REVISTA

DE LA

ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES

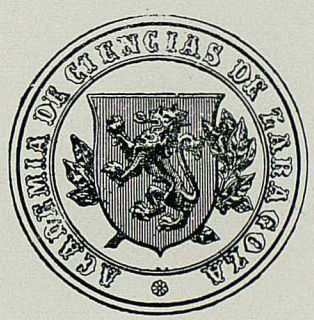
DE

ZARAGOZA

SERIE 2.ª

TOMO XXXII

Núm. 3-4



1977

INDICE DE MATERIAS

V. R. Varea. — *Envolturas Hamiltonianas débiles en un álgebra* 133

J. Lafuente. — *Sobre clases de Schunck normales. Las clases derivadas.* 141

J. Otal. — *Propiedades centrales con respecto a una clase de grupos y clases generalizadas asociadas* 149

F. Gómez-Beltrán y A. Larena. — *Análisis espectral de complejos de níquel (II) con tetrametiletilenodiamina* 159

V. Lambies y J. Beltrán. — *Estudio de la formación de CdS, por vía seca, a partir de CdO y S* 169

I. Gracia y C. Elejalde. — *Boro, Magnesio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Plomo, Galio, Germanio, y Sicilio, en aguas de lluvia de Vizcaya* 177

I. Gracia y C. Elejalde. — *Sodio, Magnesio, Cromo, Aluminio, Titanio, Cobre, Plata, Cinc, Cobalto y Níquel, en polvos atmosféricos sedimentables de Vizcaya* 185

R. Usón, J. Forniés, P. Espinet y M. P. García. — *Fenil derivados catiónicos de Pt (II)* 193

F. Gómez Beltrán y A. Larena. — *Complejos formados por tetrametiletilenodiamina y Cobalto (III)* 199

J. González Martínez y F. Arrese Serrano. — *Las terrazas del río Gállego en su curso medio-inferior. — 2. Estudio mineralógico* 217

J. M. González López, C. Fernández-Nieto, J. González Martínez y F. Arrese Serrano. — *Nuevos datos sobre la Mineralogía y génesis del yacimiento de magnesitas del puerto de Velate (Navarra)* 229

ENVOLTURAS HAMILTONIANAS DEBILES EN UN ALGEBRA

POR

V. R. VAREA

Departamento de Algebra y Fundamentos
Universidad de Zaragoza, España

Abstract

A finite-dimensional Lie algebra is nilpotent if and only if each maximal subalgebra is an ideal, as is proved by Barnes. This characterization of nilpotence is posterior to its finite-group counterpart, developed by Wielandt. It is not valid, however, with either alternative or Jordan algebras. Towers gives the structure of an algebra, in wich every subalgebra is an ideal (weak-Hamiltonian algebras, wH).

On the other hand, the Cartan subalgebras of a Lie algebra happen to be the nilpotent-projectors. An analogous result is obtained for solvable finite groups.

The nilpotent projectors in associative algebras, studied in (5), turn out to be the maximal nilpotent subalgebras and are never self-idealizing.

It is our aim to infer the self-idealizer property modifying the nilpotence as little as possible. In order to do so, we study wH-projectors in an algebra (because of their close relationship with nilpotence).

We prove that they occur in any alegbra, and that in non-nilpotent algebras they are the idealizers of the subalgebras generated by the principal idempotents. Finally, we characterize these projectors as the self-idealizing wH subalgebras, a property that remind us of Cartan subalgebras in Lie algebras.

All the algebras under consideration are associative, of finite dimension on a given field F. The results can be applied to either alternative or Jordan algebras, with characteristic $F \neq 2$, by using Peirce's decomposition.

Introducción

Barnes en 1967, extenidendo los argumentos clásicos, prueba la existencia de subálgebras de Cartan en álgebras de Lie de dimensión finita, excepto en el caso de álgebras de Lie no-resolubles sobre cuerpos de relativamente pocos elementos. Pues con esta condición sobre el cuerpo, las subálgebras de Cartan coinciden con las subálgebras de Engel minimales (sub-álgebras definidas a través de la transformación adjunta).

En 1968, Barnes y Gastineau-Hills introducen en álgebras de Lie la teoría de formaciones saturadas, resultando que en toda álgebra de Lie de dimensión finita las subálgebras de Cartan son precisamente las envolturas nilpotentes.

En álgebras alternativas fue Foster en 1971 quien inspirándose en el trabajo de Barnes define una transformación lineal y con ella una nilpotencia (a-nilptencia), introduciendo por este camino las subálgebras de Cartan en esta clase de álgebras. Si el cuerpo es al-

gebraicamente cerrado, estas subálgebras se determinan mediante la descomposición de Peirce, y para la construcción en caso más general se sigue el desarrollo de Barnes en el caso de Lie.

Sin embargo, no es cierto en álgebras alternativas que estas subálgebras de Cartan sean las envolturas nilpotentes, que como ya hemos citado es cierto en álgebras de Lie y también, análogamente, en grupos finitos resolubles.

En el caso particular de álgebras asociativas, la nilpotencia introducida por Foster (a-nilpotencia) coincide con la Lie-nilpotencia. Y si el cuerpo tiene suficientes elementos, las subálgebras de Cartan son precisamente las subálgebras de Cartan del álgebra de Lie subyacente. Por este motivo, en (5) se estudian las envolturas en un álgebra asociativa, resultando ser las subálgebras nilpotentes maximales, y no siendo nunca autoidealizadoras. Este inconveniente se soslaya en (5) considerando en el idealizador solamente los elementos nilpotentes.

Nuestro objetivo es modificar lo menos posible la nilpotencia manteniendo la condición de autoidealizador, y estudiar así un tipo de subálgebras análogas a las subálgebras de Cartan de álgebras de Lie, desde el punto de vista de teoría de formaciones. Para ello consideramos la clase de las álgebras cuyas subálgebras maximales son ideales, que llamaremos Hamiltonianas débiles (H. d.). Es conocido que tanto en grupos finitos como en álgebras de Lie de dimensión finita esta condición es equivalente a la nilpotencia. Towers caracteriza las álgebras asociativas H. d. como nilpotentees o como $N \oplus B$ siendo N nilpotente y B engendrada por un idempotente

Es natural, desde este punto de vista, estudiar las envolturas *H. d.* en un álgebra (por su estrecha relación con las nilpotentes). Así obtenemos que en cualquier álgebra existen estas envolturas, y que en álgebras no nilpotentes son precisamente los idealizadores de las subálgebras engendradas por idempotentes principales. Finalmente, las caracterizamos como las subálgebras *H. d.* que son autoidealizadoras, propiedad que recuerda a las subálgebras de Cartan en álgebras de Lie.

Todas las álgebras consideradas son asociativas de dimensión finita sobre un cuerpo arbitrario F. Los resultados se pueden extender a álgebras alternativas y a las de Jordán, con caract. $F \neq 2$ debido al uso de la descomposición de Peirce.

