formulación fuese correcta el complejo podría ser tetraédrico $[\text{FeV}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o más probablemente octaédrico $[\text{FeV}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; en ambos casos existirían 4 electrones desapareados ($e^3 t_2^3$ y $t_{2g}^4 e_g^2$ respectivamente). Los escasos complejos tetraédricos de Fe(II) conocidos exhiben un momento magnético efectivo comprendido entre 5,3-5,5 M. B., mientras que en los mucho más numerosos complejos octaédricos μ_{eff} oscila entre 5,1-5,7 M. B. El cálculo de μ_{eff} para el $\text{FeV}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir del valor de χ_M da un valor de 3,6 M. B., mucho más bajo de lo esperado. Sin embargo el valor de χ_M se ajusta mucho mejor al valor de μ_{eff} que cabe esperar para la sal ferrosa del complejo FeV_3^- ya que en ese caso de cada tres átomos de Fe sólo uno contribuye al paramagnetismo.

El espectro visible presenta una banda de absorción sólo, a 615 nm y de una gran intensidad ($\epsilon \sim 10^4$) por lo que debe corresponder a una transición electrónica de transferencia de carga; las transiciones $d-d$ deben quedar enmascaradas y no se observan.

Conclusiones

El estudio espectrofotométrico de las disoluciones acuosas de ácido violúrico y Fe(II) en el intervalo de pH 4-8, revela la formación de un complejo de estequiometría $n = 3$. El complejo es de estabilidad media, con una constante de estabilidad global $\beta_3 = (6 \pm 2) \cdot 10^8$ ($\mu = 0,2$; $t = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$). El anión complejo FeV_3^- se ha aislado en forma de tris (violurato) ferrato(II) de triocetilmetilamonio, sólido azul que no se oxida al calentarlo a 100°C al aire. En atmósfera de N_2 las curvas TG DTG y ATD indican que el complejo no se altera hasta los 200°C , temperatura a la que se inicia una descomposición violenta. El compuesto es diamagnético, lo que no es frecuente en los complejos de Fe(II) poniendo de manifiesto que el anión violurato es un ligando de campo fuerte. Su espectro electrónico de absorción, en disolución, muestra una banda muy intensa ($\epsilon = 1,28 \cdot 10^4$) a $605-615 \text{ nm}$ correspondiente a una transición TC.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de J. Moratal que expresa su gratitud al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica recibida durante la realización del mismo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Parte I. J. MORATAL, J. FAUS, J. BELTRÁN: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza (en prensa).
- (2) W. KUSTER, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 155, 173 (1926).
- (3) L. CAMBI, A. CAGANASSO, Gazz. Chim. Ital. 63, 767 (1933).
- (4) P. CERNY: Chem. Listy 51, 735 (1957).
- (5) P. A. LEEMAKERS, W. HOFFMAN: J. Amer. Chem. Soc. 80, 5663 (1958).
- (6) E. ASMUS, Z. Anal. Chem. 178, 104 (1960).
- (7) P. H. McDANIEL en *Annual Reports in Inorganic and General Syntheses 1972*. Ed. K. Niedenzu, H. Zimmer, pág. 293. Academic Press, 1973.
- (8) F. BASOLO: Coord. Chem. Rev. 3, 213 (1968).

Conclusiones

El estudio electroquímico de las disoluciones acuosas de sales de cobalto (II) en el intervalo de pH 4-8 revela la existencia de un complejo de coordinación a Co^{2+} en el intervalo de pH 4-6, y de un complejo de coordinación a Co^{3+} en el intervalo de pH 6-8. El estudio electroquímico de las disoluciones acuosas de sales de cobalto (II) en el intervalo de pH 4-8 revela la existencia de un complejo de coordinación a Co^{2+} en el intervalo de pH 4-6, y de un complejo de coordinación a Co^{3+} en el intervalo de pH 6-8. El estudio electroquímico de las disoluciones acuosas de sales de cobalto (II) en el intervalo de pH 4-8 revela la existencia de un complejo de coordinación a Co^{2+} en el intervalo de pH 4-6, y de un complejo de coordinación a Co^{3+} en el intervalo de pH 6-8.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de J. Moratal, que cursa en el Instituto de Investigaciones y Estudios Científicos de la Universidad de Zaragoza, durante la realización del mismo.

A NEW WAY FOR THE SYNTHESIS OF COMPLEXES OF THE $X(C_6F_5)Pd(L-L)$ TYPE

BY

R. USÓN, J. FORNIÉS, S. GONZALO, F. MARTÍNEZ and R. NAVARRO

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Zaragoza (España)

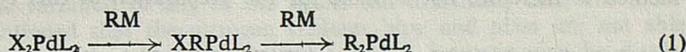
Abstract

The facile displacement of the two $AsPh_3$ groups in $X(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$ by bidentate ligands offers a new route for the preparation of complexes of the type $X(C_6F_5)_2Pd(L-L)$.

Some of the new complexes are of the type $X(C_6F_5)_2Pd(L-L)_{1,5}$ and are therefore likely to be binuclear and pentacoordinated.

Introduction

It is known that the reaction of complexes of the X_2PdL_2 type with organolithium or organomagnesium compounds leads to organopalladium complexes according to scheme (1)

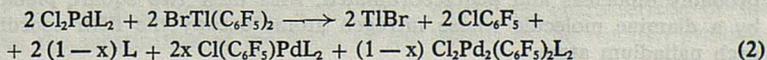


where RM represents an organolithium or organomagnesium compound. The former, being more reactive, generally conduces to complexes of the R_2PdL_2 type, whereas the latter which is less reactive only results in $XRPdL_2$, unless a very large excess is present.

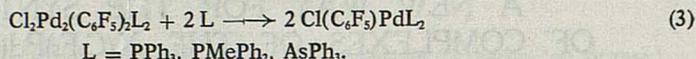
Both methods have been used¹⁻³ for the preparation of a small number of pentafluorophenyl palladium (II) complexes. A large excess of LiC_6F_5 has always produced $(C_6F_5)_2PdL_2$ ^{3,4}, whilst for example¹, the reaction of $Cl_2Pd(PEt_3)_2$ and LiC_6F_5 in a 1:2 molar ratio has given a 9 % yield of $trans-Cl(C_6F_5)Pd(PEt_3)_2$. This yield can be improved by increasing the value of the above ratio.

Complexes of the $X(C_6F_5)_2PdL_2$ type are better prepared with the organomagnesium $BrMgC_6F_5$. Thus, a 72 %-yield preparation of $Cl(C_6F_5)_2Pd(PMePh_2)_2$ was reported³. The found carbon (52,57 %) does, however, not too closely correspond to the calculated value (54,18 %). In this type of reactions we have found that part of the chlorine is frequently substituted by the bromine of the Grignard compound (C calculated for $Br(C_6F_5)_2Pd(PMePh_2)_2 = 50,98 %$) and that mixtures of both compounds are obtained. The same halogen interchange process was previously reported⁵ for organoplatinum complexes.

Recently⁶, we have described an indirect method, which allows the preparation of complexes of the $X(C_6F_5)_2PdL_2$ type in 70-90 % yields. The first step of the reaction between Cl_2PdL_2 and $BrTi(C_6F_5)_2$ in refluxing benzene leads to mixtures of $Cl(C_6F_5)_2PdL_2$ and $Cl_2Pd_2(C_6F_5)_2L_2$ according to process (2)



The resulting binuclear complex can then quantitatively be transformed into the mononuclear one, by the addition of an excess of ligand L



We do, however, still not know whether this process may be considered a general one. In view of the proposed mechanism⁶ it seems doubtful whether reaction (2) also takes place in the case of complexes of the type Cl₂Pd(L-L), (L-L) being a chelate.

The present paper studies the preparation of this type of complexes, the difficulties and limitations of the synthesis, along with a new route which may be of some interest. The properties and characteristics of the new complexes are reported.

Results and discussion

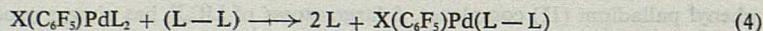
(a) Reaction of complexes Cl₂Pd(L-L) with BrMgC₆F₅

The reaction of BrMgC₆F₅ with Cl₂Pd(L-L), (L-L) being 2,2'-bipyridine or 1,2-bis(diphenylarsino)ethane, in a 2:1 molar ratio leads to mixtures of compounds, which can either be separated according to their different solubility (bipy) or, where this is not feasible, by chromatography (As-As). The separation yields in both cases approx. 20% of the unchanged starting product, some 30% of X(C₆F₅)Pd(L-L), X being either Cl or Br, according to the aforementioned halogen interchange reaction, and about 20% of (C₆F₅)₂Pd(L-L).

The increase of the BrMgC₆F₅:Cl₂Pd(L-L) molar ratio only results in a higher yield of (C₆F₅)₂Pd(L-L) but not in an appreciable increase of the Cl(C₆F₅)Pd(L-L) yield. This method is therefore not suitable for the preparation of this type of complexes.

(b) Substitution reactions of trans-X(C₆F₅)Pd(AsPh₃)₂ with monodentate and bidentate ligands

In view of the aforesaid, the preparation of X(C₆F₅)Pd(L-L) can also be attempted by starting from X(C₆F₅)PdL₂, obtained by other methods, which undergoes reaction with an excess of (L-L) according to eqn. (4).



As may be seen in the Experimental Section the preparation of complexes X(C₆F₅)Pd(PPh₃)₂ and X(C₆F₅)Pd(AsPh₃)₂ is not free from difficulties, the yields are less than 40%, and the simultaneous formation of (C₆F₅)₂PdL₂ is unavoidable, when using organolithium or organomagnesium compounds.

The synthesis of Cl(C₆F₅)Pd(AsPh₃)₂, however, can be accomplished by processes (2) and (3) in a 90% yield. The reaction according to eqn. (4) was therefore carried out by starting from this complex and with (L-L) being 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine. The reactions with N, N'-diphenylethylenediamine and dimethylpiperazine proved unsuccessful, and the unchanged starting products were recovered.

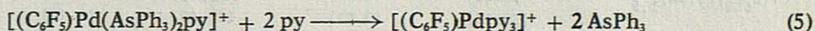
It is interesting that reactions with (L-L) being ethylenediamine and isopropylenediamine lead to compounds, whose stoichiometry coincides with that of Cl(C₆F₅)Pd(L-L)_{1.5}, which are virtually insoluble in any solvent and whose IR spectra lacks the ν(Pd-Cl) vibration, that can be observed in all the other complexes. The two complexes are probably binuclear and pentacoordinated, with their two square planar moieties bridged by a diamine molecule whose nitrogen atoms occupy the fifth coordination position of each palladium atom.

Attempts to join two square planar units of the $Cl(C_6F_5)_2Pd(L-L)$ type by the reaction with (en) proved unsuccessful. Actually, the addition of 1 mmole of (en) to 2 mmole of $Cl(C_6F_5)_2Pd(bipy)$ resulted in the precipitation of $Cl(C_6F_5)_2Pd(en)_{1.5}$, in spite of the (en) deficit. The addition of new quantities of (en) led to a quantitative precipitation of the palladium in the form of the pentacoordinated complex.

Attempts to accomplish process (4) by starting from $Cl(C_6F_5)_2Pd(PPh_3)_2$ and bidentate ligands did fail with (L-L) being 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline.

On the other hand, the introduction of monodentate ligands (pyridine, quinoline, triphenylamine and triphenylphosphine) via process (4) was only successful with triphenylphosphine, whilst no interchange reaction took place with the nitrogen ligands.

Since palladium is a «b» class metal⁷, it is only logical to expect that phosphor ligands, but not monodentate nitrogen ligands will displace the $AsPh_3$ of the starting complex. This seems, however, too rough an approach since in a similar, though cationic species $[(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2py]^+$ the reaction with an excess of pyridine conduces to the complete substitution of the triphenylarsine⁸



The decreased electron density on the Pd atom of the cationic complex obviously diminishes the «b» character of the metal. Therefore, the bonding to N-donors is likely to become stronger.

N-donor chelates, however, are able to displace also the two $AsPh_3$ molecules of *trans*- $Cl(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$ but since the resulting complexes must be the *cis*-isomers, a rearrangement of the configuration has to take place. The chelating effect is doubtlessly responsible for this displacement.

On the other hand, the variation of any of the ligands can drastically alter the situation. We have already mentioned that the nitrogen chelates bipy and phen are not able to displace the two PPh_3 molecules of $Cl(C_6F_5)_2Pd(PPh_3)_2$ which however may be displaced²² (for example by phen) in complexes of the $Cl(NCCH_2)_2Pd(PPh_3)_2$ type.

(c) IR spectra

Table 2 lists absorptions due to the Pd-Cl vibrations of the complexes, which have been assigned my comparison of their IR spectra with those of the respective $Br(C_6F_5)_2PdL_2$ and $(C_6F_5)_2PdL_2$.

As may be seen, the localization of the bands due to the stretching vibration depends on the ligand L^{9-12} *trans* to the halogen. Their frequencies generally decrease with increasing *trans*-influence of the ligand, which suggest that the *trans*-influence of the C_6F_5 group is greater than that of the N-atom.

The absence of the $\nu(Pd-Cl)$ stretching vibrations in the $Cl(C_6F_5)_2Pd(en)_{1.5}$ and $Cl(C_6F_5)_2Pd(pn)_{1.5}$ species could indicate that they are either ionic or pentacoordinated complexes. The first hypothesis must, nevertheless be dismissed, since they are non-conducting in acetone solution (see Table 5).

Some absorptions due to the C_6F_5 group are collected in Table 3. The bands around 1500, 1060 and 950 cm^{-1} are generally assigned to that group^{3, 4, 13}. The single band in the 800 cm^{-1} region is that expected for a square planar complex with a single C_6F_5 group, and is in good agreement with our former observations⁴.

The presence of ligands L in each complex is conformed by the absorptions due to the different ligands, which are shown in Table 4.

The absence of the bands at 690(s) and 450(s) cm^{-1} , which are characteristic of the $AsPh_3$ group, proves the substitution of the $AsPh_3$ by the ligands in the reaction products [eqn. (4)].

TABLE I
ANALYTICAL RESULTS

Complex	C	H	N	Cl	Pd
Cl(C ₆ F ₅)Pd(bipy)	41.40 (41.32)	1.88 (1.73)	5.76 (6.02)	7.55 (7.62)	23.11 (22.87)
Cl(C ₆ F ₅)Pd(phen)	44.11 (44.20)	1.82 (1.65)	5.69 (5.73)	7.16 (7.24)	20.83 (21.75)
Cl(C ₆ F ₅)Pd(tmen)	33.73 (33.90)	3.60 (3.79)	6.41 (6.58)	8.13 (8.34)	24.47 (25.02)
Cl(C ₆ F ₅)Pd(en) _{1.5}	27.52 (27.10)	3.32 (3.03)	10.41 (10.53)	8.31 (8.88)	26.95 (26.66)
Cl(C ₆ F ₅)Pd(pn) _{1.5}	30.31 (30.02)	3.62 (3.60)	10.18 (10.00)	8.15 (8.43)	25.51 (25.33)
Cl(C ₆ F ₅)Pd(PPh ₃) ₂	60.39 (60.52)	3.60 (3.62)	-	4.11 (4.25)	12.50 (12.76)
Cl(C ₆ F ₅)Pd(P-P)	54.27 (54.34)	4.27 (3.42)	-	4.98 (5.01)	14.34 (15.04)
Br(C ₆ F ₅)Pd(As-As)	45.74 (45.77)	3.00 (2.88)	-	-	12.16 (12.67)
(C ₆ F ₅) ₂ Pd(As-As)	48.97 (49.24)	2.63 (2.61)	-	-	10.98 (11.48)
(C ₆ F ₅) ₂ Pd(AsPh ₃) ₂	54.23 (54.75)	2.94 (2.87)	-	-	9.96 (10.10)

bipy=2,2'-bipyridine; phen= 1,10-phenanthroline; tmen= N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine;

en= ethylenediamine; pn= 1,2-propylenediamine; PPh₃= triphenylphosphine;

P-P= 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane; As-As= 1,2-bis(diphenylarsino)ethane; AsPh₃= triphenylarsine

Complexes Cl(C₆F₅)Pd(bipy) and Cl(C₆F₅)Pd(phen) obtained by method (b) (see Experimental) which initially crystallize with benzene exhibit a single band at ~ 675 cm⁻¹ assignable to the presence of the benzene. This band disappears after heating the complex for 3 h to 120° C.

Complex Cl(C₆F₅)Pd(bipy) obtained by method (a) crystallizes initially with acetone. It shows a single band at 1720(s) cm⁻¹ due to ν(C-O) which can also be observed in the free acetone. If the acetone were coordinated one would expect to observe significant shifts toward lower energies, relative to the free acetone. Therefore the acetone is likely to be filling some lattice interstices.

(d) Conductivities and melting points

All the complexes melt under decomposition. The conductance studies in approx. 5.10⁻⁴ M solutions are collected in Table 5, and show that all the complexes are non-conducting.

A NEW WAY FOR THE SYNTHESIS OF COMPLEXES OF THE $X(C_6F_5)_2Pd(L-L)$ TYPE

TABLE 2

Absorptions assigned to ν (Pd-Cl)

Complex	Frequencies (cm^{-1})
$trans-Cl(C_6F_5)_2Pd(PPh_3)_2$	310
$trans-Cl(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$	*
$Cl(C_6F_5)_2Pd(bipy)$	335
$Cl(C_6F_5)_2Pd(phen)$	340
$Cl(C_6F_5)_2Pd(tmen)$	318
$Cl(C_6F_5)_2Pd(en).0,5(en)$	**
$Cl(C_6F_5)_2Pd(pn).0,5(pn)$	**
$Cl(C_6F_5)_2Pd(P-P)$	*

(*) No assignment was possible in the region because of absorptions of the other ligands.

(**) No absorption could be observed in the region where the ν (Pd-Cl) stretching vibration is to be expected.

TABLE 3

Absorptions assigned to the C_6F_5 group of in $X(C_6F_5)_2PdL_2$ and $(C_6F_5)_2PdL_2$

$Cl(C_6F_5)_2Pd(PPh_3)_2$	1500	1052	950	790
$Cl(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$	1500	1055	950	790
$Cl(C_6F_5)_2Pd(bipy)$	1503	1070-1055	950	788
$Cl(C_6F_5)_2Pd(phen)$	1505	1075-1065	950	792
$Cl(C_6F_5)_2Pd(tmen)$	1500	(**)	955	790 (*)
$Cl(C_6F_5)_2Pd(1,5en)$	1500		950	
$Cl(C_6F_5)_2Pd(1,5pn)$	1500		950	
$Cl(C_6F_5)_2Pd(P-P)$	1505	1056	950	775 (*)
$(C_6F_5)_2Pd(As-As)$		(**)	950	770 (*)
$(C_6F_5)_2Pd(As-As)$		(**)	955	(**)
$(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)$	1495	(**)	950	780-770

(*) Tentative assignment.

(**) No unambiguous assignment was possible because of the presence of other absorptions of the ligand L-L in the same region.

TABLE 4

 Absorptions assigned to the neutral ligands in $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PdL}_2$
 and $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PdL}_2$

$\text{trans-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$	1100(s)	695-680(s)(a)	490-530 (b) (16)
$\text{trans-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2$	690(s)	450(s)	(16)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{bipy})$	1602(s)	763(s)	(14)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{phen})$	843(s)		(15)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{tmen})$	1128(m)	1012(m)	(4)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{en})_{1,5}$	3340(m)	3180-3060(s,br)	1600 (s) (16)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{pn})_{1,5}$	3310(m)	3160(s,br)	1595 (s) (16)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{P-P})$	690(s)	530(s)	475 (s) (4)
$\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{As-As})$	1080(s)	998(s)	470-440(s)(b) (16)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\text{As-As})$	1080(s)	998(s)	470-440(s)(b) (16)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2$	475(s)	320(s)	(16)

(a).- double band.