1. Notaciones

a) $F(A)$ es el radical nilpotente del álgebra A.

b) Siendo $e \in A$ idempotente, $A_o = \{x \in A \mid xe = ex = 0\}$.

c) Si $a \in A$, indicamos por $<a>$ a la subálgebra de A engendrada por el elemento a.

d) $\psi(A)$ es el mayor ideal de A contenido en la subálgebra de Frattini de A.

2. Definición

Decimos que un álgebra A es Halmitoniana débil (H. d.) si toda subálgebra maximal de A es ideal en A.

Un álgebra A es H. d. si y sólo si A es nilpotente o $A = F(A) \oplus <e>$ con e idempotente. ((6), 5-2).

3. Proposición

Sea e un elemento idempotente de un álgebra A y $B = <e>$. Entonces:

1.° $I_A(B) = B \oplus A_o$, y $F(I_A(B)) = F(A_o)$.

2.° $I_A(B)$ es Hamiltoniana débil si y sólo si «e» es un idempotente principal en A.

3.° $I_A(B)$ es Hamiltoniana débil si y sólo si «e» es un idempotente principal en $I_A(B)$.

4.° Si $Q \leq A$ y Q Hamiltoniano débil y $B \leq Q$ entonces:

$$F(Q) \leq A_o \leq I_A(B) \quad \text{y} \quad Q \leq I_A(B).$$

Consecuentemente, si «e» es un idempotente principal, $I_A(B)$ es subálgebra Hamiltoniana débil maximal. (Por encima de $I_A(B)$ no existen subálgebras de A H. d.).

Demostración

1.° Sea $A = A_o + A_1 + A_{1/2}$ la descomposición de Peirce de A relativa al elemento «e». Tenemos $A_o B = B A_o = 0$ y de aquí resulta que $A_o \leq I_A(B)$, A_o es ideal en $A_o + B$ y $B \cap A_o = 0$.

Veamos ahora que $A_o \oplus B$ es ideal en $I_A(B)$. En efecto: $(B + A_o) I_A(B) \leq B I_A(B) + A_o I_A(B) \leq B + A_o$ puesto que si $x \in A_o$, $y \in I_A(B)$ se tiene $e(xy) = (ex) y = 0$ $(xy) e = x(ye) = x(te) = t(xe) = 0$ para algún $t \in F$. Así $xy \in A_o$. Análogamente, multiplicando al otro lado. Por lo tanto $B \oplus A_o \leq I_A(B)$.

Finalmente veamos que $B \oplus A_o = I_A(B)$. Para ello, sea $I_A(B) = I_o + I_1 + I_{1/2}$ la descomposición de Peirce de $I_A(B)$ respecto al elemento «e». Se tiene:

$y_1 + y_{1/2} = ey_1 + ey_{1/2} + y_{1/2} e \in e(I_1 + I_{1/2}) + I_{1/2} e \leq B \oplus A_o$ ($y_1 \in I_1$, $y_{1/2} \in I_{1/2}$), puesto que $e \in B \oplus A_o$ que es un ideal en $I_A(B)$.

Por consiguiente,

$$I_1 + I_{1/2} \leq B \oplus A_o \text{ y}$$

$$I_A(B) = I_o + (B \oplus A_o).$$

Ahora bien,

$$I_o = A_o \cap I_A(B) = A_o.$$

Así, $I_A(B) = B \oplus A_o$.

La última afirmación se deduce de que

$$I_o \leq F(I_A(B)) + I_o \leq I_A(B)$$

y entonces

$$F(I_A(B)) \leq I_o \quad \text{ó} \quad F(I_A(B)) + I_o = I_A(B)$$

y en este último caso $I_A(B)/I_o$ es nilpotente, contradicción.

Por tanto,

$$F(I_A(B)) \leq F(I_A(B)) \cap I_o = F(I_o)$$

2.° Si $I_A(B)$ es Hamiltoniana débil,

$$F(I_A(B)) \approx I_A(B)/B = (B + A_o)/B \approx A_o$$

luego A_o es nilpotente, por lo que «e» es idempotente principal en A. Recíprocamente, si «e» es principal en A, A_o es nilpotente y entonces $I_A(B)$ es Hamiltoniana débil por (1.°).

3.° Resulta de que $I_o = A \cap I_A(B) = A_o$.

4.° Si Q es Hamiltoniana débil y $B \leq Q$ entonces, Q no es nilpotente y

$$Q = \langle e' \rangle \oplus F(Q).$$

Ahora bien, $e = te' + h$ con $h \in F(Q)$ y $t \in F$.

Suponiendo que n es el exponente de $F(Q)$, se tiene:

$$e = t^n e,$$

y entonces

$$B = \langle e' \rangle.$$

Recordemos los siguientes conceptos:

4. Definiciones

1.ª Una clase de álgebra H cerrada por imágenes homomorfas, se dice Homomorfo.

2.ª Dado un homomorfo H y un álgebra A, llamamos envoltura de H en A a toda subálgebra E de A que verifique:

a) $E \in H$.

b) Si $E \leq S \leq A$ con $S/K \in H$, entonces $S = E + K$.

3.ª Un homomorfo H se dice ψ-saturado si

$$A/\psi(A) \in H \text{ implica que } A \in H$$

Ver |5| para resultados sobre homomorfos en álgebras asociativas.

En |5| se demuestra la existencia de envolturas en cualquier álgebra asociativa respecto a ciertas clases, entre ellas las nilpotentes. Obteniéndose que en toda álgebra asociativa, las subálgebras nilpotentes maximales son precisamente las envolturas nilpotentes del álgebra, todas ellas contienen al radical nilpotente, pero naturalmente, ninguna es autoidealizadora.

Puesto que la clase de las álgebras Hamiltonianas débiles es un homomorfo, s-cerrado y ψ-saturado conteniedo propiamente a las nilpotentes y estrechamente relacionadas con ellas, es natural estudiar las envolturas Hamiltonianas débiles en un álgebra.

5. Teorema

Sea e un elemento idempotente principal de un álgebra A. Entonces, $I_B(B)$ es una envoltura Hamiltoniana débil de A, siendo $B = \langle e \rangle$.

Demostración

Por 3. 2.°, $I_A(B)$ es Hamiltoniana débil. Llamemos $Q = I_A(B)$ y supongamos que $Q \leq S \leq A$ con S/K Hamiltoniana débil.

Veamos que $Q + K = S$.

Supongamos que $Q + K \neq S$, entonces existe $M < S$ maximal tal que $Q + K \leq M < S$. Por ser S/K H. d. se tiene que M es ideal en S.

Sea ahora $S = S_0 + S_1 + S_{1/2}$ la descomposición de Peirce de S relativa al elemento e. Tomemos

$$z_1 \in S_1 \quad \text{y} \quad z_{1/2} \in S_{1/2}.$$

$$z_1 + z_{1/2} = e z_1 + e z_{1/2} + z_{1/2} e \in e(S_1 + S_{1/2}) + S_{1/2} e \leq M.$$

Por tanto,

$$S_1 + S_{1/2} \leq M \quad \text{y} \quad S = S_0 + M.$$

Por otra parte, $S_0 = A_0 \cap S$ y como $A_0 \leq Q \leq S$ (v. 1. 1.ª), resulta

$$S_0 = A_0 \leq Q \leq M.$$

Así deducimos que $S = M$ en contradicción con la maximalidad de M. //

6. Lema

Sea Q una envoltura Hamiltoniana débil de un álgebra A. Entonces, $Q = I_A(Q)$.

Demostración

Si $Q \neq I_A(Q)$ existe una subálgebra no cero S/Q de $I_A(Q)/Q$ con S/Q engendrada por un idempotente, por no ser $I_A(Q)/Q$ nilpotente, en contradicción con ser Q envoltura H. d. //

Más tarde demostraremos que es cierto también el recíproco.

7. Teorema

Sea Q una subálgebra de un álgebra no-nilpotente A. Entonces Q es envoltura Hamiltoniana débil de A si y sólo si $Q = I_A(<e>)$ con «e» idempotente principal de A.

Demostración

$\Rightarrow$) I) Supongamos que A posee identidad.

Observemos que entonces

$$Q = <1_A>.$$

En efecto:

$$(Q + <1_A>)/Q$$

es Hamiltoniana débil por lo que

$$<1_A> \leq Q$$

y al ser Q H. d. deducimos que

$$Q = <1_A>. \quad \text{(v. 1.4).}$$

II) Supongamos que

$$\text{dím } A = 2 \quad \text{y} \quad F(A) \neq 0.$$

Entonces,

$$\text{dím } F(A) = 1, \quad A = Q + F(A)$$

por ser $A/F(A)$ H. d. y tenemos que Q no es nilpotente y dím $Q \geq 1$. Así,

$$Q = <e> \oplus F(Q) \text{ con } e \text{ idempotente.}$$

1.° Si $F(Q) \neq 0$, tenemos que $A = Q = I_A(<e>)$ y e es principal en A (v. 1. 2.ª).

2.° Si $F(Q) = 0$, $I_A(Q) = Q = I_A(<e> = A_0 \oplus Q$ (v. 1 1.°) por lo que $A_0 = 0$ y e es idempotente principal.

III) Sea ahora A contraejemplo minimal.

Desde luego $F(A) \neq 0$ y como $(Q + F(A))/F(A)$ es envoltura H. d. de $A/F(A)$, se tiene $(Q + F(A))/F(A) = <u> + F(A)>$ siendo $u + F(A) = 1_{A/F(A)}$, (por I). Así deducimos que Q no es nilpotente.

Por tanto, $Q = F(Q) \oplus <e>$ con «e» idempotente y $Q \leq I_A(<e>)$.

Distingamos los dos siguientes casos:

1.° $I_A(<e>) < A$. Entonces, como Q es envoltura Hamiltoniana débil de $I_A(<e>)$ y dím $I_A(<e>) <$ dím A, por hipótesis de inducción $Q = I_{I(<e>)}(<e'>)$ con e' idempotente principal en $I_A(<e>)$. Pero evidentemente, $e' = e$ y «e» es principal en A (v. 1. 3.ª). Además, $Q = I_A(<e>)$

2.° $I_A(<e>) = A$. Entonces, $A = A_0 \oplus <e>$. $F(A) = F(A_0)$, (v. 1.1).

Ahora, $Q' = <e> \oplus (F(Q) + F(A))$ es subálgebra H. d. de A, conteniendo a Q, luego por ser Q envoltura H. d. deducimos que $Q' = Q$ y de aquí $F(A) \leq F(Q) < Q$ y como dím $Q/F(A) = 1$ resulta que $F(A) = F(Q)$. Por consiguiente, Q es ideal de A. Aplicando ahora el Lema anterior, se tiene $Q = A = I_A(<e>)$ y finalmente «e» es idempotente principal de A por (1.2). //

8. Teorema

Sea Q una subálgebra de un álgebra no-nilpotente A. Entonces, Q es envoltura Hamiltoniana débil de A si y sólo si Q es H. d. y $Q = I_A(Q)$.

Demostración

$\Rightarrow$) Es el Lema 6.

$\Leftarrow$) Primero observemos que Q no puede ser nilpotente por ser autoidealizadora. Efectuemos ahora los siguientes pasos:

I) Supongamos que dím $A = 2$. Si A es H. d. entonces $Q = A$. En el caso de que A no sea H. d., dím $Q = 1$ y si $O \neq A/K$ es H. d. se tiene que dím $K = 1$, y $Q + K = A$ ó $Q + K = Q$, pero esto último implica $K = Q$ que contradice el que Q sea autoidealizadora. Por consiguiente $Q + K = A$ y Q es envoltura H. d. de A.

II) Sea ahora A contraejemplo minimal. Por ser Q no-nilpotente, $Q = F(Q) \oplus <e>$. Distingamos los dos siguientes casos:

1.° $I_A(<e>) < A$. Entonces, como Q es autoidealizadora en $I_A(<e>)$, por hipótesis de inducción Q es envoltura H. d. de $I_A(<e>)$ y entonces por (7) $Q = I_{I(<e>)}(<e'>)$ con e' idempotente principal en $I_A(<e>)$. Pero evidentemente, $e' = e$ y e es principal en A (v. 1.2). Además $Q = I_A(<e>)$ y aplicando (5) deducimos que Q es envoltura H. d. de A.

2.° $I_A(<e>) = A$. En este caso, $A = A_0 \oplus <e>$, $F(A) = F(A_0)$ (v. 1. 1.°). Veamos además que $F(A) \leq F(Q)$, pues si $F(Q) < F(A) + F(Q)$ se tiene, por ser $F(A) + F(Q)$ nilpotente, que existe H tal que

$$F(Q) < H \leq F(A) + F(Q) \leq A_0 \text{ con } F(Q) \lhd H.$$

Entonces, $H + Q \leq A$ pues $HQ = HF(Q) + H<e> = HF(Q) \leq F(Q)$. Además, $Q \trianglelefteq H + Q$ y por ser Q autoidealizadora deducimos que $F(Q) < H \leq Q$ y de aquí $H = Q$ en contradicción con la no-nilpotencia de Q.

En consecuencia $(F(A) \leq F(Q)$. Pero además, $Q/F(A)$ es autoidealizadora en $A/F(A)$ luego dim $Q/F(A) = 1$ y necesariamente $F(A) = F(Q)$.