(b).- a broad absorption due to the overlapping of several bands.

TABLE 5

Conductivities and melting points

Complex	$\Lambda_{\mu} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	m.p. (°C)
$\text{trans-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$	2,4 (b)	230 (c)
$\text{trans-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2$	3,2 (b)	250 (c)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{bipy})$	0 (a)	285 (c)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{phen})$	0 (a)	300-320 (d)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{tmen})$	0,35 (a)	230 (c)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{en})_{1,5}$	8,51 (b)	180-190 (d)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{pn})_{1,5}$	1,72 (b)	220-240 (d)
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{P-P})$	0,89 (a)	230-240 (d)
$\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{As-As})$	0,32 (a)	173 (c)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\text{As-As})$	0,27 (a)	201 (c)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2$	1,40 (b)	175-185 (d)

(a).- in nitromethane.

(b).- in acetone.

(c).- melts under decomposition. (d).- decomposes before melting.

Experimental

IR spectra were recorded on a Beckman IR 20A spectrophotometer (over the range 4000-250 cm^{-1}) using Nujol mulls between polyethylene sheets.

Conductivities were measured in approx. $5 \cdot 10^{-4}$ M solutions with a Philips PW 9501/01 conductimeter.

C, H and N analyses were made with a Perkin-Elmer 240 microanalyzer. The analytical results are in reasonable agreement with the proposed formulae if the difficulties which arise from the presence of F in our samples are taken into account¹⁷. For determination of Pd two different methods were used: a) the complex was transformed into metallic palladium by incineration in a porcelain crucible and the palladium was weighed. b) in some cases the samples were dissolved in fuming nitric acid whereupon the palladium was precipitated with dimethylglyoxime¹⁸. Quantitative Cl analyses were performed as described by White¹⁹, a few milligrams of sucrose being added to the samples to facilitate their combustion. The analytical results are listed in Table 1.

I. $Cl(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$

a) The preparation of the complex according to the method described in⁶ gave 90-95 % yields of the required product. This method was therefore used for the preparation of complex (I) since the Grignard method (b) produced much poorer yields.

b) Grignard method.

To a magnetically stirred ether solution of $BrMgC_6F_5$ (3,81 mmol) at 0° C was added $Cl_2Pd(AsPh_3)_2$ (1,27 mmol) and while the solution was slowly allowed to warm to room temperature it was still stirred for 8 h. After 6 h refluxing the ether was evaporated, water was added to destroy the Grignard compound and the organic layer was separated. The residue was washed with water, dried in vacuo over P_2O_5 , and extracted with benzene to yield white crystals whose analysis coincides perfectly with that of $Cl(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$ (13 % yield).

The solid which can be obtained from the filtrate is a mixture of three compounds, which may be separated by successive recrystallizations from chloroform-ether. The first fraction consists again of a mixture of $Cl(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$ and $Br(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$, whilst further fractions yield 27 % of $(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$.

On reducing the amount of the organomagnesium compound in order to obtain less $(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$ no reaction took place and the unchanged starting compounds were recovered.

II. $Cl(C_6F_5)_2Pd(bipy)$

a) A solution of 2,2'-dipyridine (0,31 g, 2 mmol) in 10 ml of benzene was added to a warm benzene solution (50 ml) of complex (I) (0,92 g, 1 mmole). A yellow precipitate formed while the mixture was refluxed and stirred for 2 h. The solid was filtered, washed with benzene and hexane and vacuum-dried. The C, H, N analyses of the yellow compound coincide well with those of $Cl(C_6F_5)_2Pd(bipy)$. 0,47 benzene (Found: C, 45,06; H, 2,24; N, 5,49; Calcd.: C, 45,06; H, 2,16; N, 5,58 %). Its IR spectrum shows a band at 680-690 cm^{-1} assignable to the benzene; which disappears after 6 h heating to $\sim 100^\circ$ C. The analyses of the resulting compound are in good agreement with those of complex (II) and are given in Table 1. (86 % yield).

b) To a suspension of 2,01 g (6,05 mmol) of $Cl_2Pd(bipy)$ prepared according to the method described in literature³, in 20 ml of dry ether was added $BrMgC_6F_5$, prepared according to²⁰ from 2,30 ml (16 mmol) of BrC_6F_5 . The mixture was stirred for 30 min. at 0° C, then for 2 h at room temperature and finally for 1 h at reflux temperature. Whereu-

pon it was evaporated to dryness and the solid was extracted with boiling acetone. The insoluble residue consisted mainly of the unchanged starting complex (about 20 % of the starting product). A drab-yellow solid was crystallized from the acetone solution by partial evaporation and cooling to -30°C . After further recrystallization the yellow product still contained acetone (see IR spectra) which was eliminated by heating to 120°C to yield 0,48 g of a mixture of $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{bipy})$ and $\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{bipy})^{3,4}$.

III. $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{phen})$

To a solution of complex I (0,92 g, mmol in 50 ml benzene was added an ethanol solution (10 ml) of orthophenanthroline monohydrate (0,4 g, 2,01 mmol). The magnetically stirred mixture was refluxed for 1 h to accomplish the precipitation of a yellow solid, which after washing with benzene and hexane was identified as complex (III) (91 % yield).

IV. $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{tmen})$

To a solution of complex I (1,53 g, 1,60 mmol) in 40 ml of benzene was added a solution of N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine in 10 ml of the same solvent. The magnetically stirred mixture was refluxed for 2 h to yield a yellow precipitate, which was recrystallized from chloroform solutions by partial evaporation and addition of a few ml of ether. (99 % yield).

V. $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{en})_{1,5}$

To a solution of complex I (1,55 g, 1,68 mmol) in 40 mls of benzene was added ethylenediamine (0,112 ml, 1,68 mmol) and the magnetically stirred mixture was refluxed for 4 h. The resulting white precipitate was filtered, washed with benzene and ether and finally dried at 130°C . The same results were obtained under changed conditions (different proportions of reagents, different solvents and changed methods of purification). (74,8 % yield).

VI. $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{pn})_{1,5}$

Isopropylenediamine (0,13 ml, 1,53 mmol) was added to a magnetically stirred chloroform solution (30 ml) of complex I (1,42 g, 1,53 mmol) which was refluxed for 4 h. The white precipitate was filtered, washed with ether and dried at 130°C . The variation of the conditions did not influence the result. (76 % yield).

VII. $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{P-P})$

1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (0,845 g, 2,12 mmol) were added to a solution of complex I (1,18 g, 1,28 mmol) in 40 ml of benzene. The mixture was stirred for 1 h at reflux temperature and then for 3 h at room temperature. The white precipitate was filtered, washed with benzene and ether and vacuum-dried. (83 % yield).

VIII. $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$

0,270 g (1,03 mmol) of PPh_3 was added to a magnetically stirred solution of complex I (0,708 g, 0,77 mmol) in 30 ml of benzene and refluxed for 4 h. A white precipitate was obtained after partially evaporating the benzene and adding a few ml of ether. (96 % yield). The properties of complex VIII are in perfect agreement with those reported previously⁶ for this compound.

IX. $Br(C_6F_5)_2Pd(As-As)$

X. $(C_6F_5)_2Pd(As-As)$

To a suspension of 2,2 g (3,3 mmol) of $Cl_2Pd(As-As)$, prepared as described in the literature²¹, in 20 ml of ether at 0° C was added an ether solution of $BrMgC_6F_5$, prepared according to²⁰ from 0,86 ml (6,6 mmol) of BrC_6F_5 . The mixture was stirred for 1 h at 0° C and for 7 h at room temperature. After evaporating to dryness and treating with water the solid was again dried and finally extracted with 150 ml of benzene. The insoluble residue was identified as unchanged $Cl_2Pd(As-As)$ (19 % of the starting compound).

The partial evaporation of the benzene and the addition of a few ml of ether precipitated a yellow solid, which was identified as a mixture of complex IX and X.

The mixture of both products was separated by column-chromatography (silica gel as adsorbent and benzene as eluant). The first fraction was crystallized by partially evaporating the benzene and addition of a few ml of ethanol, and was identified as complex X (15 % yield).

When using acetone as an eluant a tail-fraction was extracted which after evaporating partially and addition of a few ml of ethanol rendered the yellow crystals of complex IX (12 % yield).

New portions of mixtures of both complexes were obtained from the mother liquors of the first crystallization by successive recrystallization. They were also separated by chromatography. The yield of complex IX did nevertheless not exceed 30 %.

XI. *Reactions of $Cl(C_6F_5)_2Pd(AsPh_3)_2$ with different mono and bidentate ligands*

On refluxing a benzene solution of complex I with an excess of ligand L (L being pyridine, quinoline, triphenylamine, N,N'-diphenyl-ethylenediamine and 1,4-dimethylpiperazine) for 2 h, no reaction could be observed, and the unchanged complex I was recovered after partially evaporating the benzene and addition a few ml of ether.

XII. *Reaction of $Cl(C_6F_5)_2Pd(PPh_3)_2$ (complex VIII) with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline*

On refluxing a benzene solution of complex VIII prepared as described in the literature⁶ with either 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline in a 1:2 molar ratio for 2 h, no reaction could be observed. The unchanged complex VIII could be recovered after partially evaporating the benzene and addition of a few ml of ethanol.

XIII. *Reaction of $Cl(C_6F_5)_2Pd(bipy)$ with ethylenediamine*

Ethylenediamine (0,024 g, 0,37 mmol) was added to a magnetically stirred solution of complex II (0,35 g, 0,75 mmol) in 50 ml of dichloromethane and refluxed for 5 h while a gradual decoloration of the solution could be observed. A white precipitate was separated by centrifugation, which was identified by analyses as complex V. (Found: C, 27,21; H, 3,13; N, 10,72; Calcd.: C, 27,10; H, 3,03; N, 10,52 %). The physical properties of the resulting product do also perfectly coincide with those of complex V.

REFERENCES

1. F. J. HOPTON, A. J. REST, D. T. ROSEVEAR and F. G. A. STONE: *J. Chem. Soc. A* (1966), 1326.
2. J. R. PHILLIPS, D. T. ROSEVEAR and F. G. A. STONE: *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964), 455.
3. M. D. RAUSCH and F. E. TIBBETS: *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970), 487.
4. R. USÓN, J. FORNIÉS, J. GIMENO, P. ESPINET and R. NAVARRO: *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974), 115.
5. D. T. ROSEVEAR and F. G. A. STONE: *J. Chem. Soc.*, (1965), 5275.
6. R. USÓN, P. ROYO, J. FORNIÉS and F. MARTÍNEZ: *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975), 367.
7. S. AHLAND, J. CHATT and N. R. DAVIES: *Quart. Rev.*, 12 (1958), 265.
8. R. USÓN, J. FORNIÉS and S. GONZALO: *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976), 253.
9. F. R. HARTLEY: *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publ. London, 1973, p. 242.
10. G. E. COATES and C. PARKIN: *J. Chem. Soc.* (1963), 421.
11. R. J. GOODFELLOW, J. G. EVANS, P. L. GOGGIN and D. A. DUDELL: *J. Chem. Soc. A* (1968), 1604.
12. J. R. DURIG, R. LAYTON, D. W. SINK and B. R. MITCHELL: *Spectrochim. Acta* 21 (1965), 1367.
13. P. POYO: *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 27 (1972), 235.
14. J. R. DURIG, B. R. MITCHELL, D. W. SINK, J. N. WILLIS Jr. and A. S. WILSON: *Spectrochim. Acta*, A, 23 (1967), 1121.
15. J. R. FERRARO and N. R. WALKER: *Inorg. Chem.*, 4 (1965), 1382.
16. Own observations.
17. G. CALVIN and G. E. COATES: *J. Chem. Soc.* (1960), 2008.
18. A. VOGEL: in Kapelus (Ed.) *Química Analítica Cuantitativa*, Vol. I (1960), 621.
19. D. C. WHITE: *Microchim. Acta* (1961), 499.
20. E. NIELDS, R. STEPHENS and J. C. TATLOW: *J. Chem. Soc.* (1959), 166.
21. A. D. WESTLAND: *J. Chem. Soc.* (1965), 3060.
22. K. ZUZUKI and H. YAMAMOTO: *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973), 385.

PENTAFLUOROFENIL COMPLEJOS NEUTROS Y CATIONICOS DE Pt (II)

P O R

R. USÓN, J. FORNIÉS, P. ESPINET y M. P. GARCÍA

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The preparation of $I(C_6F_5)Pt(AsPh_3)_2$ and its transformation into $O_3ClO(C_6F_5)Pt(AsPh_3)_2$ is described. Reactions of the latter lead either to neutral complexes of the $X(C_6F_5)PtL_2$ type or to cationic complexes of the $[L(C_6F_5)Pt(AsPh_3)_2]ClO_4$, $[(C_6F_5)PtAsPh_3L_2]ClO_4$, and $[(C_6F_5)PtL_3]ClO_4$ type. The discussion of their structure is based on their conductivities and IR spectra.

Introducción

La preparación de complejos organometálicos de elementos de transición, derivados del radical pentafluorofenilo ($-C_6F_5$) viene siendo objeto de estudio en los últimos años, debido a la marcada estabilidad que confiere el radical perfluorado en comparación con sus homólogos no perfluorados^{1, 2, 3} y que ha sido confirmado por difracción de rayos X, ya que la distancia M-C es menor en perfluoroalquilderivados que en los alquilderivados análogos^{4, 5, 6}.

La síntesis de *cis*-(C_6F_5)₂Pt($AsPh_3$)₂ y *trans*-(C_6F_5)₂Pt($AsPh_3$)₂⁷ y el estudio de su reacción con I_2 conduce a la preparación de $I(C_6F_5)Pt(AsPh_3)_2$; por reacciones de sustitución del I en el complejo anterior se han obtenido nuevos pentafluorofenil derivados neutros y catiónicos de platino (II) que se describen a continuación.

Resultados y discusión

a) Preparación de los complejos

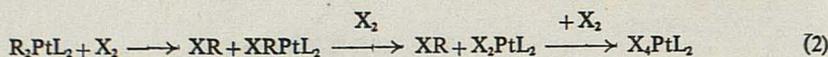
1. Reactividad del *cis*-(C_6F_5)₂Pt($AsPh_3$)₂ con I_2 . Preparación del $I(C_6F_5)Pt(AsPh_3)_2$

El comportamiento de los derivados organometálicos de platino (II), de estequiometría R_2PtL_2 frente a los halógenos puede ser encuadrado en uno o varios de los tres esquemas siguientes:

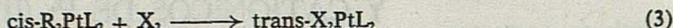
a) Adición oxidativa del halógeno con formación del derivado organometálico de platino (IV).



b) Ruptura de enlaces Pt-C

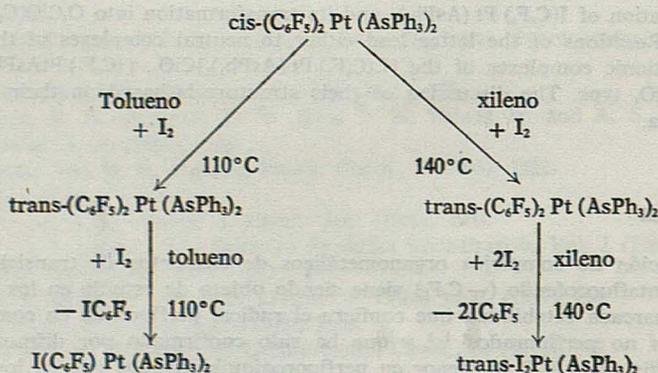


c) Isomerización y ruptura de enlaces Pt-C



Ensayos realizados por nosotros con anterioridad^{7, 8} han puesto de manifiesto que el I_2 no es capaz de producir la oxidación de este tipo de derivados sin ruptura de los enlaces Pt-C, de modo que los productos obtenidos son I_4PtL_2 o I_2PtL_2 cuando el derivado de platino (IV) no es estable. La actuación del I_2 como catalizador de isomerizaciones, fenómeno relativamente frecuente en complejos de platino (II) ha sido también comprobada en los correspondientes bis-(pentafluorofenil) derivados^{8, 9}.

En el caso de $cis-(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$, el resultado de la reacción con yodo, depende de la temperatura de reacción y del tiempo de tratamiento, de modo que aunque no se constata la presencia de complejos de platino (IV) sí se observa el proceso de isomerización y ruptura de enlaces. En el siguiente esquema se resume el comportamiento del complejo frente a I_2



De acuerdo con las experiencias realizadas, a la temperatura de reflujo del tolueno, no se produce más que la ruptura de un enlace Pt-C₆F₅ aun cuando se emplea I_2 en exceso, sin embargo, cuando se usan temperaturas más elevadas, la ruptura de un enlace Pt-C₆F₅ va seguida de la ruptura de un segundo enlace, incluso a costa de que quede $(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$ sin reaccionar.

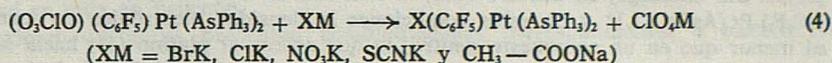
Este ha sido por lo tanto, el método utilizado para la preparación de $I(C_6F_5)Pt(AsPh_3)_2$, lo que evita el problema, que plantea el uso del derivado organolitado u organomagnésiano, de formación de mezclas del derivado mono y di sustituido y que hemos estudiado con detalle para complejos de paladio (II)¹⁰.

 2. Preparación del $(O_3ClO)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$

La reacción de $I(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$ con $AgClO_4$, en cloroformo anhidro y ausencia de luz conduce a la precipitación de AgI y a la formación del perclorato complejo covalente. La gran insolubilidad del AgI permite trabajar en condiciones muy suaves y con tiempos de reacción muy cortos.

3. Preparación de $X(C_6F_5)_2 Pt (AsPh_3)_2$

La preparación de los complejos de esta estequiometría se ha llevado a cabo haciendo uso de la escasa capacidad coordinativa del grupo perclorato, de modo que por reacción del perclorato complejo covalente con sales inorgánicas del tipo XM, en acetona, se obtienen los complejos de estequiometría $X(C_6F_5)_2 Pt (AsPh_3)_2$ de acuerdo con el proceso (4).

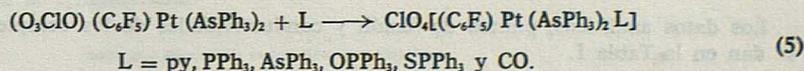


Se trabajó a temperatura de reflujo, excepto en el caso del acetato complejo que se obtiene a temperatura ambiente para evitar su descomposición, durante períodos de tiempo de 5 a 12 horas de modo que la reacción sea completa.

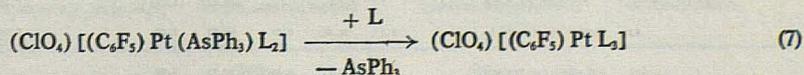
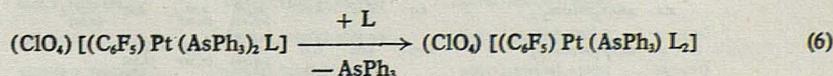
Para evitar la presencia de ClO_4M , algo soluble en acetona y el exceso de sal XM, una vez acabada la reacción se evaporó la disolución a sequedad y el residuo sólido fue extraído con benceno.

4. Preparación de los complejos catiónicos

El tratamiento del perclorato complejo covalente con ligandos neutros lleva a la preparación de los correspondientes complejos catiónicos, de acuerdo con la reacción (5).



Sin embargo cuando el ligando L se adiciona en exceso sobre el teóricamente requerido, no sólo se produce la sustitución del grupo perclorato, que es el proceso inicial, sino que una vez formado éste, la presencia de L en el medio de reacción hace que se establezca una competencia entre L y AsPh₃ pudiendo dar lugar a sucesivas sustituciones esquematizadas por las ecuaciones (6) y (7).