Con todo esto llegamos a que Q es ideal en A, luego $Q = A$. //

9. Corolario 1.°

a) Toda álgebra posee envolturas Hamiltonianas débiles.

b) En un álgebra no-nilpotente, las envolturas H. d. son precisamente los idealizadores de las subálgebras engendradas por idempotentes principales.

c) Ninguna subálgebra nilpotente es envoltura Hamiltoniana débil en un álgebra no-nilpotente.

Demostración

El apartado (a) se deduce del hecho conocido de que en toda álgebra no nilpotente existen idempotentes principales.

10. Corolario 2.°

En un álgebra A con identidad, $<1_A>$ es la única envoltura Hamiltoniana débil de A.

Demostración

Se sigue inmediatamente de (7), pues 1_A es el único idempotente principal de A.

11. Observaciones

1.ª No toda subálgebra H. d. maximal en A es envoltura H. d. de A.

2.ª El álgebra de Lie subyacente en un álgebra asociativa Hamiltoniana débil es nilpotente. El recíproco no es cierto, así:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Algebras}\\ \text{nilpotentes}\end{array}\right\} \underset{\neq}{\subset} \left\{\begin{array}{l}\text{Algebras}\\ \text{H. d.}\end{array}\right\} \underset{\neq}{\subset} \left\{\begin{array}{l}\text{Algebras}\\ \text{Lie-nilpotentes}\end{array}\right\}$$

3.ª No existe, en general, ninguna relación entre las envolturas de las tres clases anteriores en un álgebra.

Siendo $H \leqq A$, se tiene:

a) H es envoltura nilpotente si y sólo si

$$H = \{x \in A \mid x \in I_A(H) \wedge x \text{ es nilpotente}\} \text{ (v. } |5|).$$

b) H es envoltura H. d. si y sólo si H es H. d. y $H = I_A(H)$.

c) Y si F tiene suficientes elementos, H es envoltura Lie-nilpotente si y sólo si H es subálgebra de Cartan del álgebra de Lie subyacente en A.

(H Lie nilp. $\wedge$ $H = I_A^L(H)$). Estas son las subálgebras de Cartan introducidas por Foster en el caso asociativo.

Téngase en cuenta que una envoltura H. d. es Lie nilpotente, pero se ve con ejemplos sencillos que no es necesariamente autoidealizadora en el álgebra de Lie subyacente.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Abian: *Associative Algebras.* Pergamon Press (1971).
2. D. W. Barnes: Math. Z. *101,* 350 (1967)
3. D. W. Barnes, H. Gastineau-Hills: Math. Z. *106,* 343 (1968).
4. D. M. Foster: Trans. Amer. Math. Soc., *162,* 225 (1971).
5. S. González: Publ. Dep. Algebra y Fundamentos, Universidad de Zaragoza (1977).
6. D. A. Towers: Proc. London Math. Soc. (3) *27,* 440 (1973).

SOBRE CLASES DE SCHUNCK NORMALES. LAS CLASES DERIVADAS*

POR

J. LAFUENTE

Departamento de Algebra y Fundamentos
Universidad de Zaragoza, España

Abstract

All considered groups are finite.

The normal Schunck classes are characterized (Blessenohl-Gaschütz [1]) for solvable groups as the classes of π-perfect groups for any set of primes π. The aim of this paper is to study the normal Schunck classes without restrictive hypothesis. We introduce in a natural way the concept of normal Schunck class relative to a class of groups.

If H is a homomorph, H' is the class of all groups for which the only section in H is the trivial group (s. [6], [8]). We prove that for a class χ there exists a homomorph H verifying $H' = \chi$ if and only if χ is an extensible and subgroup closed homomorph; this classes are denoted Derived classes.

We characterize the normal Schunck as the classes of χ-perfect groups (i. e., the groups G such that $G/N \in \chi$ implies $G = N$) for any Derived class χ.

The paper concludes with a characterization of normal Schunck classes relative to a Derived class by means of the classes of π-perfect groups, obtaining as a particular case that is given in [1] for solvable groups.

Las clases de grupos consideradas se supondrán no vacías y cerradas para isomorfismos. Las notaciones y terminología son las usuales. Siendo H un homomorfo, H^* es la clase de los grupos que no poseen factor no trivial H-grupo (v. [6] y [8]). B_π denotará a la clase de los grupos π-perfectos, ésto es, a los grupos sin factor no trivial π-grupo; R a la clase de los grupos resolubles y U a la de todos los grupos.

1. Clases de schunck normales relativas a una clase de grupos

En todo el párrafo, salvo mención explícita, C será un homomorfo y D una clase de grupos.

1.1 Definición

Diremos que C es D-clase de Schunck normal si

$$C \subseteq D \subseteq CC'$$

* Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral del autor, leída en la Facultad de Ciencias de Zaragoza el 2 de abril de 1977.

1.2 Proposición

i) Si $N \trianglelefteq G$, $N \in C$ y $G/N \in C'$, entonces $N = G^{c'}$.
ii) $G \in CC'$ si y sólo si $G^{c'} \in C$.
iii) $G \in CC'$ si y sólo si G posee C-envoltura normal.
iv) Si $G \in CC'$, $G^{c'}$ es subgrupo C-máximo de G, y por tanto la única C-envoltura de G.
v) $G \in CC' \Leftrightarrow G_c$ es C-envoltura de G.

Demostración

i) $G/N \in C'$ implica $G^{c'} \leq N$. Como $N \in C$, se sigue $N/G^{c'} \in C$. Pero $N/G^{c'} \trianglelefteq G/G^{c'} \in C'$ que es s-cerrada. Luego $N/G^{c'} \in C \cap C' = 1$, es decir, $N = G^{c'}$.

ii) Si $G^{c'} \in C$, como $G/G^{c'} \in C'$, $G \in CC'$. Si $G \in CC'$, por el apartado i), $G^{c'} \in C$.

iii) Si T es C-envoltura normal de G, $G/T \in C'$ y $G \in CC'$.

Recíprocamente: sea $G \in CC'$; veamos que $G^{c'}$ es C-envoltura de G. Por ii), $G^{c'} \in C$, y por tanto, $G^{c'}$ es C-envoltura de $G^{c'}$. Como $G/G^{c'} \in C'$, $1 \cong G^{c'}/G^{c'}$ es C-envoltura de $G/G^{c'}$. Se sigue que $G^{c'}$ es C-envoltura de G.

iv) Sea $C_1 \leq G$, $C_2 \in C$. Se tiene:

$$TG^{c'}/G^{c'} \trianglelefteq G/G^{c'} \in C\,; \quad TG^{c'}/G^{c'} \cong T/T \cap G^{c'} \in C,$$

luego

$$TG^{c'} = G^{c'} : T \trianglelefteq G^{c'}.$$

Supuesto que T es C-envoltura de G, es C-maximal en G, y $T \trianglelefteq G^{c'} \in C$ implica $T = G^{c'}$.

v) Si $G \in CC'$, por ii) $G^{c'} \leq G_c$ y por iv) $G_c \trianglelefteq G^{c'}$, luego $G = G^{c'}$ que es C-envoltura de G. Recíprocamente, basta aplicar iii). //

Así, se justifica la definición (1.1), que aparece como una generalización natural del concepto de clase de Schunck normal.