El punto final de la reacción depende no solamente de la naturaleza del ligando L cuya influencia es fundamental, sino también de las características del entorno del ión metálico que conforman más suavemente el comportamiento de éste en cuanto a su capacidad de enlace con cada tipo de ligando.

Con ligandos L = CO, SPPPh₃ y OPPh₃ el producto final aun en presencia de exceso de ligando L es el complejo de estequiometría $(ClO_4) [(C_6F_5)_2 Pt (AsPh_3)_2 L]$.

Cuando L = PPh₃ y se usa en exceso, se produce la sustitución total de la AsPh₃ y formación del $(ClO_4) [(C_6F_5)_2 Pt (PPh_3)_3]$, mientras que el empleo de ligando L = py lleva a la obtención del $(ClO_4) [(C_6F_5)_2 Pt py_2, AsPh_3]$, sin que se consiga desplazar la molécula restante de AsPh₃.

Estos resultados pueden ser razonados haciendo uso de la clasificación de elementos de Chatt^{11, 12}. El ión platino (II) queda allí clasificado como elemento de la clase «b» y la fortaleza de los enlaces formados con los átomos donores del grupo Vb sigue la secuen-

cia $N \ll P \gg As \gg Sb$, por lo tanto resulta claro que la trifenilfosfina produzca el desplazamiento total de la $AsPh_3$.

De otro lado, no existe una comparación directa entre N y As en su tendencia a enlazarse con el platino (II), aunque hemos comprobado que ligandos N donores monodentados no son capaces de desplazar a la trifenilarsina en complejos neutros de platino (II), de lo que se puede concluir que la fortaleza debe de ser $N < As$ para este tipo de complejos. Sin embargo, en nuestro caso, la reacción ha sido llevada a cabo sobre un catión $[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2L]^+$ y en estas condiciones la densidad electrónica en torno al platino es menor que en un compuesto neutro, lo que acerca al platino (II) hacia las características de los elementos de la «clase a» y por tanto favorece el fortalecimiento del enlace Pt—N y el debilitamiento del Pt—As, es decir, la sustitución. La formación de $[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2py]^+$ produce un incremento de densidad electrónica en el platino, al cambiar un ligando fundamentalmente aceptor π por otro esencialmente donador σ . De acuerdo con esto, el enlace Pt—As será ahora más fuerte que en $[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2py]^+$, al tener el platino (II) mayor capacidad de retrodonar densidad electrónica y haber ahora sólo una molécula de $AsPh_3$ capaz de retirarla. Este efecto es, según parecen indicar los resultados, suficiente para que el enlace Pt—As sea de nuevo más fuerte que el Pt—N y no prosiga la sustitución, y contrasta con los resultados encontrados para el complejo análogo de paladio, donde el producto final obtenido es $[(C_6F_5)_2Pdpy_3]^+(13)$.

b) Conductividades y puntos de fusión

Los datos analíticos, puntos de fusión y conductividades de los complejos preparados se dan en la Tabla I.

Tabla I.— Resultados analíticos, puntos de fusión y conductividades de los complejos preparados

Complejo	P. f. (°C)	$\Lambda_m^{25} (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$		Análisis Ene. (Calc.) (%)				
		Acetona	Nitrometano	C	H	Cl	Br	N
I $[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]$	248	2,32	0,95	45,79 (45,80)	2,76 (2,74)			
II $[O_3ClO(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]$	220(d)	124,29	78,09	46,36 (46,96)	2,90 (2,81)	3,41 (3,30)		
III $Br(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	273	1,45	0,79	47,79 (47,43)	2,95 (2,86)		7,71 (7,58)	
IV $Cl(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	279	0,00	0,74	49,52 (49,94)	2,98 (2,99)	3,45 (3,56)		
V $(NO_3)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	235	0,50	15,18	47,92 (48,66)	3,07 (2,92)			1,16 (1,35)
VI $(SCN)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	218	0,31	0,31	49,33 (50,01)	3,02 (2,92)			1,14 (1,35)
VII $(CH_3COO)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	198	0,03	0,42	50,33 (51,13)	3,20 (3,22)			
VIII $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2py]$	232	129,51	78,85	48,04 (48,95)	2,97 (3,05)	3,14 (3,07)		1,42 (1,21)
IX $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2py_2]$	205	120,56	87,60	44,42 (44,10)	2,86 (2,72)			2,82 (3,02)
X $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2(PPh_3)]$	254	124,41	74,48	54,21 (53,93)	3,54 (3,39)	2,63 (2,65)		
XI $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(PPh_3)_3]$	220	137,96	87,35	57,56 (57,72)	3,62 (3,63)	2,84 (2,84)		
XII $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]$	242	125,73	77,28	52,36 (52,32)	3,71 (3,29)	2,68 (2,57)		
XIII $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2(C_2F_5)_2P]$	209	122,42	83,89	53,49 (53,29)	3,54 (3,35)	2,59 (2,62)		
XIV $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2(C_2F_5)_2P]$	198	130,01	83,96	53,48 (52,66)	3,11 (3,31)	2,50 (2,59)		
XV $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2CO]$	128	121,79	85,49	46,03 (46,86)	3,17 (2,74)	3,15 (3,21)		

Todos los productos son sólidos blancos estables al aire a temperatura ambiente. Funden sin descomposición, excepto el perclorato complejo covalente, a temperaturas elevadas, lo que da idea de su estabilidad.

Los complejos neutros resultan ser no conductores en acetona y nitrometano, con excepción de $(O_3ClO)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$, donde el disolvente es capaz de forzar el desplazamiento y producir el correspondiente complejo catiónico $(ClO_4)[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2S]$, que presenta por tanto la conductividad correspondiente a un electrolito 1:1; sin embargo, su conductividad es nula en benceno.

Los complejos catiónicos presentan conductividades correspondientes a electrolitos 1:1⁽¹⁴⁾.

c) Espectros I. R.

Todos los complejos muestran las absorciones características del grupo C_6F_5 ⁽¹⁵⁾. La asignación completa de las absorciones debidas a la trifenilarsina, así como al resto de los ligandos neutros se hace imposible, debido a su superposición en muchas zonas del espectro.

En la Tabla II se recogen algunas de las absorciones de los diferentes ligandos que aparecen en zonas limpias y suficientemente nítidas para su identificación.

Las absorciones debidas a las vibraciones Pt—Br y Pt—I no son visibles por aparecer por debajo de 250 cm^{-1} ⁽¹⁶⁾ mientras que las absorciones Pt—Cl aparecen enmascaradas por las de la trifenilarsina.

Tabla II.— Absorciones de los diferentes ligandos.

Complejo	$AsPh_3$	C_6F_5	λ
I $I(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	1080(s), 1000(s), 690(vs)	1500(vs), 951(vs), 802(s)	
II $(O_3ClO)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	1080(s), 1000(s), 690(vs)	1500(vs), 948(vs), 803(s)	1160(s), 1015(s), 850(s)
III $Br(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	1078(s), 1025(s), 690(vs)	1500(vs), 951(vs), 800(s)	
IV $Cl(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	1080(s), 1020(s), 690(vs)	1502(vs), 952(vs), 799(s)	
V $(NO_3)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	1080(s), 1020(s), 690(vs)	1500(vs), 951(vs), 802(s)	1270(vs)
VI $(SCN)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	1075(s), 1020(s), 685(vs)	1500(vs), 950(vs), 800(s)	2080(vs)
VII $(CH_3COO)(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2$	1080(s), 1025(s), 685(vs)	1500(vs), 952(vs), 800(s)	1630(vs), 1320(vs)
	$AsPh_3$	C_6F_5	λ
VIII $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2PY$	1020(s), 690(vs)	1500(vs), 958(vs), 799(vs)	1610(s), 760(s) ²⁸
IX $(ClO_4)[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2PY_2$	1020(s), 690(vs)	1500(vs), 950(vs), 799(vs)	1610(s), 760(s)
X $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2PPh_3$	1025(m)	1502(vs), 955(vs), 790(vs)	530(vs), 508(s)
XI $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2PPh_3$		1500(vs), 955(vs), 790(vs)	690(vs), 520(vs), 505(s)
XII $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2OPPh_3$	1025(m), 1000(s), 840(s), 680(vs)	1503(vs), 950(vs), 790(vs)	
XIII $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2OPPh_3$	1025(m), 955(s), 690(vs)	1500(vs), 955(vs), 810(s)	1150(vs), 530(vs) ^{22, 23}
XIV $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2SPPPh_3$	1000(s), 840(m), 680(vs)	1500(vs), 950(vs), 799(s)	590(vs), 520(s), 495(s) ²⁴
XV $ClO_4[(C_6F_5)_2Pt(AsPh_3)_2]_2CCl$	1020(m), 750(s), 685(s)	1500(vs), 953(vs), 802(s)	2100(vs), 500(m)

El nitrato complejo (V) muestra una banda en 1270 (vs) cm^{-1} , asignable a la vibración $\nu_{\text{sim}} \text{NO}_2$ (17); para el sulfocianocomplejo (VI), la frecuencia de stretching $\nu(\text{CN})$ del grupo SCN que aparece en 2080 (vs) cm^{-1} , sugiere coordinación Pt—N^(18, 19, 20).

Las bandas de absorción del perclorato complejo (II) son las características del grupo monodentado O_3ClO (C_{3v}). Todos los complejos catiónicos VIII al XV muestran una banda ancha ~ 1100 (vs) cm^{-1} y un pico de absorción en ~ 615 (s) cm^{-1} , debidas al grupo ClO_4^- (Td)⁽²²⁾.

Las absorciones características de los ligandos neutros L' introducidos en los complejos catiónicos se resumen en la Tabla II; cuando L' = OPPh₃ y SPPPh₃ las absorciones debidas a las frecuencias de stretching $\nu(\text{P—O})$ y $\nu(\text{P—S})$ aparecen aproximadamente 50 cm^{-1} por debajo del valor que presentan en el ligando libre^(22, 23, 24, 25).

Para L' = CO, la vibración de stretching $\nu(\text{CO})$ aparece a 2100 cm^{-1} ; la absorción a 500 cm^{-1} se asigna tentativamente a la vibración de deformación δ (Pt—CO) fuera del plano.

Las modificaciones que sufre la absorción asociada al grupo C_6F_5 que se presenta aproximadamente a 800 cm^{-1} parece sugerir que este grupo se encuentre en posición trans- al ligando L' [L' = Cl, Br, SCN, CH_3COO , I, NO_3 , O_3ClO , PPh₃, AsPh₃, py, SPPPh₃, CO, OPPh₃] ya que, como sabemos esta absorción resulta muy sensible a las variaciones de densidad electrónica en torno al átomo metálico⁽²⁶⁾ y que el efecto de los ligandos en posición cis- es prácticamente nulo⁽²⁷⁾.

Experimental

Los análisis de C, H y N se llevaron a cabo en un microanalizador Perkin-Elmer 240; los análisis de Cl y Br fueron realizados por el método de White⁽²⁹⁾, añadiendo unos miligramos de sacarosa a la muestra para facilitar la combustión.

Las conductividades se midieron en soluciones aproximadamente 5×10^{-4} M con un conductímetro Philips 9501/01. Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Reichert (Austria). Los espectros I.R. se han obtenido con un espectrofotómetro Beckman I.R. 20A que cubre el rango de 4000-250 cm^{-1} .

Preparación de $\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2$ (I)

Se disuelve 1.00 grs. (0.876 mmol) de $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2$ en 100 mls. de tolueno y se añaden 0,52 grs. de I_2 , manteniendo la mezcla a reflujo durante 16 horas. Al cabo de este tiempo, la disolución se evapora a sequedad y el residuo se extrae con acetona a reflujo. Por evaporación parcial de la acetona y enfriamiento cristaliza un sólido blanco (I) que se recrystaliza de benceno-éter y se lava varias veces con éter dietílico. Rendimiento, 0,75 grs., 80 %.

Cuando la mezcla de reacción en tolueno se mantiene a reflujo durante 10 horas se obtienen $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2$ e $\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2$, mientras que cuando la reacción se lleva a cabo en xileno a temperatura de reflujo durante 13 horas se obtiene $\text{I}_2\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2$.

$(\text{O}_3\text{ClO})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2$ (II)

0,550 grs. (0.50 mmol) de (I) se disuelven en 50 mls. de cloroformo anhidro y se añaden 0,208 grs. (1.0 mmol) de ClO_4Ag . Se mantiene agitando durante dos horas en ausencia de luz y humedad y al cabo de este tiempo se filtra la disolución y por adición de benceno se obtiene (II). (Rendimiento, 0,38 grs., 72 %).

Complejos neutros (III-VII)

Los complejos neutros (III al VII) se preparan por adición de un ligero exceso de sal XM a una disolución en acetona del complejo II. Después de varias horas a reflujo, excepto en el caso del acetato complejo (VII) que se mantiene a temperatura ambiente, se evapora a sequedad y el residuo se extrae con benceno, del que se cristalizan los compuestos neutros. Finalmente se recrystalizan de diclorometano-etanol. Los rendimientos oscilan entre 80-90 %.

Complejos catiónicos

Se obtienen por adición del ligando L' a disoluciones en diclorometano del complejo (II), en cantidades estequiométricas, excepto para los complejos (IX y XI), que se añade en gran exceso. Los complejos cristalizan de la disolución por adición de benceno, con rendimientos ~ 80 %.

Los complejos neutros son solubles en cloroformo, benceno, acetona y nitrometano e insolubles en etanol, hexano y agua. Los complejos catiónicos son solubles en acetona, cloroformo y nitrometano e insolubles en benceno y agua.

BIBLIOGRAFIA

1. F. G. A. STONE: *Endeavour*, 25 (1966), 33.
2. M. I. BRUCE, F. G. A. STONE: *Fluorocarbon complexes of transition metals*. Preparative Inorganic Reactions. Interscience, 4 (1968), 177.
3. R. S. NYHOLM: *Quart. Rev.* 24 (1970), 1.
4. F. A. COTTON, J. A. McCLEVERTY: *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965), 490.
5. R. B. KING, M. B. BISNETTE: *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964), 34.
6. J. B. WILFORD, F. G. A. STONE: *Inorg. Chem.*, 4 (1965), 389.
7. R. USÓN, J. FORNIÉS, P. ESPINET: *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976), 353.
8. R. USÓN, P. ROYO, J. GIMENO: *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*, 28 (1974), 355.
9. D. T. ROSEVEAR, F. G. A. STONE: *J. Chem. Soc.* (1965), 5275.
10. R. USÓN, J. FORNIÉS, F. MARTÍNEZ, S. GONZALO, R. NAVARRO: *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*. En prensa.
11. J. CHATT: *J. Chem. Soc.* (1951), 652.
12. S. AHLAND, J. CHATT, N. R. DAVIES: *Quart. Rev.*, 12 (1958), 265.
13. R. USÓN, J. FORNIÉS, S. GONZALO: *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976), 253.
14. V. J. GEARY: *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1971), 81
15. D. A. LONG, D. STEELE: *Spectrochim. Acta*, 19 (1963), 1955.
16. T. BOSCHI, G. DEGANELLO, G. CARTURAN: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969), 2423.
17. B. M. GATHEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE, R. S. NYHOLM: *J. Chem. Soc.* (1957), 4222; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1958), 75.
18. A. SABATINI, I. BERTINI: *Inorg. Chem.*, 4 (1965), 1665.
19. J. L. BURMEISTER, F. BASOLO: *Inorg. Chem.* 3 (1964), 1587.
20. A. H. NORBURY: *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* 17 (1975), 231.
21. B. J. HATHAWAY, A. E. UNDERHILL: *J. Chem. Soc.* (1961), 3091.
22. F. A. COTTON, R. D. BARNES, E. BANNISTER: *J. Chem. Soc.* (1960), 2199.
23. F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME: *J. Chem. Soc.* (1961), 2298; *ibid* (1960), 5267).
24. J. A. W. DALZIEL, A. F. LE, C. HOLDING and B. E. WATTS: *J. Chem. Soc. (A)* (1967), 358.
25. M. G. KING, G. P. McQUILLAN: *J. Chem. Soc. (A)*, (1967), 898.
26. P. ESPINET: Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 1975.
27. F. R. HARTLEY: *The Chemistry of platinum and palladium*, Edit. Applied Science, London (1973), pp. 242 y ss. y 299 y ss.
28. J. R. DURING, B. R. MITCHELL, D. W. SINK, J. N. WILLIS, Jr., A. S. WILSON: *Spectrochim. Acta* 23A (1967), 1121.
29. D. C. WHITE: *Microchim. Acta* 449 (1961).

CAPACIDAD COORDINADORA DE LA TETRAMETILETENODIAMINA CON Ni EN RELACION CON LA DE OTRAS ETILENODIAMINAS C-SUSTITUIDAS*

P O R

F. GÓMEZ-BELTRÁN y A. LARENA

Cátedra de Química Inorgánica Estructural
Facultad de Ciencias, Zaragoza (España)

Abstract

A critical review of the different Ni(II) bis (ethylenediamine C-substituted) complexes known at present and of the different arguments used to explain the C-substituent influence on the coordination tendency of the ethylenediamine with nickel is done. Bis-complexes of tetramethylethylenediamine with Ni(II) and anions ClO_4^- , Cl^- , $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, $\text{ClH}_2\text{-COO}^-$, $\text{Cl}_2\text{CH-COO}^-$, $\text{Cl}_3\text{C-COO}^-$ and $\text{F}_3\text{C-COO}^-$, have been prepared and characterized. The axial vacancy in the $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ ion is quantitatively evaluated and the non existence of steric hindrance in tetramethylethylenediamine to form octahedral complexes with Ni(II) for different axial ligands is proved. The stabilities of different Ni(II) bis (ethylenediamine) C-substituted complexes is verified and discussed.

Introducción

Se han publicado hasta la fecha un cierto número de trabajos de investigación en los que se estudian las propiedades de los complejos que forma el Ni(II) con diferentes etilenodiaminas C-sustituidas¹⁻³².

El interés de estos complejos radica en la gran variedad de formas estructurales que pueden aparecer sin más que modificar la C-sustitución de la etilenodiamina o la naturaleza de los ligandos aniónicos que, junto con la amina, forman el compuesto en cada caso. Tales cambios estructurales van acompañados a veces de modificaciones drásticas en las propiedades ópticas (color, espectros electrónicos..., etc.) y magnéticas (diamagnetismo, paramagnetismo..., etc.) por lo que, no es extraño, que se hayan llevado a cabo intentos de relacionar estos cambios con el grado de C-sustitución toda vez que, estos compuestos, parecen ser buenos materiales para poner de manifiesto la «influencia que en las propiedades donoras de los grupos ligantes» (etilenodiamina) ejercer el «resto de la molécula» del agente complejante (sustituyentes en los carbonos).

El número de artículos dedicados a este tema es ya lo bastante grande para que el cotejo y relación de los datos experimentales que presentan permita aportar indicios sobre las características de las influencias buscadas, así como suministrar bases para sustentar interpretaciones sobre los mecanismos productores de dichas influencias.

Las etilenodiaminas C-sustituidas para las que se han preparado complejos de Ni(II) son las que aparecen en la tabla I, ordenadas en orden creciente de C-sustitución. Para todas ellas hemos recogido y analizado en especial los datos existentes en la bibliografía.

* Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de A. Larena.

fía sobre los complejos que forman con Ni^{2+} los aniones nitrato, perclorato y halogenuros, así como la serie de los aniones acetato, monoclora, dicloro y tricloracetato y los ligandos neutros agua y piridina. Hemos elegido estos aniones pues, son los que principalmente se han empleado en el estudio de la coordinación de las etilendiaminas con níquel aunque también, en ocasiones, algunos autores han preparado complejos para algunas de ellas con aniones tales como sulfato¹, tetrafenilborato y selenocianato^{17, 18}. Hemos considerado sólo los complejos formados con los ligandos indicados pues pensamos que son representativos de todas las posibilidades coordinativas del anión o ligando neutro y pueden poner de manifiesto la diferente capacidad coordinadora de cada etilendiamina con níquel.