1.3 Proposición

Si C es D-clase de Schunck normal, entonces C es D-extensible.

Demostración

Sea $G \in D$, $N \trianglelefteq G$ y N, $G/N \in C$.

Sea T la C-envoltura (normal) de G; $G/N \in C$ implica $G = NT$. Así,

$$G/T \cong N/N \cap T \in C;$$

pero $G/T \in C'$. por lo tanto, $G = T \in C$. //

Si $C \subseteq D$ y D es un homomorfo, C es D-clase de Schunck normal si y sólo si $D \subseteq C(C' \cap D)$, ya que, si $G \in D$ se tendrá que $G/G^{c'} \in D$. En general, no es cierta la igualdad. Por ejemplo tomar D la clase de los grupos nilpotentes, C la de los 3-grupos y G el grupo simétrico de grado 3: $G \in C(C' \cap D)$ y es no nilpotente. Sin embargo, vale la igualdad en ciertos casos, como lo indica la siguiente:

1.4 Proposición

Si D es un homomorfo extensible y $C \subseteq D$, entonces C es D-clase de Schunck normal si y sólo si $D = C(C' \cap D)$.

Demostración

Sea $G \in C(C' \cap D)$; existe $T \trianglelefteq G$ con $T \in C$ y $G/T \in C' \cap D$. Como $C \subseteq D$, se tiene que $T \in D$; como D es extensible, se sigue que $G \in D$. Por lo tanto, $D \supseteq C(C' \cap D)$ que, con el comentario anterior, implica $D = C(C' \cap D)$. //

2. Clases de schunck normales. Las clases derivadas

2.1 Definición

Se dice que un homomorfo H es clase de Schunck normal, si H es U-clase de Schunck normal.

Salvo que se diga otra cosa, H representará a un homomorfo.

2.2 Teorema

H es clase de Schunck normal si y sólo si $H = H'^*$.

Demostración

Como $H \subseteq H'^*$, basta ver que H es clase de Schunck normal si y sólo si $H'^* \subseteq H$.

Si H es clase de Schunck normal, para cada G se tiene que $G^{H'} \in H$. Si $G \in H'^*$, $G = G^{H'}$, luego $G \in H$.

Recíprocamente: sea G un grupo cualquiera; como H' es extensible, $(G^{H'})^{H'} = G^{H'}$, luego $G^{H'} \in H'^*$; por la hipótesis, $G^{H'} \in H$, luego H es la clase de Schunck normal (v. (1.2) ii)). //

El siguiente teorema proporciona un método de construcción de las clases de Schunck normales; obsérvese que viene sugerido por el anterior.

2.3 Teorema

Siendo χ un homomorfo s-cerrado y extensible, la clase χ^* es una clase de Schunck normal, verificando además que $(\chi^*)' = \chi$.

Demostración

1) Evidentemente χ^* es homomorfo.

2) Si $G \in \chi$ y S es subgrupo de G, $S \in \chi$ por ser χ clase s-cerrada. Sea $N \trianglelefteq S$ y supongamos que $S/N \in \chi^*$; ésto equivale a ser $(S/N)^X = S/N$, es decir, $S^X N = S$; pero como $S \in \chi$, $S^X = 1$; luego $S = N$. Así, $G \in \chi^{*'}$: $\chi \subseteq \chi^{*'}$.

Sea ahora $G \in \chi^{*'}$ y consideremos G^X; como χ es extensible $(G^X)^X = G^X$, luego $G^X \in \chi^*$. Pero $G \in \chi^{*'}$ implica $G^X \in \chi^{*'}$ pues $\chi^{*'}$ es s-cerrada. Así pues,

$$G^X \in \chi^* \cap \chi^{*'} = 1,$$

es decir,

$$G^X = 1, \quad \text{y} \quad G \in \chi$$

pues χ es formación. Por tanto,

$$\chi^{*'} \subseteq \chi.$$

Se sigue que $\chi = \chi^{*'}$.

3) Dado G cualquiera, se tiene, $G^{x*\prime} = G^x$, y $G^x \varepsilon \chi^*$. Es decir, $G^{x*\prime} \varepsilon \chi^*$; con 1) se sigue que χ^* es clase de Schunck normal. //

El teorema citado, permite además enunciar la siguiente afirmación: Dada una clase χ, son equivalentes:

i) existe un homomorfo H tal que $H' = \chi$.

ii) χ es un homomorfo s-cerrado y extensible.

Adquiere así un perfecto significado, la siguiente:

2.4 Definición

Llamaremos clase Derivada a todo homomorfo s-cerrado y extensible.

Y resulta obvia la siguiente consecuencia:

2.5 Corolario

Una clase de grupos χ es una clase Derivada si y sólo si $\chi^{*\prime} = \chi$.

Definimos el operador S, que actuará sobre homomorfos, de la siguiente manera: dado H, será $S(H) = H'^*$. Se tiene:

2.6 Proposición

El operador S, actuando sobre homomorfos, es de clausura.

Demostración

i) $H \subseteq S(H)$, ya que $H \subseteq H'^*$.

ii) Por (2.3) H'^* es clase de Schunck normal y se sigue, de (2.2), que $(H'^*)'^* = H'^*$. Por lo tanto, $S^2(H) = S(H)$.

iii) Si H_1 y H_2 son homomorfos y $H_1 \subseteq H_2$, se tiene que $S(H_1) \subseteq S(H_2)$, ya que $H_1 \subseteq H_2$ implica $H_2' \subseteq H_1'$ y, de aquí, $H_1'^* \subseteq H_2'^*$. //

Así, con el teorema (2.2), se tiene que las clases de Schunck normales son los homomorfos fijados por este operador.

2.7 Proposición

Sea C una D-clase de Schunck normal. Existe H clase de Schunck normal de forma que $C = H \cap D$.

Demostración

Sea $H = C'^*$. Por (2.3), H es clase de Schunck normal. Puesto que $C \subseteq C'^*$, se sigue $C \subseteq H \cap D$.

Si $G \varepsilon H \cap D$, se tiene:

$G \varepsilon D$ implica $G^{C'} \varepsilon C$, pues C es D-clase de Schunck normal.

$G \varepsilon H$ implica $G/G^{C'} \varepsilon H = C'^*$; pero $G/G^{C'} \varepsilon C'$, luego

$G = G^{C'}$, por lo anterior, $G \varepsilon C$, luego $H \cap D \subseteq C$. //

2.8 Proposición

Sea D un homomorfo cerrado para subgrupos característicos. Si H es clase de Schunck normal, $H \cap D$ es D-clase de Schunck normal, y para cada $G \in D$, se tiene: $G^{H'} = G^{(H \cap D)'}$.

Demostración

Sea $G \in D$; $G^{H'} \in H$ por ser H clase de Schunck normal; como $G^{H'}$ car G, por la hipótesis sobre D, $G^{H'} \in D$. Luego $G^{H'} \in H \cap D$. Y $H \cap D$ es homomorfo.

Como $H \cap D \subseteq H$, $H' \subseteq (H \cap D)'$ y $G^{(H \cap D)'} \trianglelefteq G^{H'}$; así:

$$G^{H'}/G^{(H \cap D)'} \in (H \cap D) \cap (H \cap D)' = 1$$

Luego $$G^{H'} = G^{(H \cap D)'} \in H \cap D. \; //$$

3. Grupos π-perfectos

3.1 Lema

Sea D una clase Derivada y C una D-clase de Schunck normal. Entonces, $G \in D^* C$ si y sólo si $G/G^D \in C$.

Demostración

Si $G \in D^* C$, existe $N \trianglelefteq G$ con $N \in D^*$ y $G/N \in C$. Como $C \subseteq D$, $G/N \in D$, luego $G^D \not\trianglelefteq N$. Por (2.3), D^* es clase de Schunck normal y $D = D^{*\prime}$; así, G^D es D^*-envoltura de G, luego D^*-maximal en G. Entonces, $G^D \trianglelefteq N \in D^*$ implica $G^D = N$. Y $G/G^D = G/N \in C$.

Recíprocamente: por ser D extensible, para cada grupo G se tiene que $G^D \in D^*$; por lo tanto, si $G/G^D \in C$, se sigue que $G \in D^* C$. //

3.2 Lema

Sean H_1 y H_2 homomorfos. Se verifica:

$$(H_1 H_2)' = H'_1 \cap H'_2$$

Demostración

Se verifica $H_i \subseteq H_1 H_2$ $(i = 1, 2)$, luego $(H_1 H_2)' \subseteq H_1' \cap H_2'$.

Sea $G \in H_1' \cap H_2'$; supongamos $S/N \in H_1 H_2$ siendo $N \trianglelefteq S \trianglelefteq G$; existe $M \trianglelefteq S$, $N \trianglelefteq M$ de forma que $M/N \in H_1$ y $(S/N)/(M/N) \cong S/M \in H_2$; como $G \in H_1' \cap H_2'$ se sigue $M = N$ y $S = M : S = N$ y $G \in (H_1 H_2)'$. //

3.3 Teorema

Sea D una clase Derivada y C una D-clase de Schunck normal. Entonces la clase $H = D^* C$ es una clase de Schunck normal verificando $H \cap D = C$.

Demostración

Como C y D son homomorfos, H lo es.

Demostraremos que cada grupo G admite H-envoltura normal.

Sea G un grupo cualquiera; como $G/G^D \in D$, G/G^D posee C-envoltura normal: sea ésta T/G^D como $T/G^D \in C$ y $G^D \in D^*$, se tiene que $T \in H$.

Por otra parte, $G/T \cong (G/G^D)/(T/G^D) \in D \cap C' = H'$ por (3.2). Por (1.2) T es H-envoltura de G.

$G \in H$ equivale a $G/G^D \in C$ por (3.1) y $G \in D$ equivale a $G^D = 1$, luego si $G \in H \cap D$, $G \in C$. Es claro por otro lado que $C \subseteq H \cap D$. //

3.4 Lema

Sean D, C_1 y C_2 clases de grupos. Se tiene:

i) Si D es extensible, entonces

$$(D \cap C_1)(D \cap C_2) \subseteq D \cap C_1 C_2.$$

ii) Si D es homomorfo n-cerrado, entonces

$$D \cap C_1 C_2 \subseteq (D \cap C_1)(D \cap C_2).$$

Demostración

i) Sea $G \in (D \cap C_1)(D \cap C_2)$; existe $N \trianglelefteq G$ de forma que $N \in D \cap C_1$ y $G/N \in D \cap C_2$; al ser D clase extensible, se sigue que $G \in D$ y, por otra parte, $G \in C_1 C_2$; es decir, $G \in D \cap C_1 C_2$.

ii) Sea $G \in D \cap C_1 C_2$. Entonces existe $N \trianglelefteq G$ verificando $N \in C_1$ y $G/N \in C_2$. Al ser D homomorfo n-cerrado, como $G \in D$, se sigue $N \in D$ y $G/N \in D$. Por lo tanto, $G \in (D \cap C_1)(D \cap C_2)$. //

3.5 Teorema

Sea D una clase Derivada y C un homomorfo Entonces, C es D-clase de Schunck normal si y sólo si existen un conjunto de números primos π y una π-clase de Schunck normal Θ de modo que se tenga:

$$C = (D \cap B_\pi)(D \cap \Theta).$$

Demostración

Si C es D-clase de Schunck normal, por (3.3) $H = D^* C$ es clase de Schunck normal y $C = H \cap D$. Sea $\pi = \text{car } H'$ y $\Theta = H \cap S_\pi$; por (2.8) Θ es π-clase de Schunck normal. Por [5], se tiene que $H = B_\pi \Theta$. Y utilizando el tema anterior:

$$C = H \cap D = D \cap B_\pi \Theta = (D \cap B_\pi)(D \cap \Theta).$$

Recíprocamente: si $C = (D \cap B_\pi)(D \cap \Theta)$, de nuevo por el lema, $C = D \cap B_\pi \Theta$. Como Θ es π-clase de Schunck normal, por (3.3) $B_\pi \Theta$ es clase de Schunck normal. Como, en particular, D es homomorfo n-cerrado, por (2.8) se sigue que C es D-clase de Schunck normal. //

3.6 Corolario

Sea D una clase Derivada, $D \subseteq R$ y C un homomorfo de D-grupos. Entonces, C es D-clase de Schunck normal si y sólo si $C = D \cap B_\pi$ para un cierto π.

Demostración

si) Basta tener en cuenta que B_π es clase de Schunck normal, D homomorfo n-cerrado, y aplicar (2.8).

sólo si) Sea $H = D^* C$, $\pi =$ car H' y $\Theta = H \cap B_\pi$.

Se ha visto en (3.5) que entonces:

$$C = (D \cap B_\pi)(D \cap \Theta).$$

Como $H = B_\pi \Theta$, si $G \in D \cap \Theta$ es, en particular, resoluble, y por [5] su H-envoltura es $O^\pi(G)$. Pero por otra parte, al ser Θ π-clase de Schunck normal, G es también π-grupo, luego $O^\pi(G) = 1 : 1$ es H-envoltura de G, luego $G \in H'$; pero también $\Theta \subseteq H$, luego G es H-grupo. Se sigue que $G = 1$ y por lo tanto, que $D \cap \Theta = 1$. Así $C = D \cap B_\pi$. //

3.7 Corolario

Sea C un homomorfo y D una clase cualquiera verificándose $C \subseteq D \subseteq R$. Entonces, si C es D-clase de Schunck normal, existe π tal que $C = D \cap B_\pi$.