TABLA I. — Serie de etilendiaminas C-sustituidas

etilendiamina (en)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$
propilendiamina (pn)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$
feniletilendiamina (fenen)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$
butilendiamina (bn)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-NH}_2 \end{array}$
ciclohexanodiamina (chxn)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH-NH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH-NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$
stilbenodiamina (stien)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-NH}_2 \end{array}$
isobutilendiamina (ibn)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{-CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$
dietiletiletildiamina (dietyl-en)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{-CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$
metilpropiletildiamina (metilpropil-en)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$
trimiletiletildiamina (trimeen)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{-C-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-NH}_2 \end{array}$
tetramiletildiamina (tetrameen)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{-C-NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{-C-NH}_2 \end{array}$
trimiletiletildiamina (etiltrimeen)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{-C-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
dietildimetiletildiamina (dielildimeen)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Al cotejar los datos recogidos se observa que a medida que aumenta el grado de C-sustitución de la etilenodiamina aumenta la tendencia a la formación de iones complejos tetracoordinados, diamagnéticos y amarillos mientras que al disminuir el número de C-sustituyentes es mayor la tendencia a la formación de complejos hexacoordinados, paramagnéticos y azules.

Así, para las primeras etilenodiaminas de la serie de la tabla I se llega a la formación exclusiva de complejos hexacoordinados como formas estables, y sólo con ligandos aniónicos de pequeña capacidad enlazante, perclorato por ej., se llega a la formación de un complejo tetracoordinado inestable. Al ir aumentando el grado de C-sustitución (*fenen* p. ej.) se obtienen formas tetracoordinadas estables con los aniones de pequeña capacidad enlazante, y formas hexacoordinadas con los de mayor capacidad enlazante. Para etilenodiaminas intermedias de la serie se puede llegar con los aniones acetato, monocluro, dicloro y tricloroacetato, serie de aniones en los que disminuye el carácter donador al ir del acetato al tricloroacetato, a ambas formas, tetra y hexacoordinadas, siendo más o menos estables unas u otras según el anión y la etilenodiamina utilizadas; inclusive, en ocasiones, se llega a un complejo formado conjuntamente por moléculas tetra y hexacoordinadas. De acuerdo con lo anterior, para las últimas etilenodiaminas de la serie, las que tienen mayor grado de C-sustitución, sería de esperar la formación exclusiva de complejos tetracoordinados y planocuadrados como formas estables.

Como consecuencia de todas estas observaciones, pensamos que la causa determinante de la conducta físico-química de los complejos en estudio debe de ser la propia etilenodiamina presente en cada caso. No obstante, parece que también interviene en este comportamiento, aunque en segundo lugar, el anión que actúa como ligando, en función de su fuerza ácida y consiguiente capacidad ligante. Finalmente, otro posible factor a tener en cuenta en estos comportamientos es el del disolvente cuando los complejos están en disolución pues, así por ej., con una misma etilenodiamina y anión puede llegarse a la formación de iones complejos tetracoordinados en disolución acuosa y hexacoordinados en disolución piridínica.

Los diversos autores que han estudiado estos complejos han dado una serie de razones tendentes a explicar los comportamientos coordinativos observados. Así se ha intentado llegar a un acuerdo entre los valores de algunas magnitudes físicas de los ligandos y las propiedades físico-químicas de los complejos formados, relacionando, por ejemplo los valores de las constantes de disociación básica de las diaminas³¹⁻³⁴ o los de las constantes de formación de los complejos^{3, 35-38} con el grado y simetría de la coordinación presente en cada caso, pero los valores de estas magnitudes no difieren entre sí lo bastante para ser un indicador claro del fenómeno. Se han intentado relacionar también los valores de ciertos parámetros del campo cristalino, μ , Δ , Dq , para diferentes complejos^{26, 29} y el tipo de complejo obtenido pero sin llegar a dilucidar claramente cuál es la causa determinante de los comportamientos observados. Se deberán pues considerar otros factores que pueden intervenir en la determinación de la capacidad coordinadora de cada etilenodiamina C-sustituida con níquel.

Dentro del contexto anterior, algunos autores consideran que es el efecto inductivo producido por los sustituyentes sobre los nitrógenos amínicos el que determinaría la diferente capacidad coordinadora^{26, 39} de cada etilenodiamina, mientras que otros consideran que ella es consecuencia de la existencia de un impedimento estérico que crece con la C-sustitución y que imposibilitaría materialmente la entrada de los ligandos axiales^{3, 30, 31}. Concretamente, para el caso de la tetrametiletlenodiamina se considera que esta sería la causa de la no existencia de complejos hexacoordinados y de tris-complejos de níquel.

Las etilenodiaminas más fuertemente C-sustituidas son las que menos han sido estudiadas hasta ahora en su coordinación con el ión níquel (II). Concretamente, para la tetrametiletlenodiamina, primera etilenodiamina totalmente C-sustituida de la serie sólo hemos hallado referencias en la bibliografía respecto a sus complejos de níquel con los aniones nitrato, cloruro y ioduro. Para ellos, los autores indican únicamente que son de

color amarillo y presentan el espectro de absorción en la zona de 560-360 m_{μ} del nitrato complejo³. Sin embargo se han hecho muchas especulaciones que no están apoyadas en ningún hecho demostrado.

Por todo ello, pensamos que el estudio de la capacidad coordinadora de la tetrametilendiamina (*tetrameen*) con níquel utilizando un espectro de ligandos más amplio en cuanto a sus capacidades donoras se refiere, puede aportarnos un número mayor de datos en orden a dilucidar las cuestiones antes enunciadas y en cuanto a poder situar a esta etilendiamina en la posición que le corresponde dentro de la serie de etilendiaminas.

Resultados - Discusión

Se prepararon los complejos de *tetrameen* con níquel (II) y los siguientes aniones: perclorato, cloruro, acetato, monocluro, dicloro, tricloro y trifluoroacetato en presencia de agua y también de piridina en algún caso particular (cloruro).

Los complejos obtenidos, una vez cristalizados, eran anhidros salvo los preparados con acetato, monocluroacetato y cloruro, que cristalizaron con seis, dos y dos moléculas de agua respectivamente. Estas moléculas de agua entran a formar parte del complejo como agua de cristalización como se pone de manifiesto en sus espectros infrarrojos, en los que aparecen las bandas de absorción correspondientes a la vibración de tensión del H_2O a la frecuencia de 3450 cm^{-1} es decir, en la posición que corresponde al agua no ligada. De los complejos cristalizados como hidratados se llegó, mediante un proceso de deshidratación, a obtener los correspondientes complejos anhidros, excepto en el caso del acetato complejo, para el que no se consiguió la deshidratación total (se llegó únicamente al complejo monohidratado).

Todos los complejos preparados, tanto anhidros como hidratados, son de color amarillo. Los resultados de sus análisis de N, C, e H y las medidas de conductividad realizadas sobre ellos nos indican que, todos, son bis-complejos de la amina y que se trata de electrolitos 2:1. Asimismo, las medidas magnéticas prueban que todos ellos son diamagnéticos.

El color amarillo y el momento magnético de todos estos compuestos responden a lo que se podría esperar de una estructura molecular con el níquel (II) rodeado por un campo planocuadrado de simetría D_{4h} . Se realizaron los espectros de absorción en la zona visible-ultravioleta por reflectancia difusa de los complejos $Ni(tetrameen)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ y $Ni(tetrameen)_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$, en los que aparece una banda de absorción a 23.150 cm^{-1} . Ello está de acuerdo con las predicciones de la teoría del campo cristalino para esta situación. Esta estructura planocuadrada se conserva en disolución acuosa y piridínica, independientemente del anión que forma el complejo.

Para los complejos $Ni(tetrameen)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ y $Ni(tetrameen)_2(ClO_4)_2$ se realizó el espectro visible-ultravioleta por transmisión de sus disoluciones acuosas, espectro que presenta una banda de absorción en, exactamente 23.150 cm^{-1} con un coeficiente de extinción de 68,7, lo que revela su carácter de transición d-d.

La respuesta espectral de las disoluciones en piridina de estos complejos es débil (se realizaron los espectros para los complejos $Ni(tetrameen)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ y $Ni(tetrameen)_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$) ya que la solubilidad que presentan en este disolvente es pequeña, dando disoluciones muy diluidas de coloración amarilla muy tenue. Sin embargo, en los espectros realizados apareció una banda débil a la misma frecuencia que en los espectros anteriores en disolución acuosa.

Los colores del resto de los sólidos preparados, así como los de sus disoluciones acuosas y piridínicas, fueron en todos los casos iguales a los de aquellos para los que se llevaron a cabo los espectros antes citados, por lo que se consideró ocioso recoger sus espectros visible-ultravioletas, ya que no iban a suministrar informaciones diferentes a las reseñadas.

Jorgensen²² hace referencia a una comunicación privada de F. Basolo en la que este último dice haber aislado de una disolución amoniacal de $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2\text{Cl}_2$ un sólido azul, no identificado, pero que supone pudiera ser un complejo de fórmula $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Ahora bien, el mismo Jorgensen, estudia la espectroscopia visible-ultravioleta de la disolución azul del $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2\text{Cl}_2$ en hidróxido amónico, indicando que presenta las bandas de absorción correspondientes al ión hexamino níquel (II).

Nosotros, a fin de comprobar estos últimos resultados, realizamos el espectro, por transmisión, del complejo $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2(\text{CH}_3-\text{COO})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en disolución de hidróxido amónico a diferentes concentraciones en amoníaco. En pequeña proporción de amoníaco, la disolución toma una coloración verde-amarillenta, presentando su espectro por transmisión la banda correspondiente al ión complejo tetracoordinado $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ y con menor intensidad las bandas correspondientes al ión complejo hexacoordinado $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Al ir aumentando la proporción en amoníaco, la disolución va tomando coloración azul, y presenta con mayor intensidad las bandas correspondientes al ión hexamino níquel (II), y, con menor, las correspondientes al ión tetracoordinado planocuadrado de níquel y *tetrameen*. Finalmente, a porcentajes en amoníaco superiores al 5.5 al color de la disolución fue azul intenso, presentando únicamente las bandas correspondientes al ión hexamino níquel (II). Es decir las moléculas de amoníaco no producen perturbación axial sobre el ión $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$, sino que desplazan al *tetrameen* de dicho ión complejo formando el $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Como comprobación de la planocuatridad de los complejos preparados con *tetrameen* y níquel (II) se llevó a cabo por difracción de rayos X la resolución de la estructura cristalina del complejo $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁰ cuyos resultados demostraron que se trataba de un complejo iónico formado por iones cloruro y el catión complejo planocuadrado $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$.

Así pues, puede afirmarse que el Ni^{2+} y el *tetrameen*, en la proporción 1:2 forman el ión complejo $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ aún en presencia de agua, piridina, NH_4OH diluido (< 3 %), Cl^- , ClO_4^- , CH_3-COO^- , $\text{ClCH}_2-\text{COO}^-$, $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COO}^-$ y $\text{F}_3\text{C}-\text{COO}^-$, espectro de ligandos lo suficientemente amplio desde el punto de vista de sus capacidades donoras, para poner de manifiesto la fuerte tendencia del *tetrameen* a formar complejos planocuatridos.

A la vista de este comportamiento, y no disponiendo por el momento de más datos sobre complejos de níquel y etilenodiaminas con grados de C-sustitución comparables al del *tetrameen*, que el hecho de que el compuesto $\text{Ni}(\text{dietil dimeen})_2\text{Cl}_2$ es de color amarillo⁴¹, podemos considerar que dentro de la serie de etilenodiaminas de la tabla I el *tetrameen* representa el caso de una «tendencia máxima» a la exclusiva formación de complejos tetracoordinados y planocuatridos.

Hay dos posibles razones capaces de explicar los resultados obtenidos.

1. La existencia de impedimentos estéricos para la entrada de dos nuevos ligandos.
2. La capacidad coordinativa del *tetrameen* que, al ser mayor que cualquier otra de las etilenodiaminas con menor C-sustitución, determina que sean suficientes dos moléculas de *tetrameen* para compensar la carga nuclear efectiva del Ni^{2+} , produciendo así iones complejos de fórmula $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$.

Como se puede deducir inmediatamente, la primera de las razones enunciadas es excluyente de la segunda por lo que merece la pena considerarla en primer lugar.

Como ya hemos indicado en la introducción, algunos autores, a pesar de los pocos datos conocidos en el pasado, avanzaron la teoría de que existe un impedimento estérico en las etilenodiaminas más altamente C-sustituídas que impide que sean ocupadas en sus bis-complejos las quinta y sexta posiciones de coordinación^{3, 30, 31}. Tal impedimento pudiera ser posible pero lo cierto es que maquetas a escala, construidas con modelos atómicos Courtland⁴¹, del ión complejo $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ no parece que ponga de manifiesto la absoluta existencia de tal impedimento tanto en el caso de un cis-complejo

(figura 1 a), como en el de un trans-complejo (figura 1 b). Ahora bien, como este argumento no es una prueba cuantitativa, lo hemos reforzado mediante las conclusiones deducidas del manejo matemático de los datos que disponemos sobre la estructura cristalina del compuesto $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{40}$.

Según estos datos, el cloruro de bis-tetrametiletenodiamina níquel (II) dihidratado es un compuesto iónico en el que el ión $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ posee una configuración planocuadrada.

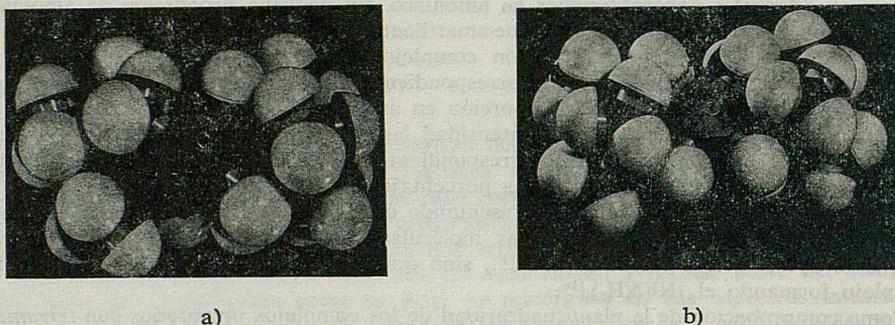


FIG. 1. — Maquetas del ión complejo:
a) $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$, b) $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$,
construidos con modelos atómicos Courtlan.

En la figura 2, se dan las posiciones atómicas, para toda la molécula, presentadas en proyección sobre el plano $Z = 0$, correspondiente al definido por los nitrógenos amínicos y el níquel. Los números entre paréntesis son las distancias de los átomos a dicho plano.

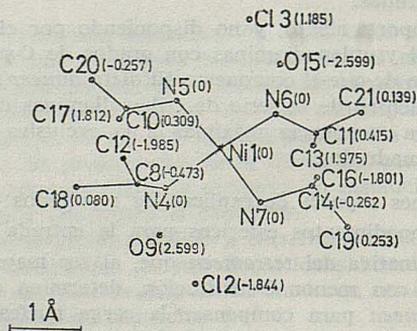


FIG. 2. — Posiciones atómicas, en proyección sobre el plano $Z = 0$, para la molécula del complejo $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Para la formación, a partir de este catión plano, de un complejo octaédrico sería preciso colocar en posiciones perpendiculares al mismo dos nuevos ligandos, cosa que sería o no posible dependiendo del hueco existente sobre y debajo del níquel central. Es decir, la comprobación de si es o no posible la formación de un complejo octaédrico de Ni^{2+} tetrameen y otro u otros ligandos depende del hueco que existe en la normal

al Ni^{2+} relativa al plano definido por este ión y los nitrógenos amínicos («hueco axial»). Conociendo a diferentes alturas con respecto a dicho plano el hueco libre existente y conociendo la longitud de diferentes enlaces Ni-ligando axial posibles a formar parece podría deducirse si materialmente cabe o no en tal hueco alguno de estos ligandos.

A fin de llevar a cabo los cálculos pertinentes referimos las coordenadas de todos los átomos a un nuevo sistema de ejes (U, V, W) los definidos por las direcciones de los enlaces Ni-N7, Ni-N6 y la normal al plano definido por las coordenadas de estos tres átomos. Las coordenadas atómicas en el nuevo sistema así definido se calcularon mediante las correspondientes matrices de transformación, obteniéndolas con un error relativo mejor que 3×10^{-3} , salvo en el caso de las de menor valor absoluto en que este error fue sólo mejor que 3×10^{-2} .

Una vez localizados los átomos de la estructura, como es lógico faltando las posiciones de los hidrógenos, estábamos en situación de calcular las densidades «atómicas» a diferentes alturas sobre el plano base sin más que utilizar los valores más plausibles posibles de los radios «atómicos» y de los radios de «grupo» implicados en la estructura.

En principio, un complejo de coordinación como el ión $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ posee enlaces intermedios (ni covalentes ni iónicos) entre el ión central y los ligandos y dependerá mucho del grado de covalencia que tenga este enlace, el valor del radio que tengamos que asignar en nuestro caso a cada uno de los átomos que forman el complejo.

De la resolución citada de la estructura cristalina⁴⁰ deducimos que a este complejo se le puede asignar sin duda la fórmula $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por lo que al radio a asignar al cloruro debe ser el radio iónico y el radio del oxígeno el correspondiente a este átomo en una molécula de agua⁴².

Para determinar el radio que debe poseer el Ni^{2+} y los nitrógenos amínicos en este complejo hemos recopilado valores de las distancias Ni—N en una serie de complejos de bis (etilenodiamina C-sustituída) níquel (II) con simetría O_h y D_{4h} , valores que aunque no constituyen una relación exhaustiva si pueden ser representativas^{40, 43-47}. Una vez promediados resulta para la distancia Ni—N en los bis-complejos de simetría O_h , un valor de 2.08 Å, y para la existente en los bis-complejos de simetría D_{4h} un valor de 1.90 Å. Comparando estas distancias con los valores de los radios covalentes de nitrógeno y níquel⁴² encontramos que la suma de estos radios covalentes $R_{\text{Ni}} = 1.15$ Å y $R_{\text{N}} = 0.75$ Å vale 1.90 Å, valor prácticamente igual a la distancia experimental Ni—N en los complejos diamagnéticos de níquel (II). Este hecho, que revela el fuerte enlace covalente que debe de unir al Ni^{2+} con los cuatro nitrógenos del *tetrameen*, nos lleva a considerar los radios covalentes del níquel y nitrógeno como una buena representación de la situación real en el complejo.

Los hidrógenos en la molécula están formando parte de los grupos metilo, amino y agua, y su posición no viene determinada en la resolución que hemos hecho de la estructura cristalina por rayos X. Estos hidrógenos se hallan formando parte de un tetraedro en el caso de los metilos y de los grupos amina. Vamos a considerar a los grupos metilo como una esfera con centro en el punto de coordenadas del carbono metílico y de radio igual a la suma de los radios covalentes del carbono e hidrógeno ($R_{\text{CH}_3} = 1.41$ Å) y, de forma análoga vamos a considerar una esfera para los grupos amino de radio $R_{\text{NH}_2} = 1.39$ Å (suma de los radios covalentes del nitrógeno e hidrógeno). Esto nos va a permitir representar la posición de los hidrógenos metílicos y amínicos que, pueden considerarse situados dentro del espacio comprendido entre dos esferas concéntricas: una correspondiente al radio del átomo de carbono o nitrógeno y la otra correspondiente al radio del grupo metílico o amina, respectivamente. Un razonamiento análogo podría hacerse con respecto a la molécula de agua ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.37$ Å).

Calculadas y representadas las «densidades atómicas» presentes en diferentes planos a

* Se han tomado $W = 0, \pm 1, \pm 1.15, \pm 1.5, \pm 2, \pm 2.5, \pm 3$ y ± 3.25 Å pues se ha comprobado que a partir de $W = \pm 3.5$ Å ya no está presente ningún átomo de la molécula.

distancias W^* sobre y por debajo del plano formado por el níquel y los cuatro nitrógenos de la diamina hemos podido observar gráficamente los espacios vacíos existentes en la dirección normal al ión planocuatrado $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$.

Con el fin de representar en forma visual y cuantitativa el «hueco axial» en el ión complejo que nos ocupa hemos obtenido las figuras 3 y 4 en las que se representan algunos de los ligandos que pudieran unirse al ión central (oxígeno, cloro, molécula de agua y un ligando hipotético de radio 1 Å) y los «volúmenes ocupados» por los carbonos C 13, C 17, C 16, C 12 y sus respectivos grupos $-\text{CH}_3$ (representados en la figura 3 por líneas de trazos denominadas HC), carbonos que son los que, de producirlo alguien, serían los causantes del impedimento estérico buscado. De las dos, la figura 4 es la que da una mejor visión espacial del «hueco» y, en ella, se ve que hasta un ligando cloruro cabría dentro de él.

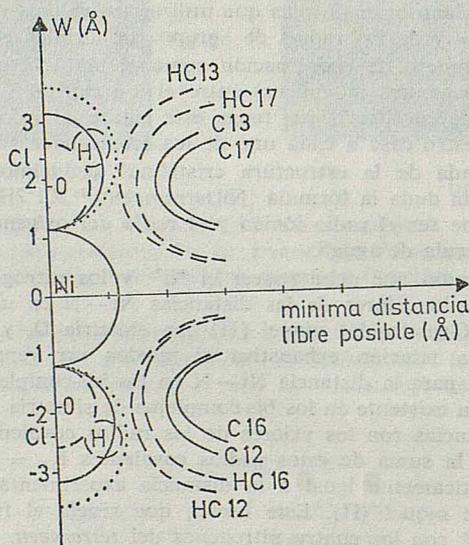


FIG. 3. — Representación del espacio vacío en la dirección axial del ión complejo $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ con algunos ligandos en coordinación axial.

Como radios del oxígeno, cloruro y agua hemos tomado los valores de $R_o = 0.73 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cl}} = 1.20 \text{ \AA}$ y $R_{\text{H}_2\text{O}} = 1.37 \text{ \AA}$ en la dirección del ángulo de $105^\circ 48'$. Las razones que nos han llevado a elegir estos valores son las siguientes:

a) Respecto al oxígeno de un carboxilato conviene decir que, en este grupo, el radio covalente del oxígeno debe de ser menor que 0.73 \AA , radio covalente del átomo en la molécula de agua. Esta diferencia se basa en el hecho de que las distancias cristalográficas $\text{C}-\text{O}$ en los grupos $-\text{COO}^-$ son del orden de 1.20 a 1.30 \AA es decir, menores que las que daría la suma $R_o + R_c = 1.50 \text{ \AA}$. Por otro lado, conviene indicar también que en el complejo $[\text{Ni}(\text{stien})_2(\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COO})_2]$, cuya estructura cristalina es conocida¹², la distancia $\text{Ni}-\text{O}$ al oxígeno del $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COO}^-$ es de 2.08 \AA , lo que supone para el oxígeno un valor un poco mayor que el del radio covalente, pues la suma de radios covalentes $N_{\text{Ni}} + R_o$, es de 1.85 \AA . Sin duda ello significa que el oxígeno está en forma de ión $-\text{O}^-$.

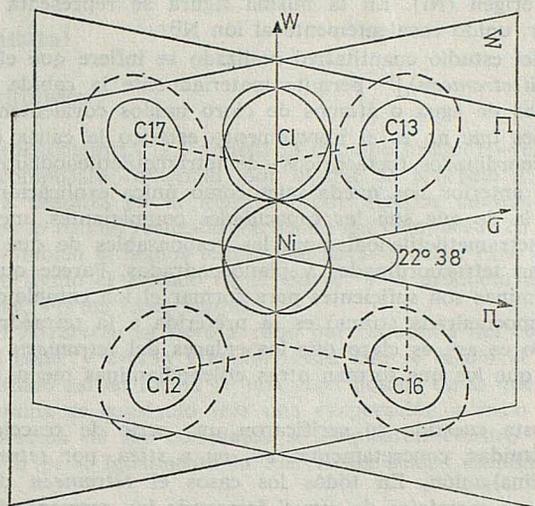


FIG. 4. — Representación espacial del hueco axial en el ión complejo $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ con un ión cloruro unido covalentemente como ligando axial.

y que también el níquel tiene un radio algo mayor que su radio covalente. De cualquier modo, aun achacando todo el exceso al oxígeno, su radio sería del orden de 0.93 \AA , valor menor que el «hueco libre» presente en la estructura del $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$. Queda sin embargo el problema de si la existencia en el $-\text{COO}^-$ del otro oxígeno, situado a unos 2.22 \AA del primero, podría impedir la colocación adecuada del carboxilo y ser por tanto la causa del impedimento estérico. Ahora bien, tal cosa no existiría con los ligandos H_2O y Cl^- .

b) Como radio del cloruro ligando hemos tomado $R_{\text{Cl}} = 1.20 \text{ \AA}$. Este valor lo hemos estimado teniendo en cuenta que para una serie de bis-complejos de $\text{Co}(\text{III})$ con etilendodiaminas y iones cloruro, en los que estos son los ligandos axiales⁴⁸⁻⁵¹, la distancia media $\text{Cl}-\text{Co}$ es del orden de 2.35 \AA . Esta distancia, menos el valor del radio covalente del níquel, nos da los 1.20 \AA utilizados como radio del cloruro en nuestra representación. Es verdad que el radio del $\text{Co}(\text{III})$ debe de ser menor que el de $\text{Ni}(\text{II})$ pero también lo es que al ser el enlace $\text{Co}(\text{III})-\text{Cl}$ posiblemente menos covalente que el $\text{Ni}(\text{II})-\text{Cl}$, en función de la menor carga nuclear efectiva del $\text{Co}(\text{III})$ frente al $\text{Ni}(\text{II})$, la contracción de los iones cloruro será menor en las uniones $\text{Co}-\text{Cl}$ que en las $\text{Ni}-\text{Cl}$, por lo que un valor de 2.35 \AA para la distancia $\text{Ni}-\text{Cl}$ no parece muy absurdo. En apoyo de esta interpretación se puede decir que la estructura del $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en la que el níquel está rodeado octaédricamente por cuatro moléculas de agua en el plano ecuador y por dos cloros en las posiciones axiales, presenta unas distancias $\text{Ni}-\text{Cl}$ de 2.38 \AA ⁵².

c) Para el agua hemos tomado como radio la suma del radio covalente del oxígeno y del diámetro del hidrógeno $R_{\text{O}} + 2R_{\text{H}} = 1.37 \text{ \AA}$ con esta magnitud aparece dibujada en la fig. 3 la molécula de H_2O .

La figura 4 representa en perspectiva la situación relativa de los átomos Ni , C12 , C13 , C16 y C17 , estos últimos con la de sus correspondientes grupos metilo, los primeros en líneas de trazo continuo y los últimos en un trazo discontinuo. Para ello, hemos tenido en cuenta que las parejas de átomos $\text{C12}-\text{C13}$ y $\text{C16}-\text{C17}$ forman cada una de ellas un plano con el eje W (planos Σ , Π), dichas parejas de átomos forman rectas (ejes σ y π)

que pasan por el origen (Ni). En la misma figura se representa un ión cloruro de $R = 1.20 \text{ \AA}$, es decir, unido covalentemente al ión Ni^{2+} .

En conclusión, del estudio cuantitativo realizado se infiere que el «hueco axial» existente en el ión $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ permite materialmente la cabida de ligandos axiales tales como moléculas de agua o átomos de cloro unidos covalentemente al ión níquel, es decir, parece pues que no es el impedimento estérico la causa de la no formación de complejos hexacoordinados (octaédricos) de tetrametiletilenodiamina con níquel (II).

A la vista de lo anterior nos queda pues como única explicación plausible para los efectos observados la de que son las capacidades complejantes, medidas en el sentido de Pauling, de la tetrametiletilenodiamina las responsables de que sus complejos con níquel divalente sean tetracoordinados y planocuadrados. Parece que cuatro nitrógenos de dos de estas diaminas son suficientes para formar el ión complejo estable encontrado y que la forma planocuadrada (trans) es la preferida a la tetraédrica también posible en principio. Si esto es así, es claro que los enlaces del *tetrameen* con el Ni(II) deben de ser más fuertes que los que forman otras etilenodiaminas menos C-sustituidas con el mismo catión.

Para dilucidar esta cuestión se verificaron una serie de reacciones de sustitución de diaminas C-sustituidas, concretamente: *en*, *pn* y *stien*, por *tetrameen* en complejos de fórmula $\text{Ni}(\text{diamina})_2\text{anión}$. En todos los casos el *tetrameen* desplazaba a dichas etilenodiaminas de sus complejos de níquel formando los correspondientes bis-complejos planocuadrados de *tetrameen* níquel (II). Es interesante observar que dicho desplazamiento se producía estando el *tetrameen* frente a las otras etilenodiaminas desplazadas en la proporción molar de 1:2, lo que elimina toda posibilidad de que fuese un efecto de concentración el responsable de las reacciones observadas, e inclusive el *tetrameen* fue capaz de desplazar a la etilenodiamina de un complejo de fórmula $\text{Ni}(\text{en})_2$ (anión).

Como el desplazamiento de estas etilenodiaminas por *tetrameen* se produjo tanto sobre complejos octaédricos (con etilenodiamina y propilenodiamina) como planocuadrados (stilbenodiamina), ello no puede ser un efecto del ión Ni^{2+} pues, si así fuese, tanto *en* como *pn* formarían complejos tetracoordinados con este catión, cosa que a duras penas hacen. Tampoco se puede achacar a un efecto de solubilidad, pues los bis-complejos de *tetrameen* y níquel (II) son tan solubles en agua como los formados por *en* y *pn*. Además, estos resultados indican también que la capacidad del *tetrameen* para formar complejos planocuadrados no se debe a que haya impedimentos estéricos en el ión $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ pues, si ello fuera cierto y el *tetrameen* no fuese un mejor complejante que *en* y *pn*, no sustituiría a estas diaminas de sus complejos de níquel. Tampoco parece ser consecuencia de un efecto «hidrofobo» pues no hay razón para que tan vaga acción actuase sobre el ión acetato. Si se forman los $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{Cl}_3 - \text{COO})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_3\text{C} - \text{COO}_2)]$ un llamado efecto hidrófobo no debiera impedir la formación de $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2(\text{CH}_3 - \text{COO}_2)]$ en un entorno octaédrico.

Como consecuencia de todo lo dicho es evidente que sólo la que puede ser la mayor polarización de los nitrógenos del *tetrameen* en relación con la de los existentes en otras etilenodiaminas es la única razón capaz de explicar que bastan dos moléculas de *tetrameen* para «satisfacer» los requerimientos de carga negativa del Ni^{2+} (sentido de Pauling) mientras que la menor polarizabilidad de los existentes en *en* y *pn* no son suficientes para ello.

El que los complejos obtenidos aparezcan siempre como tetracoordinados y planocuadrados y no como tetraédricos habrá que achacarlo a las energías de estabilización por «campo de los ligandos» de ambos tipos de simetría en el caso del Ni^{2+} .

Como final es interesante decir que se comprobó también la mayor capacidad enlazante del *stien* respecto a la que poseen *en* y *pn*. La stilbenodiamina fue igualmente capaz de desplazar a *en* y *pn* de sus complejos octaédricos de níquel (II) (concretamente con el anión cloruro) formándose el correspondiente bis-complejo planocuadrado de *stien*-níquel (II).

Parte experimental

1. Reactivos utilizados

La tetrametiletenodiamina (2,3 dimetil-2,3 diamino butano) —*tetrameen*— no se ha encontrado como compuesto comercial, por lo que se procedió a su obtención. Su preparación se halla descrita en la literatura por algunos autores según diversos métodos^{33, 53, 54}. Nosotros la hemos realizado partiendo del compuesto 2,3 dimetil-2,3 dinitro butano cuya síntesis también la hemos tenido que llevar a cabo. Para la preparación del derivado dinitrado se siguió el método de R. Sayre⁵⁴ y el producto una vez obtenido se re-cristalizó en etanol. Forma finas agujas.

La síntesis del *tetrameen* se llevó a cabo por reducción del compuesto dinitrato, con ácido clorhídrico conc. y estaño granular. Para ello se siguió el método de R. Sayre⁵⁴. La diamina se obtuvo así en forma de una capa líquida de la que la extrajimos con eter sulfúrico. La diamina se consiguió tras una evaporación a vacío del disolvente.

Para la preparación de los complejos se emplearon cloruro y carbonato de níquel de calidad reactivo p. a. Igualmente lo fueron los ácidos iodídrico y carboxílicos empleados.

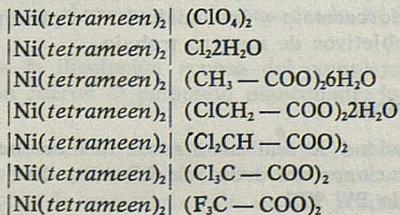
2. Preparación de complejos

El método de preparación seguido para todos los complejos obtenidos fue el siguiente: Sobre una disolución acuosa de la sal de níquel correspondiente a cada anión añadimos *tetrameen* en disolución acuosa en la proporción molar de 1:2. Se mantuvo la mezcla de reacción en agitación magnética y temperatura de 50-60 °C durante varias horas.

Para el cloruro y perclorato de níquel se partió directamente de disoluciones acuosas de sus sales respectivas en las que, previamente, se había valorado el contenido en Ni²⁺.

En la preparación de los restantes complejos se partió de carbonato de níquel y del ácido correspondiente a cada ión. Se mezclaron ambos en la proporción molar de 1:2 en medio acuoso y, con agitación, se consiguió la disolución total del carbonato por desplazamiento del ión CO₃⁼, llegándose con desprendimiento de CO₂ a la formación de la sal de níquel correspondiente a cada ácido. Se utilizó este método preparativo para obtener in situ sales de níquel correspondientes ya que, salvo el acetato, no existen tales sales como productos comerciales.

Tras la adición del *tetrameen* se llegó finalmente a una disolución amarilla de la que por cristalización se obtuvieron en forma de monocristales de color amarillo los siguientes complejos:



Los resultados analíticos de N, C e H, de los complejos preparados (tabla II) corresponden a los de las fórmulas reseñadas*. Por espectroscopia infrarroja se comprobó la ausencia o presencia de agua en los complejos obtenidos.

* Se llevaron a cabo en un analizador elemental Perkin Elmer, modelo 240.

Los complejos hidratados se sometieron a un proceso de deshidratación, manteniéndolos a vacío en presencia de pentóxido de fósforo durante varios días. De esta forma se llegó a los complejos de cloruro y perclorato anhídridos, según revelaron también sus resultados analíticos (tabla II) y la espectroscopia infrarroja. Estos complejos anhídridos se muestran bastante estables, sólo con una larga permanencia al aire recuperan el agua de cristalización.

Sin embargo, por este camino no se llegó al acetato complejo anhidro, por lo que se intensificó el procedimiento de deshidratación calentando el compuesto a 100 °C y a vacío durante tres días, llegando únicamente al complejo monohidratado correspondiente.

TABLA II

Porcentajes analíticos de los complejos preparados

Complejo	Análisis elemental experimental			Contenido en N, C e H según fórmula		
	% N	% C	% H	% N	% C	% H
Ni (tetrameen) ₂ (ClO ₄) ₂	11.46	29.72	6.80	11.42	29.38	6.53
Ni (tetrameen) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O	14.06	36.44	9.41	14.07	36.17	9.04
Ni (tetrameen) ₂ Cl ₂	14.95	39.85	8.93	15.46	39.74	8.84
Ni (tetrameen) ₂ (CH ₃ — COO) ₂ ·6H ₂ O	10.45	37.01	9.35	10.83	37.13	9.67
Ni (tetrameen) ₂ (CH ₃ — COO) ₂ ·H ₂ O	13.13	44.90	9.50	13.11	44.91	9.36
Ni (tetrameen) ₂ (ClCH ₂ — COO) ₂ ·2H ₂ O	10.82	37.47	8.05	10.89	37.35	7.78
Ni (tetrameen) ₂ (ClCH ₂ — COO) ₂	11.62	40.16	6.75	11.71	40.17	7.53
Ni (tetrameen) ₂ (Cl ₂ CH — COO) ₂	10.40	35.48	6.10	10.27	35.25	6.23
Ni (tetrameen) ₂ Cl ₃ C — COO) ₂	9.39	30.63	5.29	9.09	31.13	6.19
Ni (tetrameen) ₂ (F ₃ C — COO) ₂	10.62	36.65	5.92	10.83	37.13	6.19

Todos los bis-complejos preparados presentan una marcada solubilidad en agua, siendo menor para los trifluoroacetato y perclorato complejos. Son bastante solubles en metanol y hexanol. Su solubilidad en piridina es pequeña y, en todos los casos, las disoluciones obtenidas son de color amarillo, incluso en caliente. Son insolubles en disolventes como acetona, cloroformo, dioxano y tetracloruro de carbono.

De las disoluciones en piridina por eliminación del disolvente se obtienen precipitados cuyos análisis elementales y espectros infrarrojos demuestran que los complejos permanecieron inalterados con la disolución. Únicamente, en el caso del tricloroacetato de bis tetrameen no se recuperó el producto inicial. Posiblemente ello se debe a una reacción existente entre el anión tricloroacetato y las moléculas de piridina que no creímos interesante investigar dados los objetivos de nuestro trabajo.

3. Medidas conductimétricas

Las medidas de conductividad se realizaron sobre disoluciones acuosas de los complejos preparados en concentraciones del orden de 5.5 a 3 × 10⁻⁴ M. El conductímetro utilizado fue un Philips, modelo PW 9501.

4. Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética de los complejos se llevaron a cabo utilizando el método de medida de Faraday en una balanza ya existente en nuestro laboratorio⁵⁵.

5. Espectros infrarrojos

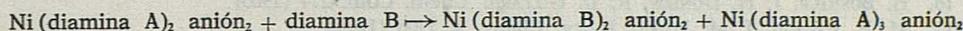
Se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Beckman modelo 20A y en un Perkin Elmer modelo 577, utilizando como medio dispersante nujol o, en algunos casos, hexaclorobutadieno. Se emplearon siempre ventanas de cloruro sódico.

6. Espectros visible-ultravioletas

El espectrofotómetro utilizado fue un Cary modelo 17. Los espectros realizados por reflectancia difusa se hicieron sobre las muestras finalmente pulverizadas utilizando como blanco difusor óxido de magnesio en la zona de 1.700 a 750 $m\mu$ y carbonato de magnesio para la de 750 a 300 $m\mu$. Los espectros se llevaron a cabo sobre disoluciones acuosas que contenían unos 3000 γ de producto por c.c.

7. Reacciones de sustitución

Las reacciones se llevaron a cabo según el siguiente mecanismo:



en el que la diamina A es una etilenodiamina con menor grado de C-sustitución que la diamina B. La proporción molar diamina B a diamina A fue siempre 1:2. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación magnética a la temperatura de 40°C durante varias horas.