Demostración

Por (2.7) existe una clase de Schunck normal H tal que $C = H \cap D$. Por (2.8) $H \cap R$ es R-clase de Schunck normal, luego por (3.6) existe π tal que $H \cap R = B_\pi \cap R$. Así, se tiene: $C = H \cap D = H \cap (R \cap D) = (B_\pi \cap R) \cap D = B_\pi \cap D$. //

BIBLIOGRAFIA

[1] D. Blessenohl, W. Gaschütz: Math. Z. *118*, 1 (1970).
[2] J. Cossey: Proc. Second Internat. Conf Theory of Groups, Canberra, 226 (1973).
[3] T. O. Hawkes: J. Austral Math. Soc. *16*, 316 (1973).
[4] B. Huppert: *Endliche Gruppen* I. Springer-Verlag, Berlin (1967).
[5] J. Lafuente: XII R. A. M. E. Málaga (1976).
[6] F. Pérez Monasor: Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza, *28*, 253 (1973).
[7] H. Schunck: Math. Zeitschr. *97*, 326 (1967).
[8] M. Torres: Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza, *26*, 429 (1971).

PROPIEDADES CENTRALES CON RESPECTO A UNA CLASE DE GRUPOS Y CLASES GENERALIZADAS ASOCIADAS

POR

J. OTAL

Departamento de Algebra. Universidad de Zaragoza, España

Abstract

Let $\mathcal{X}$ be a class of groups. T. E. Stanley defines the $\mathcal{X}$-centre of a group G for: $H_1(G:\mathcal{X}) = \{ g \in G \mid \exists\, N \trianglelefteq G$ such that $[g, N] = 1$ and $G/N \in \mathcal{X} \}$.

If $\mathcal{X} = \langle S, D_0 \rangle\, \mathcal{X}$, he proves that $H_1(G:\mathcal{X})$ is a characteristic subgroup of G that generalizes centre and FC-centre of a group G.

In this paper we study a special case of the Stanley's centre, that we characterize as the centralizer of any residual of the group. Since a such residual fails for some groups, for this reason we require the existence of residuals for certain groups only. Thus, we consider a subgroup theoretical property which we say centrality with respect to some class of groups. This concept includes centrality of groups as a particular case. that is to say, the subgroup theoretical property «to lie in the centre». We obtain a generalization of the centre of a group, and of the commutator subgroup in the whole group, which carry out a generalization of the classes of nilpotent, hypercentral and hypocentral groups. The note contains the fundamental properties of such generalized classes and its mutual relations.

1. Introducción

Sea $\mathcal{X}$ una clase de grupos. T. E. Stanley en [7] define el $\mathcal{X}$-centro de un grupo G como:

$H_1(G:\mathcal{X}) = \{ g \in G \mid \exists\, N \trianglelefteq G$ tal que $[g, N] = 1$ y $G/N \in \mathcal{X} \}$. Evidentemente $Z(G) \leq H_1(G:\mathcal{X})$ para toda clase $\mathcal{X}$; además $Z(G) = H_1(G:\mathfrak{N})$. Parece que la idea original de este conjunto es el FC-centro de un grupo G, o conjunto de todos los elementos de G que poseen un número finito de conjugados, que es precisamente $H_1(G:\mathcal{F})$.

Si $\mathcal{X} = \langle S, D_0 \rangle\, \mathcal{X}$ se prueba que $H_0(G:\mathcal{X})$ es un subgrupo característico de G ([7] lema 1). En realidad, el examen de tal demostración permite ver que solamente es preciso que $\mathcal{X} = R_0\,\mathcal{X}$ y, en principio, esta observación amplía el número de ejemplos que se pueden considerar; así, la clase de los grupos finitos semisimples (es decir, productos directo de grupos simples no abelianos) que es R_0-cerrada pero no es S-cerrada.

Pero el considerar clases R_0-cerradas y la propia definición de $H_1(G:\mathcal{X})$ nos ha llevado a pensar en clases R-cerradas o en clases R-cerradas relativas. En estas clases, bien para cualquier grupo o sólo para algunos, queda asegurada la existencia del correspondiente residual con la propiedad de que da factor en la clase ([5], definición (2.1)). A través de este residual definimos un centro (definición (2.3) posterior) que se prueba

es un caso especial del centro de Stanley, pero que tiene la ventaja de permitir una interpretación de lo que denominamos $\mathfrak{X}$-centralidad como propiedad teórica de subgrupos (abreviadamente *PTS*) en el sentido de [6], Vol. 1, página 6.

La construcción de un centro generalizado, que contiene a $Z(G)$, lleva a Stanley de modo natural a la consideración de las clases generalizadas de grupos nilpotentes e hipercentrales, de las que estudia sus propiedades generales. En nuestro trabajo, esto se sigue del carácter de *PTS* de la $\mathfrak{X}$-centralidad que permite generalizar las clases anteriores y además la de los grupos hipocentrales usando las técnicas de manejar el $\mathfrak{X}$-residual. Resaltemos que el presente, es también un estudio de clases y, por tanto, de situación general de grupos con respecto a estas clases.

Como se ha citado ya, nuestro $\mathfrak{X}$-centro $Z^{\mathfrak{X}}(G)$ es caso especial del dado en [7] pues es igual a $H_1(G : R\,\mathfrak{X})$. Sin embargo el espíritu de esta nota es estudiar estos hechos con la comodidad de usar el $\mathfrak{X}$-residual; comoquiera que el estudio, para poder profundizar, precisa que $\mathfrak{X} = Q\,\mathfrak{X}$ y esta propiedad no es heredad por $R\,\mathfrak{X}$ (la clase $R\,\mathfrak{F}$ de los grupos residualmente finitos no es Q-cerrada), si se trabaja en las condiciones de [7] debe ser $R\,\mathfrak{X}$ una variedad, en cuyo caso un buen número de las propiedades consideradas serían triviales. (El teorema (4.2) de [5] da criterios que hacen que una variedad de grupos sea trivial si es clase raíz, extensible o N_0-cerrada). Por ello es importante decir que no se usan propiedades de clases absolutas, sino relativas a un cierto universo que se elige lo más amplio posible. En nuestro trabajo no hay una concreción inicial de tal universo, si bien en los ejemplos se piensa casi siempre en grupos localmente finitos. La abundancia e importancia de ejemplos de este tipo a los que no se pueden aplicar algunas condiciones de [7] hacen de este estudio y de sus resultados un trabajo independiente del citado y complementario del mismo.