Las reacciones llevadas a cabo fueron:

A) Adición de una disolución acuosa de *tetrameen* sobre la disolución acuosa del complejo octaédrico $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$. Los productos de reacción fueron el complejo planocuadrado $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el tris-complejo $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

B) Adición de una disolución acuosa de *tetrameen* sobre la disolución acuosa del complejo octaédrico $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los productos de reacción fueron el complejo planocuadrado $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el tris-complejo $\text{Ni}(\text{pn})_3\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

C) Adición de disolución acuosa de *tetrameen* sobre la disolución en agua-acetona del complejo octaédrico $\text{Ni}(\text{stien})_2(\text{F}_3\text{C}-\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hay que tener en cuenta que el ión existente en la disolución de este complejo es el ión complejo planocuadrado $[\text{Ni}(\text{stien})_2]^{2+}$). Los productos de reacción fueron el complejo planocuadrado $\text{Ni}(\text{tetrameen})_2(\text{F}_3\text{C}-\text{COO})_2$ y el tris-complejo $\text{Ni}(\text{stien})_3(\text{F}_3\text{C}-\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

D) Adición de *stien* a la disolución acuosa del complejo octaédrico $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$. Los productos de reacción fueron el complejo planocuadrado $\text{Ni}(\text{stien})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el tris-complejo $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

E) Adición de *stien* a la disolución acuosa del complejo octaédrico $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los productos de reacción fueron el complejo planocuadrado $\text{Ni}(\text{stien})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el tris-complejo $\text{Ni}(\text{pn})_3\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

F) Adición de *en* a la disolución acuosa del complejo octaédrico $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los productos de reacción no se lograron aislar en buen estado de pureza.

En todas estas reacciones la caracterización de los productos finales se llevó a cabo mediante análisis elemental cuantitativo de C, N, e H y por espectroscopia infrarroja. Comparando los espectros IR de los supuestos compuestos finales con los correspondientes a complejos de la estequiometría esperada preparados ad. hoc. Sólo en el caso del $\text{Ni}(\text{stien})_3(\text{F}_3\text{C}-\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no se pudo hacer tal cosa pues este compuesto no era previamente conocido ni nos ha sido posible obtenerlo por reacción directa de *stien* con trifluoroacetato de níquel.

BIBLIOGRAFIA

1. I. LIFSCHITZ, G. J. BOS, K. M. DIJKEMA: *Z. Anorg. allegem. Chem.*, 242, 97 (1939).
2. I. LIFSCHITZ, K. M. DIJKEMA: *Rev. Trav. Chim.*, 59, 407 (1940); *ibid.*, 60, 581 (1941).
3. F. BASOLO, Y. TI CHEN, R. K. MURMANN: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 956 (1954).
4. CHR. JORGENSEN: *Acta. Chem. Scand.*, 10, 887 (1956).
5. V. FR. HEIN, H. MÜLLER: *Z. Anorg. Chem.*, 283, 172 (1956).
6. C. K. JORGENSEN: *Acta. Chem. Scand.*, 11, 399 (1957).
7. A. K. SH. AHMED, R. G. WILKINS: *J. Chem. Soc.*, 2895 (1960).
8. H. M. STATE: *Inorg. Syntheses*, 6, 198 (1960).
9. S. C. NYBURG, J. S. WOOD, W. C. E. HIGGINSON: *Inorg. Chem.*, 297 (1961).
10. F. J. LLEWELLYN, J. M. WATERS: *J. Chem. Soc.*, 3845 (1962).
11. W. C. E. HIGGINSON, S. C. NYBURG, J. S. WOOD: *Inorg. Chem.* 3, 463 (1964).
12. S. C. NYBURG, J. S. WOOD: *Inorg. Chem.*, 3, 468 (1964).
13. V. A. KIRCHEISS: *Z. Naturforsch.*, 19 b, 956 (1964).
14. S. F. PAVKOVIC, D. W. MEEK: *Inorg. Chem.*, 20 (1965).
15. N. F. CURTIS, Y. M. CURTIS: *Inorg. Chem.*, 804 (1965).
16. B. BOSNICH, J. H. DUNLOP, R. D. GILLARD: *Chem. Com.* 274 (1965).
17. M. E. FARAGO, J. M. JAMES: *Inorg. Chem.*, 4, 1706 (1965).
18. M. E. FARAGO, J. M. JAMES, V. C. G. TREW: *J. Chem. Soc. (A)*, 820 (1967).
19. R. S. TREPTOW: *Diss. Abtr. B* 27, 4297 (1967).
20. D. M. L. GOODGAME, M. A. HICHMANH: *Inorg. Chem.*, 7, 1404 (1968).
21. V. A. KIRCHEISS, B. BELLING, W. BÖHME: *Z. Chem.*, 8, 148 (1968).
22. A. B. BABAELA, B. H. BELOVA, YA-K. SYRKIN, G. G. AFANAS'VA: *Zh. Neorg. Khim.*, 13, 1261 (1968).
23. M. E. FARAGO, J. M. JAMES, V. C. G. TREW: *J. Chem. Soc. A*, 1, 48 (1968).
24. G. NARAIN: *J. für praktische Chemie*, 28, 366 (1968).
25. R. J. FITZGERALD, R. S. DRAGO: *Inorg. Chem.*, 8, 2254 (1969).
26. F. GÓMEZ-BELTRÁN, L. PUEYO: *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*, 27, 465 (1972); *ibid.*, 28, 70 (1973).
27. D. C. PATEL, P. K. BHATTACHARYA: *J. Indian Chem. Soc.*, 49, 839 (1972).
28. K. H. PEARSON, W. R. HOWELL, P. E. REINBOLD, S. KIRSCHNER: *Inorg. Syns.*, 14, 57 (1973).
29. F. GÓMEZ-BELTRÁN, R. FLORÍA: *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*, 31, 179 (1975); *ibid.*, 31, 161 (1976).
30. G. R. GRAYBILL, J. W. WRATHALL, J. IHRIG: *Inorg. Chem.* 11, 722 (1972).
31. R. G. WILKINS: *J. Chem. Soc.*, 4221 (1957).
32. V. A. KIRCHEISS: *Z. Chem.*, 9, 33 (1969).
33. F. BASOLO, R. K. MURMANN, Y TI CHEM: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1478 (1953).
34. V. A. KIRCHEISS, K. WINSEL, W. JABS: *Z. Chem.*, 5, 274 (1965).
35. A. T. ADVANTI, L. D. PETTIT: *J. Am. Chem. Soc. A.*, 6, 303 (1968).
36. A. T. ADVANTI, D. S. BARNES, L. D. PETTIT: *J. Am. Chem. Soc. A*, 16, 259 (1975).
37. V. A. KIRCHEISS, K. WINSEL: *Z. Chem.*, 5, 472 (1965).
38. N. F. CURTIS, G. R. HEDWIG, H. K. J. POWELL: *Aust. J. Chem.*, 25, 2025 (1972).
39. D. L. LEUSSING: *Inorg. Chem.*, 2, 77 (1963).
40. R. ALCALÁ, J. FERNÁNDEZ, F. GÓMEZ-BELTRÁN, A. LARENA: *Crystal Structure Comun.*, en prensa.
41. Courtauld Atomic Models. Set. No. 2 (S 33-418). Griffin, G. G. of Companies. Alperton, England.
42. Table of Periodic Proprieties of the Elements. Ed. Sargent-Welch Scientif. Company, 1968.
43. S. C. NYBURG, J. S. WOOD: *Inorg. Chem.*, 3, 468 (1964).
44. J. PARDO, J. M. FRANCO, S. GARCÍA BLANCO: *Molec. Struct. Dimensions* 5, 316 (1973).

CAPACIDAD COORDINADORA DE LA TETRAMETILETILENODIAMINA

45. B. W. BROWN, E. C. LIGNAFELTER: *Acta Cryst.* 16, 753 (1963).
46. F. J. LLEVELLYN, J. M. WALTERS: *J. Chem. Soc.* 3845 (1962).
47. M. G. B. DREW, D. M. L. GOODGAME, M. A. HITCHMAN, D. ROGERS: *Chem. Communic.* 477 (1965).
48. A. I. KATAIGORODSKII: *Organic. Chemical Crystallography.* Heywood, 1961, pág. 11.
49. A. NAKAHARA, Y. SAITO, H. KUROYA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 231 (1952)
50. K. A. BERKER, G. GROSSE, K. PLICHT: *Z. Krist.*, 112, 375 (1959).
51. Y. SAITO, N. IWASAKI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1131 (1962).
52. R. W. C. WYCKOFF: *Crystal Structures V.* 3. Interscience Publishers, 1965, pág. 788.
53. J. BEWARD: *Berich. der Deutschen Chem. Gesellschaft*, 39, 1232 (1906).
54. R. SAYRE: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6689 (1955).
55. F. GÓMEZ-BELTRÁN, J. ALVAREZ: *Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza*, 22, 151 (1967).

Abstract

The authors have carried out a study of the coordination capacity of tetramethylethylenediamine (TMEDA) with various metal ions. The results show that TMEDA acts as a bidentate ligand, forming complexes with a coordination number of 4. The complexes are characterized by their stability and by the fact that they are soluble in a wide range of solvents. The study has been carried out using a variety of methods, including infrared spectroscopy, magnetic measurements, and elemental analysis. The results show that the coordination capacity of TMEDA is dependent on the nature of the metal ion and on the conditions of the reaction. The authors conclude that TMEDA is a very useful ligand for the study of coordination chemistry.

1. Introducción

The tetramethylethylenediamine (TMEDA) has been used as a ligand in a number of studies. It is a bidentate ligand, forming complexes with a coordination number of 4. The complexes are characterized by their stability and by the fact that they are soluble in a wide range of solvents. The study has been carried out using a variety of methods, including infrared spectroscopy, magnetic measurements, and elemental analysis. The results show that the coordination capacity of TMEDA is dependent on the nature of the metal ion and on the conditions of the reaction. The authors conclude that TMEDA is a very useful ligand for the study of coordination chemistry.

LAS TERRAZAS DEL RÍO GÁLLEGO EN SU CURSO MEDIO-INFERIOR.

1. ASPECTOS MORFOLÓGICOS Y SEDIMENTOLÓGICOS

P O R

J. GONZÁLEZ MARTÍNEZ y F. ARRESE SERRANO

Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The Gállego river terraces have been studied from the Pantano de la Peña to its mouth at the Ebro river (Huesca and Zaragoza provinces).

Five different terraces have been cartographed, although from the oldest one, only isolated parts remain.

We have made mechanical analysis for particles whose diameter is lower than 2 mm. Afterwards, several granulometric indices have been calculated. We have emphasized about the indices intimately connected with sorting degree, mean and frequency curve asymetry.

Carbonates content for particles lower than 2 mm. has also been analyzed.

From the results can be inferred some conclusions about the following points: morphological aspects, river course, hydrodynamic regimen and climatic conditions.

1. Introducción

Las terrazas del río Gállego han sido objeto de una breve nota de BOMER (1) en la que se presenta un esquema cartográfico a escala aproximada 1:350.00, y se hacen algunas consideraciones en torno a su mecanismo de formación. Este trabajo es el único que conocemos en la bibliografía que trate específicamente el tema.. Anteriormente, HERNÁNDEZ PACHECO (2) hace una breve referencia a las terrazas del Gállego en Puipullín y alrededores de Zaragoza.

Por otra parte, y en relación con el alto valle del Gállego, PANZER (3) puso de manifiesto la presencia de glaciares cuaternarios que excavaron la artesa de Biescas, y acumularon la morrena de Senegüe.

Hay que citar también las distintas hojas publicadas del Mapa Geológico Nacional a escala 1:50.000, concretamente los números 247 (Ayerbe), de ALMELA y Ríos (4), 323 (Zuera) y 355 (Leciñena), de QUIRANTES (5 y 6), y del Mapa de Síntesis a escala 1:200.000, números 22 (Tudela) y 32 (Zaragoza), de RIBA (7 y 8), que cartografían las terrazas del Gállego como un todo, sin distinguirlas entre sí.

BOMER (1) describe las terrazas del Gállego como terrazas-glacis, es decir, como constituidas por una terraza «sensu stricto», recubierta por un manto aluvial cuyos materiales provienen fundamentalmente de aguas arriba, y un glacis, que se puede describir

* Trabajo realizado con una beca del Plan de Formación de Personal Investigador. Parte de la tesis doctoral de J. GONZÁLEZ MARTÍNEZ.

como un amplio plano inclinado con cierta concavidad, y que viene a enlazar con el antiguo lecho del río, estando constituido el revestimiento de estos glaciares por materiales de origen local. Distingue cinco terrazas distintas, y, a partir del estudio detenido de los perfiles longitudinales de las mismas, deduce un origen de tipo climático por la alternancia de periodos pluviales e interpluviales a lo largo del Cuaternario.

A pesar de la calidad de la breve nota de BOMER es evidente que quedaban muchos aspectos por estudiar; en este trabajo presentamos una cartografía más detallada de las terrazas, que modifican algunos puntos de la ofrecida por BOMER, hacemos en base a ella algunas consideraciones morfológicas, estudiamos la granulometría de los materiales de tamaño inferior a 2 mm. que forman parte del recubrimiento aluvial de las distintas terrazas, y el contenido en carbonatos de estos mismos materiales. En un trabajo posterior presentaremos el estudio de los minerales pesados de las arenas, así como el de los minerales de la fracción arcilla, relacionándolos con la litología de la cuenca.

Habría sido muy interesante estudiar el río a todo lo largo de su curso, pero entre Sabiñánigo y el Pantano de la Peña recorre una sucesión de desfiladeros y pequeños valles, en una distancia de unos 40 Km., que hace imposible relacionar los materiales depositados aguas abajo del citado pantano con los depositados antes de Sabiñánigo. Esta pérdida de continuidad, para un tramo tan largo, entre los materiales aluviales de las distintas terrazas, hace, por el momento, muy difícil atribuir un origen fluvio-glaciar a las terrazas del Gállego.

Sin embargo, aguas abajo del Pantano de la Peña aparecen una serie de terrazas a distintas alturas, y bastante desarrolladas, que permiten establecer correlaciones entre ellas dada su perfecta individualización. Estas consideraciones nos han llevado a centrar nuestro estudio en el curso medio-inferior del río, es decir, desde el Pantano de la Peña hasta la confluencia con el Ebro en Zaragoza.

2. Descripción regional

El río Gállego nace en un estrecho sector entre Canfranc y Vignemale. Los ríos Sallent y Caldases son sus dos cursos progenitores. No presenta afluentes importantes, pudiendo citarse el Guarga y el Sotón, ambos por su margen izquierda.

En su largo recorrido atraviesa distintas unidades geológicas: la Zona Axial Pirenaica, en la que nace, el Prepirineo, con sus Sierras Interiores, Depresión Central Intermedia y Sierras Exteriores, y la Depresión del Ebro.

En su curso alto es un típico río transversal del Pirineo, cortando normalmente la estructura E-W de la cordillera. Pierde su marcada dirección N-S, desviándose hacia el W, para atravesar las Sierras Exteriores por La Peña, tras rodear los potentes conglomerados de los Mallos de Riglos. Al entrar en la Depresión del Ebro vuelve a seguir su curso sensiblemente N-S hasta su confluencia con el Ebro en Zaragoza.

En cuanto al régimen fluvial, ha sido estudiado por MASACHS (9). Dada la longitud del curso del río, el régimen varía a lo largo de él. En el curso alto presenta un máximo de caudal en verano, como consecuencia de las aguas de fusión. A medida que se desciende en altitud, aparece un pequeño máximo en noviembre, aunque aún predomine la retención nival de época fría, y las altas aguas de fusión de primavera y principios de verano. Ya en la Depresión del Ebro presenta un único máximo de caudal en primavera.

La litología de la cuenca será comentada en el trabajo de próxima aparición, referente a la mineralogía de los materiales aluviales de las terrazas.

3. Métodos de trabajo

3.1. Cartografía

Hemos hecho la cartografía de las terrazas a partir de un estudio fotogeológico previo. Las terrazas más altas están perfectamente individualizadas en su borde interno, pero, en muchos casos, no fue posible cartografiar de un modo preciso su borde externo, ya que, como hemos dicho antes, enlazan con glacis de acumulación sin aparente solución de continuidad. Cuando este límite lo hemos marcado por fotogeología, lo hemos situado donde se pierde la concavidad de la superficie topográfica, pasando a una forma plana; pero no es un límite preciso ni fácil de apreciar, por lo que lo hemos señalado como contacto interpretativo.

El estudio sobre el terreno resuelve este problema, al presentar los materiales de las terrazas un carácter poligénico que no tienen los de los glacis, ya que éstos son más locales por estar formados por los materiales que forman el abrigo externo. Además, los cantos de las terrazas están mucho más rodados que los de los glacis.

Particularmente difícil se hace delimitar el contacto entre terrazas y glacis cuando estos últimos están formados a expensas de terrazas superiores. Así ocurre en la margen izquierda en una amplia zona que va desde Alcalá de Gurrea hasta San Mateo de Gállego.

Hemos encontrado cinco terrazas distintas a las que hemos llamado 1.^a, 2.^a, 3.^a, 4.^a y 5.^a, numerándolas desde la inferior a la más alta.

3.2. Análisis granulométrico

Hemos realizado el análisis granulométrico de las partículas de tamaño inferior a 2 milímetros. Con algunas muestras especialmente detríticas se amplió este tamaño hasta diámetros inferiores a 3 milímetros. Se ha seguido la técnica operatoria clásica: eliminación de carbonatos con ClH 1:1 en frío, lavado hasta pH neutro, eliminación de materia orgánica con H₂O₂ al 6 % durante dos horas en frío, y posteriormente al baño maría hasta evaporación, y dispersión de la muestra en agua destilada con 10 ml. de solución de hexametáfosfato sódico, que actúa como agente dispersante.

Para tamaños inferiores a 50 micras se ha empleado la pipeta de Robinson, y para partículas de tamaño superiores, el tamizado mecánico por un lote de tamices de diámetro de malla decreciente; se ha utilizado una tamizadora Retac, empleando un tiempo de 20 minutos.

La utilización de ambas técnicas nos ha permitido separar las fracciones cuyos diámetros de partículas, expresados en milímetros, son superiores a: 1, 0.750, 0.500, 0.400, 0.250, 0.120, 0.075, 0.060, 0.050, 0.032, 0.016, 0.008, 0.004 y 0.002, e inferiores a 0.002.

Aunque con los datos del análisis granulométrico se han construido las curvas acumulativas, los índices granulométricos investigados se han obtenido por computador, utilizando el programa de cálculo realizado por GONZÁLEZ (10). A partir de los pesos correspondientes a los distintos tamices y extracciones de la pipeta de Robinson, calcula los porcentajes, deducidos los carbonatos y materia orgánica eliminada. De estos datos se obtienen los porcentajes acumulados, y con ellos se calculan los distintos puntos de la curva acumulativa. Así se obtienen los diámetros correspondientes a determinados porcentajes de peso. Todos los diámetros se calculan en milímetros y en la escala ϕ de KRUMBEIN (11).

Los porcentajes en peso para los que el programa calcula los correspondientes diámetros son: P₁ (centilo), P₂, P₃, P₅, P₁₀, P₁₅, P₁₆, P₂₀, P₂₅ (Q₁ o primer cuartilo), P₃₀, P₃₅, P₄₀, P₄₅, P₅₀ (Md o mediana), P₅₅, P₆₀, P₆₅, P₇₀, P₇₅ (Q₃ o tercer cuartilo), P₈₀, P₈₄, P₈₅, P₉₀, P₉₅, P₉₇, P₉₈.

Los índices granulométricos investigados han sido los siguientes:

- Desviación de cuartiles: QDA: $= \frac{Q_1 - Q_3}{2}$.
- Clasificación o Sorting de TRASK (12), So.
- Asimetría o Skewness de TRASK (12), Sk.
- Media de MC CAMMON (14), M_3 .
- Angulosidad o Kurtosis, Ag.
- Medida de Mc CAMMON (14), M_3 .
- Desviación en φ o inclusive Graphic Standard Deviation, de FOLK y WARD (15), σI .
- Asimetría en φ de INMAN (16), $\alpha \varphi$.

3.3. Calcimetrías

La determinación del porcentaje de Co_3Ca , como calcita, contenido en las muestras, se ha realizado con el calcímetro de Bernard, con la técnica operatoria habitual.

4. Exposición de resultados

4.1. Características litológicas

De un modo general, válido para las cinco terrazas, podemos decir que los materiales del revestimiento aluvial de las terrazas están constituidos por cantos de granito, cuarcita y caliza. Los cantos calizos son los más abundantes en número, con una buena representación de calizas de alveolinas. En una proporción menor aparecen los granitos, procedentes de la Zona Axial Pirenaica; las cuarcitas y areniscas se presentan con menor frecuencia. Hay además cantos de difente litología, aunque su abundancia no es significativa; en la parte septentrional de la zona de nuestro estudio, concretamente por Agüero y Riglos, cabe destacar la presencia de bloques de conglomerados en las terrazas inferiores.

Generalmente los bloques mayores son de granito, estando representadas las calizas y areniscas por cantos más pequeños. De ahí que, si bien en número de cantos el granito no es preponderante, alcance la máxima importancia si se considera en volumen, en detrimento de las calizas.

El diámetro medio de los cantos varía entre 10 y 20 cm. En cuanto a su forma, está condicionada por la propia litología; las areniscas presentan el máximo índice de aplanamiento, seguidas de las calizas y el grantio; en general todos los cantos aparecen bien rodados, como consecuencia de la longitud del transporte y de la eficacia de los procesos morfogenéticos del río Gállego.

Son frecuentes en todas las terrazas las costras calcáreas en la parte alta del manto aluvial. Parece que progresan de abajo a arriba, sugiriendo para su génesis un mecanismo de exudación.

En las terrazas superiores se observa un mayor grado de alteración en los cantos de granito, aunque, a veces, esta alteración se ve dificultada por la fuerte cementación calcárea de dichas terrazas.

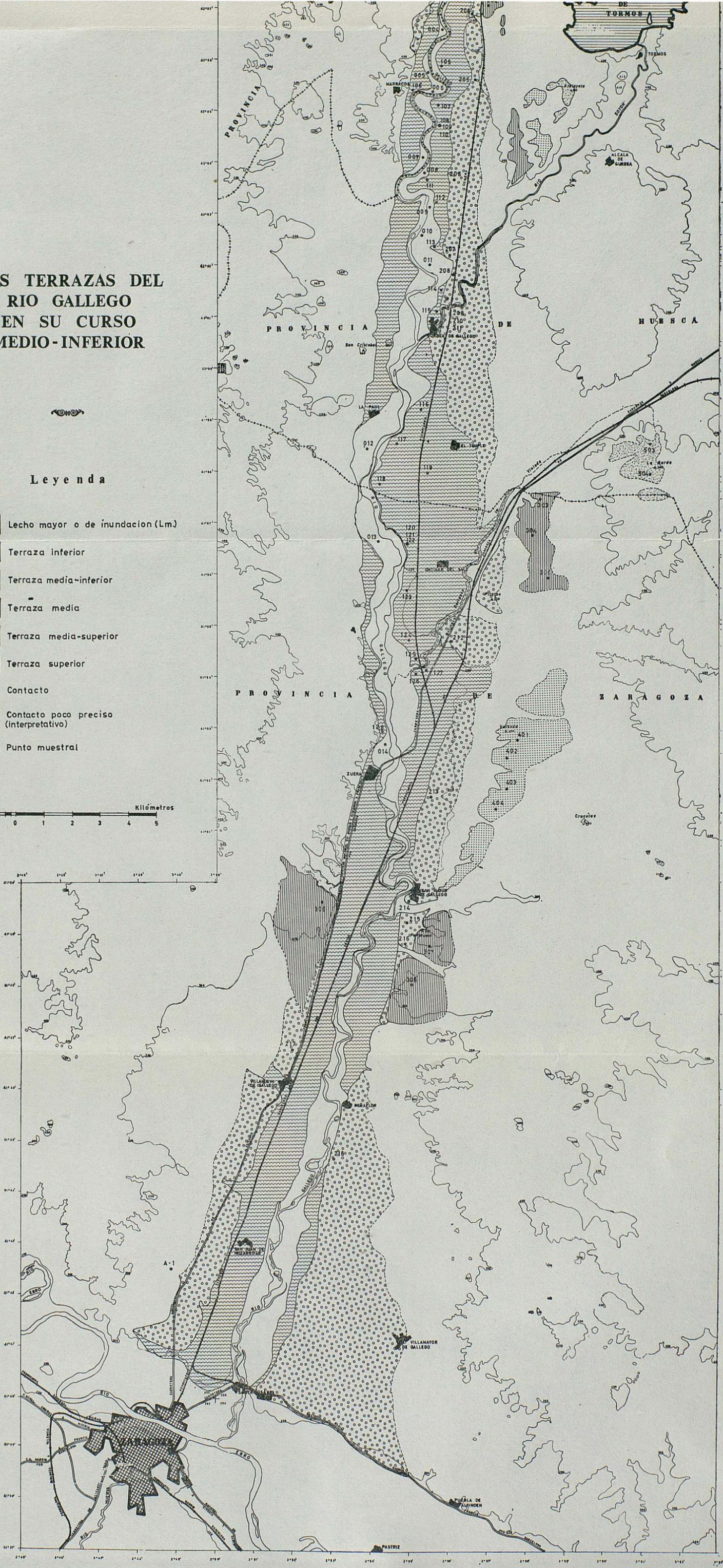
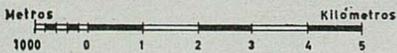
4.2. Morfología de las terrazas

Podemos decir con BOMER (1) que el espesor de los mantos aluviales es mayor en las terrazas más antiguas, así como que, dentro de cada terraza, aumenta en el sentido de la corriente fluvial; puede variar entre 2 y 12 metros.

LAS TERRAZAS DEL RIO GALLEGO EN SU CURSO MEDIO-INFERIOR

Leyenda

-  Lecho mayor o de inundacion (Lm)
-  Terraza inferior
-  Terraza media-inferior
-  Terraza media
-  Terraza media-superior
-  Terraza superior
-  Contacto
-  Contacto poco preciso (interpretativo)
-  • 110 Punto muestral



La terraza (T_1) se encuentra representada a todo lo largo del río en la zona estudiada, si bien hay que hacer notar que desde el Pantano de la Peña hasta Riglos su desarrollo es mínimo, ensanchándose en las dos curvas que describe el río en ese tramo. Hacia el S. toma mayor desarrollo, presentando la máxima extensión en la margen izquierda, en la zona de El Temple y Ontinar del Salz, así como en la margen derecha desde Zuera hasta Zaragoza.

La terraza media-inferior (T_2) aparece en pequeños retazos en la zona de Riglos; se trata de una terraza muy degradada cuya cartografía se hace difícil. La encontramos nuevamente en Santa Eulalia de Gállego, y, en la margen izquierda, hacia Biscarrués. Más al S., se la puede seguir desde Puendeluna hasta San Mateo de Gállego, y desde Peñafior hasta Zaragoza. En la margen derecha la encontramos al N. de Villanueva de Gállego siguiendo hasta Zaragoza.

La terraza media (T_3) se encuentra más recortada; el primer testigo lo encontramos en la margen izquierda entre Puendeluna y Marracos; otros retazos los encontramos también en la misma margen izquierda al W. de Alcalá de Gurrea, y al E. de Ontinar del Salz. Son fragmentos muy recortados, con el borde interno muy rebajado por la erosión. A la altura de San Mateo de Gállego se encuentra a ambos lados del río, si bien en la margen izquierda apenas está insinuada, por lo que no la hemos representado en la cartografía.

La volvemos a encontrar al S. de San Mateo de Gállego, en los cerros de la Pallaruela.

De la terraza media-superior (T_4) sólo se conservan dos retazos, ambos en la margen izquierda. Aparece al W. de Alcalá de Gurrea, el único sitio donde se encuentran las cinco terrazas, y, más al S., al W. de Zuera. BOMER (1) dice encontrarla por encima de la Academia General Militar, cerca de Zaragoza; pero la ausencia de cantos de granito en estos aluviones citados por BOMER, así como el estudio granulométrico y mineralógico de una muestra tomada de ellos nos lleva a pensar que se trata más bien de una terraza alta del Ebro.

De la terraza superior (T_5) sólo quedan restos aislados, también en la margen izquierda; el primero en la Aatalaya, al SW. del embalse de Tormos, y el segundo en la Sarda, al E. de El Temple. En ambos casos se trata de materiales muy cementados y esto es la causa de que, a veces, se ponga de relieve no sólo el borde interno de las terrazas, junto al valle, sino también el borde externo. En efecto, los glaciares están formados por materiales tiernos terciarios que protegen peor de la erosión el substrato terciario, que los cementados aluviones de las terrazas altas. De este modo, éstas quedan elevadas, destacando sobre los materiales terciarios circundantes. Se observa de un modo muy notable en la Atalayeta.

Respecto a las alturas relativas de las distintas terrazas, parece un dato de poco valor para caracterizarlas. BOMER (1) da un cuadro de alturas relativas de las distintas terrazas en diferentes puntos, que pone de manifiesto la convergencia de los perfiles longitudinales de las mismas hacia la desembocadura. Una vez más, se evidencia la ineficacia de los métodos de estudio de las terrazas basados en observaciones puntuales de altitudes relativas.

4.3. Análisis granulométrico

Con los índices granulométricos investigados, podemos estudiar las distintas características de la muestra; las más interesantes son la asimetría de la curva de frecuencia y el grado de selección. La primera viene medida por la asimetría (SK) y la asimetría en φ ($\alpha \varphi$); el grado de selección por la desviación de cuartiles (QDA), el sorting (So), el $Qd \varphi$ y la desviación en φ (σI).

La asimetría en φ ($\alpha \varphi$) de INMAN (16) es más representativa de la asimetría de la curva de frecuencia, que la asimetría o skewness (SK) de TRASK (12). En cuanto al grado de selección, el índice que mejor lo representa es la desviación en φ (σI) de FOLK y WARD (15).

4.3.1. Lecho mayor

En la tabla 1 se recogen los índices granulométricos investigados.

La figura 1 muestra las curvas granulométricas acumulativas de algunas muestras del lecho mayor.

Muestra	QDA	So	Qd ϕ	SK	Ag	M ₃	σI	$\alpha\phi$
001	0.077	2.011	-1.008	1.217	0.195	3.699	1.979	0.217
002	0.104	1.921	-0.942	0.911	0.130	2.894	1.774	0.237
003	0.056	1.370	-0.455	0.829	0.235	2.893	1.081	0.564
004	0.077	1.644	-0.718	0.817	0.185	3.339	1.979	0.391
005	0.137	2.415	-1.272	0.677	0.263	3.474	2.502	0.437
006	0.038	2.970	-1.570	0.344	0.223	5.640	2.870	0.604
007	0.049	2.185	-1.127	0.795	0.215	4.581	2.214	0.375
008	0.187	2.522	-1.334	0.663	0.227	3.374	2.909	0.477
009	0.083	2.728	-1.448	1.472	0.188	4.599	2.888	0.237
010	0.053	2.345	-1.230	1.244	0.180	4.666	2.590	0.001
011	0.145	2.199	-1.137	0.710	0.174	2.771	1.910	0.320
012	0.034	2.760	-1.465	0.622	0.240	5.873	2.907	0.506
013	0.051	2.564	-1.358	0.833	0.247	5.290	2.676	0.382
014	0.129	1.633	-0.707	0.869	0.230	2.268	1.339	0.345

Tabla 1.- Índices granulométricos de las muestras del lecho mayor.

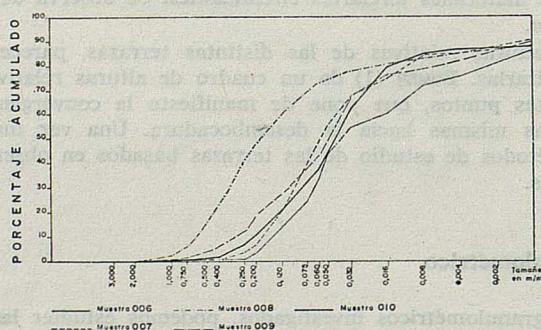


FIG. 1. — Curvas granulométricas acumulativas de algunas muestras del lecho mayor.

La asimetría en ϕ varía entre el valor de 0,001 (curva casi matemáticamente simétrica) para la muestra 010, y, 0,604 para la muestra 006. Todos son valores positivos, lo que nos dice que predominan «los finos» en la mezcla.

LAS TERRAZAS DEL RIO GALLEGO EN SU CURSO MEDIO-INFERIOR

En cuanto a la desviación en φ toma valores comprendidos entre 1,081 para la muestra 003, y 2,909 para la muestra 008. Según FOLK y WARD (15) estos valores corresponden a materiales «pobremente seleccionados». Si nos fijamos en los valores de sorting, serían materiales «normalmente seleccionados». Así queda ilustrado el valor muy relativo del sorting, que sólo tiene en cuenta los cuartiles, frente a la desviación en φ , en que intervienen más puntos de la curva. Por otra parte, observamos que no hay grandes diferencias entre los valores de la desviación en φ de las distintas muestras del lecho mayor.

4.3.2. Terraza inferior (T_1)

Los resultados correspondientes están recogidos en la tabla 2; la figura 2 ofrece las curvas granulométricas acumulativas de algunas muestras de esta terraza.

Muestra	QDA	So	Qd ϕ	SK	Ag	M ₃	σI	$\alpha\phi$
101	0.182	3.084	-1.625	0.816	0.179	3.225	2.511	0.260
102	0.176	3.463	-1.792	0.754	0.172	3.469	2.714	0.199
103	0.229	3.466	-1.793	0.556	0.224	3.231	2.833	0.360
104	0.146	3.157	-1.658	0.737	0.140	3.874	3.129	0.283
105	0.069	5.001	-2.322	0.355	0.202	5.723	4.063	0.543
106	0.097	1.797	-0.846	0.940	0.097	3.041	1.970	0.230
107	0.096	3.374	-1.754	0.581	0.228	4.687	3.240	0.468
108	0.245	2.125	-1.088	0.999	0.247	2.166	1.932	0.279
109	0.090	1.818	-0.863	0.981	0.210	3.296	1.813	0.306
110	0.044	1.778	-0.830	0.752	0.250	4.276	1.759	0.484
111	0.094	3.466	-1.793	0.680	0.246	5.027	3.707	0.552
112	0.146	2.330	-1.220	0.619	0.216	3.251	2.466	0.436
113	0.120	3.653	-1.869	0.525	0.143	4.323	3.291	0.389
114	0.460	3.521	-1.816	2.111	0.419	2.447	2.196	-0.036
115	0.043	5.878	-2.553	2.916	0.050	6.466	3.975	-0.083
116	0.139	6.304	-2.656	0.264	0.188	4.936	4.061	0.498
117	0.070	5.558	-2.474	0.237	0.202	5.817	4.174	0.598
118	0.429	4.317	-2.110	0.285	0.390	2.787	3.409	0.660
119	0.171	2.200	-1.138	0.938	0.165	2.531	1.853	0.158
120	0.180	2.614	-1.386	0.423	0.244	2.943	2.235	0.546
121	0.012	4.956	-2.309	0.474	0.256	8.122	3.476	0.416
122	0.124	5.160	-2.367	0.802	0.150	5.098	4.129	0.403
123	0.053	3.331	-1.736	2.384	0.136	4.997	2.575	-0.345
124	0.026	2.098	-1.069	0.927	0.214	5.589	2.366	0.405
125	0.075	7.782	-2.960	0.289	0.200	6.080	4.335	0.477
126	0.093	3.488	-1.802	0.344	0.262	4.963	3.728	0.649
127	0.045	4.893	-2.291	0.753	0.235	6.452	3.890	0.408
128	0.029	4.705	-2.234	0.438	0.121	6.666	3.718	0.429

Tabla 2.- Índices granulométricos de las muestras de la terraza inferior (T_1).

Podemos observar que la desviación en φ toma valores comprendidos entre 1,759 para la muestra 110, y 4,335 para la muestra 125, que corresponden a materiales «pobremente seleccionados» y «seleccionados con extrema pobreza», respectivamente.

Podemos asociar el aumento del valor de la desviación en φ , es decir, el menor grado

de selección, con la localización de la muestra. Parece deducirse que en esta terraza la desviación en ϕ presenta valores comprendidos entre 1,7 y 3,5 excepto en las zonas afectadas por aportes laterales de algún barranco o arroyo afluente, aunque éste sea poco importante. La influencia de los aportes laterales se pone de manifiesto también en las curvas acumulativas correspondientes.

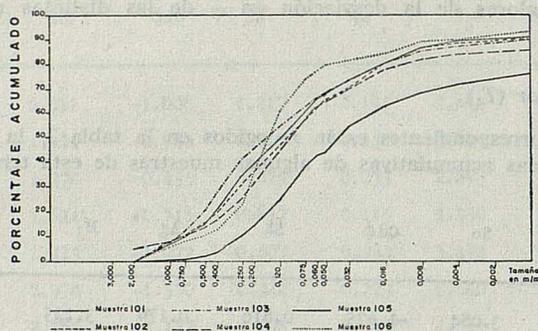


FIG. 2. — Curvas granulométricas acumulativas de algunas muestras de la terraza inferior (T_1).

Muestra	QDA	So	Qd ϕ	SK	Ag	M ₃	σI	$\alpha \phi$
201	0.210	2.671	-1.418	0.791	0.207	2.888	2.462	0.336
202	0.094	3.306	-1.725	0.768	0.177	4.622	3.030	0.270
203	0.196	2.689	-1.427	0.793	0.191	3.069	2.639	0.317
204	0.079	3.026	-1.598	0.578	0.234	4.655	2.755	0.366
205	0.202	2.801	-1.486	0.502	0.196	3.001	2.629	0.450
206	0.182	2.417	-1.273	0.540	0.182	2.798	2.293	0.497
207	0.083	6.337	-2.664	0.327	0.178	5.640	4.126	0.470
208	0.105	2.611	-1.384	0.812	0.185	4.050	2.803	0.356
209	0.355	6.848	-2.776	1.003	0.322	3.910	3,548	0.075
210	0.028	1.815	-0.889	0.944	0.201	4.990	1.914	0.321
212	0.118	2.987	-1.579	0.411	0.273	3.814	2.572	0.552
213	0.117	4.538	-2.182	0.408	0.109	4.461	3.412	0.261
214	0.123	4.429	-2.087	0.229	0.131	4.627	4.053	0.675
215	0.119	2.997	-1.584	0.318	0.352	3.555	2.150	0.556
216	0.133	2.142	-1.099	0.834	0.135	3.018	2.245	0.404
217	0.130	5.476	-2.453	0.243	0.126	4.690	3.754	0.492
218	0.086	3.858	-1.948	0.254	0.239	5.105	3.947	0.699

Tabla 3.— Indices granulométricos de las muestras de la terraza media-inferior (T_2).

LAS TERRAZAS DEL RIO GALLEGO EN SU CURSO MEDIO-INFERIOR

Respecto a la asimetría en φ , cabe reseñar que, excepto en las muestras 114, 115 y 123, las curvas de frecuencia están desplazadas hacia los «finos».

4.3.3. Terraza media inferior (T_2)

Los resultados correspondientes están recogidos en la tabla 3; las curvas granulométricas de algunas muestras de esta terraza están en la figura 3.

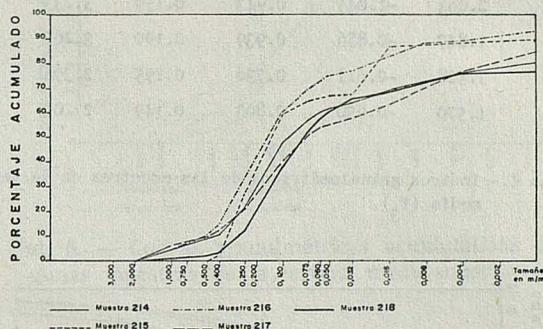


FIG. 3. — Curvas granulométricas acumulativas de algunas muestras de la terraza media-inferior (T_2).

Los valores de la desviación en φ varían entre 1,914 para la muestra 210 y 4,126 para la muestra 207.

También en esta terraza los valores mayores de la desviación en φ se encuentran en las muestras tomadas en la proximidad de un afluente. Así ocurre con las muestras 207 y 209, afectadas por los aportes del río Sotón, y la muestra 214, que podría estarlo por el baranco que sale al S. de San Mateo de Gállego. Los altos valores que presentan las muestras 217 y 218 no son fáciles de interpretar, aunque se podría pensar en posibles barrancos existentes cuando se depositaron los materiales de esta terraza, hoy desaparecidos.

Respecto a la asimetría en φ , $\alpha\varphi$, toma valores comprendidos entre 0,075 para la muestra 209 y 0,699 para la muestra 218; es decir que en todas ellas la curva se desplaza de la moda hacia la región de los «finos».

Otro dato a destacar es la forma de la curva acumulativa (fig. 3) de la muestra 215, claramente bimodal, lo que hace pensar en la presencia de dos «poblaciones»; la del río Gállego y la del barranco del S. de San Mateo de Gállego.

4.3.4. Terraza media (T_3)

Los resultados del estudio de las muestras de esta terraza están recogidos en la tabla 4 y en la figura 4.

La desviación en φ presenta valores comprendidos entre 1,252 para la muestra 308, y 2,680 para la muestra 303, que son más bajos en conjunto que los de las muestras de las terrazas hasta ahora estudiadas. Son ya materiales «pobremente seleccionados» (FOLK y WARD) (15). Se observa también que el grado de selección se va haciendo mejor en el sentido de la corriente fluvial.

La asimetría φ también toma valores positivos como en la mayoría de las muestras estudiadas.

Las curvas acumulativas son las típicas curvas sigmoideas de TRICART (17), características de una acumulación libre (figura 4).

Muestra	QDA	So	Qdφ	SK	Ag	M ₃	σ I	α φ
301	0.492	3.473	-1.796	1.051	0.240	1.969	2.332	0.080
302	0.419	3.194	-1.676	0.928	0.238	2.067	2.290	0.202
303	0.238	2.710	-1.438	1.005	0.222	2.911	2.680	0.205
304	0.152	2.273	-1.185	0.895	0.149	3.158	2.563	0.309
305	0.128	2.064	-1.045	0.943	0.159	3.233	2.399	0.325
306	0.090	1.847	-0.886	0.939	0.190	3.267	1.987	0.405
307	0.096	1.528	-0.611	0.736	0.195	2.398	1.269	0.404
308	0.110	1.570	-0.650	0.803	0.149	2.206	1.252	0.240

Tabla 4.- Índices granulométricos de las muestras de la terraza media (T₃).

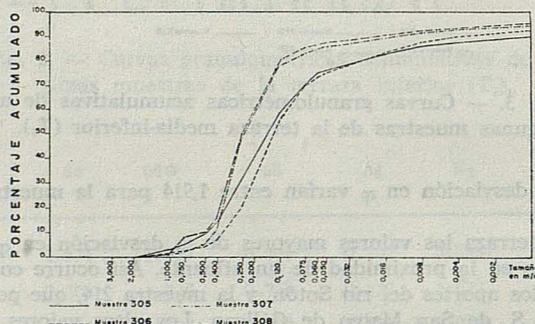


FIG. 4. — Curvas granulométricas acumulativas de algunas muestras de la terraza media (T₃).

4.3.5. Terraza media superior (T₄)

Los resultados correspondientes se presentan en la tabla 5 y en la figura 5. En la tabla citada figuran además los resultados obtenidos con la muestra A-1, cogida en las proxi-

Muestra	QDA	So	Qdφ	SK	Ag	M ₃	σ I	α φ
401	0.132	2.454	-1.295	0.619	0.167	3.665	3.016	0.545
402	0.162	3.895	-1.962	0.473	0.079	4.025	3.756	0.428
403	0.196	3.781	-1.919	0.435	0.183	3.763	3.469	0.444
404	0.497	5.249	-2.392	1.413	0.233	3.203	3.800	0.055
A-1	0.058	5.157	-2.366	0.724	0.116	5.960	4.146	0.383

Tabla 5.- Índices granulométricos de las muestras de la terraza media-superior (T₄).

midades de la Academia General Militar, en lo que BOMER (1) considera cuarta terraza del Gállego, y que a nosotros nos parece una terraza alta del Ebro que enlaza con un glacis hacia el NW.

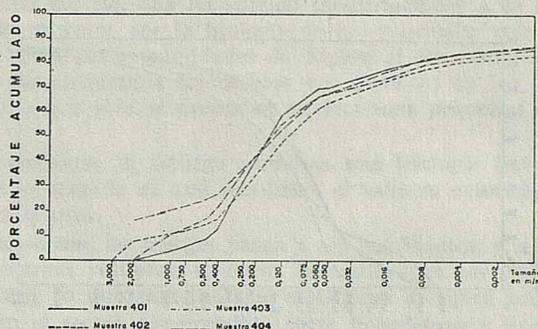


FIG. 5. — Curvas granulométricas acumulativas de algunas muestras de la terraza media-superior (T_4).

Consecuencia de los pocos restos que quedan de esta terraza es el pequeño número de muestras tomadas de ella; por eso es difícil obtener conclusiones válidas. Sin embargo, podemos observar que los valores de la desviación en φ están bastante próximos (varían entre 3,016 y 3,800), y son relativamente altos, lo que habla de una mala selección.

El estudio granulométrico de la muestra A-1 confirma que no es asociable a esta terraza. Así se deduce, sobre todo de la desviación en φ , es decir, σI , y de la media M_3 , que son más altos que los que presentan las otras muestras de la terraza.

4.3.6. Terraza superior (T_5)

Los resultados correspondientes se presentan en la tabla 6 y en la figura 6.

Podemos observar que, aunque la selección es pobre, los valores de la desviación en φ no son tan altos como en las terrazas anteriores, así como que los valores de la asimetría en φ presentan valores más próximos a cero que en las demás muestras.

Muestra	QDA	So	Qd ϕ	SK	Ag	M_3	σI	$\alpha\phi$
501	0.180	1.931	-0.949	1.062	0.135	2.112	1.727	0.041
502	0.093	1.669	-0.739	0.953	0.237	2.786	1.296	0.255
503	0.179	2.129	-1.090	0.743	0.174	2.511	1.932	0.317
504	0.241	2.865	-1.519	1.238	0.118	2.672	2.692	0.021

Tabla 6.- Índices granulométricos de las muestras de la terraza superior (T_5).

Como resumen de los datos granulométricos podemos decir que los materiales depositados por el río Gállego en las distintas terrazas están pobremente seleccionados, disminuyendo localmente el grado de selección como consecuencia de los aportes laterales de los distintos arroyos y barrancos afluentes.

También puede observarse que las terrazas más altas presentan curvas de frecuencia menos asimétricas, y que, de un modo general, la media M_3 disminuye para las terrazas más altas, es decir, que el tamaño medio de las partículas aumenta.

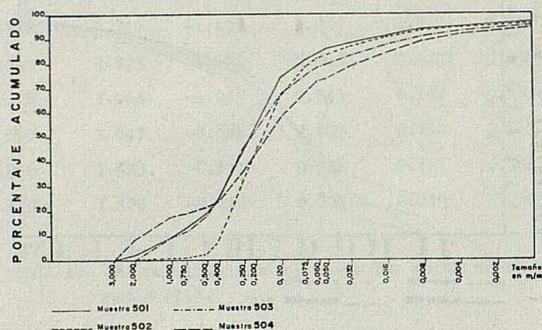


FIG. 6. — Curvas granulométricas acumulativas de la terraza superior (T_3).

4.4. Contenido de carbonatos

Los posibles carbonatos presentes en las muestras pueden encontrarse tanto en los granos como en la matriz o en el cemento. Con la técnica utilizada determinamos el contenido total de carbonatos solubles en CIH 1:1, sin especificar si pertenecen al cemento, a la matriz o a los granos.

En el lecho mayor varía entre 26 % para la muestra 013 y 46,6 % para la muestra 003, tomando la media de las distintas muestras un valor de 35,7 %.

En la terraza inferior el contenido varía entre límites más amplios: 27,4 % para la muestra 128, y 66,5 % para la muestra 115. Pero este valor extremo es poco representativo, pues el inmediatamente inferior es de 55,2 % para la muestra 101. Probablemente el alto porcentaje de la muestra 115 sea debido a los aportes calcáreos del río Sotón. La media de los distintos valores de esta terraza es de 42,1 %.

El contenido de carbonatos de la terraza media inferior varía entre el 18 % para la muestra 207 y el 63,4 %, que presenta la muestra 214. El valor obtenido para la muestra 207 resulta extremadamente bajo respecto a los de las demás muestras. El contenido medio es de 43,4 %.

En la terraza media obtenemos valores más próximos en todas las muestras ya que los porcentajes extremos son 36,7 % para la muestra 306, y 51,5 % para la 303. El valor medio es de 44,5 %.

Las muestras de la terraza media superior presentan los valores más altos para el contenido en carbonatos. Varían entre 60,7 % para la muestra 401, y 72 % para la muestra 404. El valor medio es de 67,5 %.

En la terraza superior los valores oscilan entre 33,5 % para la muestra 503, y 53 % para la muestra 502, con un valor medio de 44,6 %.

Podemos observar, por tanto, un aumento gradual del contenido en carbonatos a medida que consideramos terrazas superiores, si bien la terraza media superior (T_4) presenta valores más altos que la terraza superior (T_3).

5. Discusión

El trazado del curso del río, que ha sufrido modificaciones a lo largo del Cuaternario, está condicionado en parte por la litología de los materiales que atraviesa. Desde el Pantano de la Peña hasta las proximidades de Riglos, el río atraviesa materiales duros (calizas, areniscas y conglomerados mesozoicos y/o eocenos) en los que va fuertemente encajado, lo que explica que sólo se presenten en esta zona pequeños restos de la terraza inferior.

Entre Riglos y Puendeluna el Gállego atraviesa una litología formada por margas y areniscas alternantes; el trazado es casi rectilíneo, el valle se ensancha y aparecen restos de las dos terrazas inferiores.

Hacia el S. de Puendeluna, las margas pasan a ser dominantes, y, a la altura de Marracos empiezan a ser margas yesíferas, es decir, los materiales por los que discurre el río se vuelven más blandos, lo que permitió que el Gállego divagara por esta zona.

Es precisamente en el sector comprendido entre Puendeluna y San Mateo de Gállego donde se conservan los restos de las tres terrazas superiores, y siempre en la margen izquierda. La presencia de restos de la terraza superior en la Atalayeta, al SW. del Pantano de Tormos, y a unos 5 Km. del cauce actual, y, al S., en la Sarda, a unos 8-10 Km. de dicho cauce, nos permite asegurar que el curso más antiguo conocido del Gállego describía una amplia curva hacia el E. en dicha zona. A lo largo del Cuaternario el río se ha ido aproximando a su actual cauce casi rectilíneo buscando su perfil de equilibrio, y este desplazamiento paulatino hacia el W. explica la disimetría del valle, que se hace máxima en el tramo comprendido entre Puendeluna y San Mateo de Gállego. En efecto, la ladera E. presenta un perfil mucho más tendido que la W.

También parece evidente que la confluencia con el Ebro ha sufrido notables desplazamientos, dada la gran extensión de la terraza media inferior al S. de Peñaflores y Villanueva de Gállego.

En cuanto al origen de las terrazas estamos de acuerdo con BOMER (1) al afirmar que son de tipo climático, producidas como consecuencia de la alternancia de periodos pluviales e interpluviales a lo largo del Cuaternario.

El análisis de los valores de la desviación en φ nos indica que los materiales de las distintas terrazas están mal clasificados, de lo que se deduce que el régimen hidrodinámico del río ha sido variable, lo cual es perfectamente lógico, ya que pequeñas variaciones climáticas o cambios locales del perfil longitudinal, modifican el régimen de la corriente fluvial.

La mayoría de las posibles modificaciones del régimen no las hemos podido poner de manifiesto, pero sí son muy llamativas y fácilmente observables las debidas a aportes laterales de ríos, arroyos o barrancos.

En cuanto al tamaño medio de las partículas, medido por la media M_3 de Mc CAMMON (14) se observa, lógicamente, que disminuye dentro de cada terraza en el sentido de la corriente (M_3 aumenta), y que, de un modo general, aumenta a medida que se consideran terrazas más altas (M_3 disminuye). Se puede afirmar, por tanto, que el río ha ido disminuyendo su capacidad de transporte a lo largo del Cuaternario. Teóricamente hay dos factores que han podido influir en ello: la disminución del caudal, y la suavización de la pendiente. No tenemos datos precisos para invocar el primer factor, pero BOMER (1) ha demostrado que los perfiles longitudinales de las distintas terrazas convergen hacia la desembocadura.

Ya hemos visto en 4.4 que los materiales depositados por el Gállego en las distintas terrazas presentan un elevado contenido en carbonatos, aunque no sea posible decir si se encuentran en los granos, en la matriz o en el cemento.

También vemos que las terrazas más antiguas están más cementadas y presentan un porcentaje más alto de carbonatos. El hecho de que la cementación progrese de abajo

a arriba, encontrándose las más importantes costras calcáreas hacia el techo, nos lleva a pensar en un mecanismo de exudación como explicativo de su génesis.

Las aguas de lluvia, ligeramente ácidas, pueden disminuir más su pH por la acción de la cobertura vegetal, aumentando su contenido en CO_2 , y haciendo posible la disolución parcial de los materiales calizos. En las terrazas del Gállego las condiciones fueron excelentes para ello; basta pensar que, además de la presencia importante de cantos de calizas en las terrazas, los glaciares son esencialmente calizos, y, con su topografía ligeramente inclinada que enlaza con las terrazas casi planas, enviarían a estas aguas cargadas en $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$. La posterior ascensión de estas aguas calizas por capilaridad precipitaría el CO_3Ca al ponerse en contacto con el aire que tiene menor presión parcial de CO_2 . Si además pensamos en un aumento de la evaporación o de la evapotranspiración, el mecanismo se exalta.

BIROT (18) sugiere para la formación de estas costras calcáreas un clima de tipo mediterráneo, o incluso más seco, en el que las lluvias no coincidan con la estación fría. Estas condiciones climáticas son similares a las que presenta la zona estudiada en la actualidad. El hecho de que las terrazas más antiguas se presenten más cementadas puede justificarse por dos causas diferentes. Hay que considerar, por una parte, el mayor tiempo en el que han podido estar sometidas a este mecanismo, como único causante del mayor grado de cementación de tales terrazas. Se podría invocar como segunda causa, la posibilidad de que las condiciones climáticas reinantes anteriormente fuesen aún más favorables para ello, es decir, que el clima fuera más cálido y húmedo que el actual. No tenemos datos precisos para poder afirmar esta hipótesis, y sí, en cambio, para decir que si esto fue así, no pudo serlo en un grado importante, pues, como veremos en un trabajo de próxima publicación, en la fracción arcillosa no hemos encontrado caolinita ni gibbsita que se habrían formado en un clima de tales características.

6. Conclusiones

a) El río Gállego, en su curso medio-inferior, desde el Pantano de la Peña hasta su confluencia con el Ebro, presenta cinco terrazas diferentes siendo los restos de ellas tanto más escasos cuanto más antiguas sean las terrazas consideradas.

b) El río Gállego no ha presentado siempre el trazado casi rectilíneo que ofrece ahora. La situación de los restos de las terrazas más antiguas demuestra que el río describía una amplia curva hacia el E. entre Puendeluna y San Mateo de Gállego, y que esta curva se ha ido rectificando a lo largo del Cuaternario.

c) El régimen hidrodinámico del río Gállego ha sido poco estable a lo largo del Cuaternario, manifestándose en un bajo grado de selección de los materiales depositados por él.

d) El régimen hidrodinámico del río se ha ido haciendo más cambiante a lo largo del Cuaternario, como lo prueba que el grado de selección es menor en las terrazas más recientes.

e) La presencia de un afluente se traduce en una disminución del grado de selección.

f) Al presentar las terrazas más modernas menor pendiente longitudinal, disminuye el tamaño medio de las partículas de los mantos aluviales de dichas terrazas.

g) Los materiales depositados por el río en las diferentes terrazas son ricamente carbonatados. Las terrazas más antiguas tienen mayor contenido en carbonatos y están más cementadas hacia el techo, lo que se puede explicar por un mecanismo de exudación con un clima ligeramente cálido y húmedo en el que no coincidan las lluvias con la estación fría.

BIBLIOGRAFIA

- (1) B. BOMER: Livret-guide Exc. Pyre. V Congr. Internat. INQUA, 101-104 (1957).
- (2) E. HERNÁNDEZ-PACHECO: Bol. R. Soc. Geogr., 68, 216-246 (1928).
- (3) W. PANZER: Est. Geogr., 9, 79-130 (1948).
- (4) A. ALMERA y J. M. RÍOS: «Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 1:50.000, núm. 247 (Ayerbe)». I. G. M. E. (1950).
- (5) J. QUIRANTES: «Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 1:50.000 núm. 323 (Zuera)». I. G. M. E. (1970).
- (6) J. QUIRANTES: «Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 1:50.000, núm. 355 (Leciñena)». I. G. M. E. (1970).
- (7) O. RIBA: «Memoria explicativa y mapa geológico de síntesis a escala 1.200.000 de la hoja núm. 22 (Tudela)». I. G. M. E. (1973).
- (8) O. RIBA: «Memoria explicativa y mapa geológico de síntesis a escala 1:200.000 de la hoja 32 (Zaragoza)». I. G. M. E. (1971).
- (9) V. MASACHS: «El régimen de los ríos peninsulares». Instituto Lucas Mallada C.S.I.C. (1948).
- (10) J. I. GONZÁLEZ: «Programa para el cálculo de diversos parámetros e índices granulométricos». Centro Cálculo Univer. Zaragoza. Inédito. (1972).
- (11) W. C. KRUMBEIN: J. Sediment. Petrol., 4, 65-77 (1934).
- (12) P. D. TRASK: Econ. Geol., 25, 581-599 (1930).
- (13) W. C. KRUMBEIN: Am. J. Sci., 32, 98-111 (1936).
- (14) R. B. Mc CAMMON: J. Geol., 70, 453-465 (1962).
- (15) R. L. FOLK y W. C. WARD: J. Sediment. Petrol., 27, 3-27 (1957).
- (16) D. L. INMAN: J. Sediment. Petrol., 22, 125-145 (1952).
- (17) J. TRICART: «Principes et méthodes de la Geomorphologie». Masson (1965).
- (18) P. BIROT: «La géomorphologie quaternaire dans les régions méditerranéennes». En: «Estudes françaises sur le Quaternaire». C. N. R. S., 173-193 (1969).

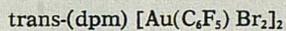
ERRATA

PENTAFLUOROFENILCOMPLEJOS DE ORO (I) Y ORO (III) CON DIFOSFINAS

R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE y J. GARCÍA

Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza, 31, 77 (1976).

Pág. 80, 6.ª línea la fórmula del compuesto debe ser



Pág. 80, la Tabla 3 debe corregirse así:

<i>Complejo</i>	$\nu_{\text{Au-X}}$	$\nu_{\text{Au-X}}$ b_1 asim	$\nu_{\text{Au-X}}$ a_1 sim
(dpb) [AuCl] ₂	312 m	—	—
(dpm) [AuCl] ₂	329 s	—	—
trans-(dpm) [Au(C ₆ F ₅) Cl ₂] ₂	—	370 m	a
(dpm) [Au(C ₆ F ₅) I ₂] ₂	—	202 m	210 m

a) Probablemente esta absorción está enmascarada por b, asim.