Los grupos considerados en este trabajo son arbitrarios. Las notaciones de grupos, subgrupos y operaciones de clases son, generalmente, las de [6]; dos excepciones notables se realizan: La clase de los grupos cocientes de $\mathfrak{X}$-grupos se denota por $Q\,\mathfrak{X}$, y las series centrales ascendentes y descendentes de un grupo G se denotan por:

$$1 = Z_0(G) \trianglelefteq Z_1(G) \trianglelefteq \ldots, \quad \text{y} \quad G = K_1(G) \trianglerighteq K_2(G) \trianglerighteq \ldots$$

respectivamente. Asimismo, damos una lista de las notaciones usadas para representar las clases de grupos más comunes. La clase formada por el grupo trivial se denota por $\mathfrak{U}$, y la de todos los grupos por $\mathcal{G}$. $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{F}_\pi$, $\mathcal{G}_\pi$ representan, respectivamente, las clases de grupos finitos, π-grupos finitos, π-grupos, donde π es un conjunto de primos. $\mathcal{A}$, $\mathcal{N}$ y $\mathcal{R}$ son las clases de grupos abelianos, nilpotentes y resolubles, mientras que $\mathcal{N}_r$, $\mathcal{R}_d$ son los grupos nilpotentes de clase menor o igual que r, y los resolubles de longitud menor o igual que d. Otras notaciones y convenios se realizan sobre la marcha.

Finalmente indiquemos que a lo largo del trabajo se usan las propiedades más usuales de clausura de una clase R-cerrada relativa y del correspondiente residual. Remitimos al lector a [5] para esto, que nosotros manejaremos tácitamente sin citar su procedencia.

2. La propiedad teórica $\mathfrak{X}$-centralidad

Nuestro objetivo es estudiar una *PTS* asociada a una clase $\mathfrak{X}$ de grupos.

2.1. *Definición*

Sea $\mathfrak{X}$ una clase de grupos. Un subgrupo M de un grupo G se dice *$\mathfrak{X}$-central en G* si existe $N \trianglelefteq G$ tal que $[M, N] = 1$ y $G/N \in R\,\mathfrak{X}$.

En particular un elemento $g \in G$ se dice *$\mathfrak{X}$-central en G*, si subgrupo engendrado por g, $\langle g \rangle$ es $\mathfrak{X}$-central en G.

En principio, salvo que $R\,\mathfrak{X}$ sea S cerrada, M puede ser $\mathfrak{X}$-central en G sin serlo en otro subgrupo en el que esté contenido Por esto la propiedad no depende sólo de

las características particulares de M sino, sobre todo, de qué grupo se considera M como subgrupo.

El estudio de esta *PTS* sigue a continuación:

2.2. Lema

M es $\mathfrak{X}$-central en G si y sólo si $[M, G^{R\,x}] = 1$.

Demostración: Si M es $\mathfrak{X}$-central en G y tomamos N satisfaciendo las condiciones de (2.1), se tiene que $G^{R\,x} \trianglelefteq N$ luego $[M, G^{R\,x}] = 1$. Recíprocamente, si se cumple esta condición, basta tomar $N = G^{R\,x}$.

2.3. Definición

Sea $\mathfrak{X}$ una clase de grupo. Se llama *$\mathfrak{X}$-centro de un grupo G* al centralizador en G de su $R\,\mathfrak{X}$-residual. Se denota por $Z^x(G)$.

Puesto que $Z(G) \equiv C_G(G^{R\,x})$, éste es un subgrupo característico de G. El siguiente resultado prueba que es un centro como *PTS* (véase a este respecto [6], Vol. 1, página 27) en el sentido de estar engendrado por todos los subgrupos $\mathfrak{X}$-centrales; además él mismo resulta ser $\mathfrak{X}$-central.

2.4. Teorema

$Z^x(G)$ es el mayor subgrupo $\mathfrak{X}$-central de G. Además para todo grupo G y toda clase $\mathfrak{X}$ se tienen las relaciones:

$$Z^x(G) = Z(G) \trianglelefteq H_1(G : \mathfrak{X}) \trianglelefteq Z^x(G).$$

Demostración: Que $Z^x(G)$ es $\mathfrak{X}$-central en G se sigue de (2.2) y de que $[Z^x(G), G^{R\,x}] = 1$. Por otra parte, si M es $\mathfrak{X}$-central en G, de (2.2) se deduce que $M \trianglelefteq C_G(G^{R\,x})$.

En lo que respecta a las relaciones, las dos primeras son evidentes; además, si $g \in H_1(G : \mathfrak{X})$ según la definición de este conjunto $\langle g \rangle$ es $\mathfrak{X}$-central en G, y por lo anterior, $g \in Z^x(G)$. //

2.5. Corolario

Si $\Sigma = Q\,\Sigma$ y $\mathfrak{X}$ es R-cerrada con respecto a Σ, entonces $H_1(G : \mathfrak{X}) = Z^x(G)$ para todo Σ-grupo G. En particular, si $\mathfrak{X} = R\,\mathfrak{X}$ la igualdad anterior es siempre válida.

Demostración: Según lo probado en [5] bajo las condiciones del enunciado, la R-clausura relativa es equivalente a que $R\,\mathfrak{X} \cap \Sigma = \mathfrak{X} \cap \Sigma$, y de ahí que si $G \in \Sigma$ se cumpla que $G^x = G^{R\,x}$ y que $G/G^x \in \mathfrak{X}$. Así si tomamos $g \in Z^x(G)$ tenemos que $[g, G^x] = 1$, luego $g \in H_1(G : \mathfrak{X})$. Esto y la parte final de (2.4) prueban la igualdad. //

Observaciones

(1) Es claro en (2.3) que la definición de $\mathfrak{X}$-centro depende de $R\,\mathfrak{X}$ en lugar de depender de $\mathfrak{X}$. Así clases distintas como $\mathfrak{X}$ y $R\,\mathfrak{X}$, en el caso de que no coincidan, proporcionan el mismo centro. No obstante, para clases R-cerradas o R-cerradas relativas tal indeterminación no existe, porque entonces $Z^x(G) = C_G(G^x)$ para todo grupo o solamente para los grupos que se consideren.

(2) El contenido $H_1(G : \mathfrak{X}) \trianglelefteq Z^x(G)$ puede ser estricto, si no se dan las condiciones de (2.5). En efecto, tomemos $\mathfrak{X} = \mathfrak{F}$ y sea $G = \langle a, b, c \mid [a, b] = 1,\ a^c = ab,\ b^c = a \rangle$. Entonces el subgrupo $N = \langle a, b \rangle$ es normal, producto directo de grupos

cíclicos y da cociente cíclico; por lo tanto G es policíclico y según [4] Teorema 3, G es residualmente finito. Entonces $Z^{\mathfrak{X}}(G) = G$, pero $H_1(G : \mathfrak{X})$ es trivial ya que todo elemento de G posee un número infinito de conjugados.

(3) La fórmula (2.3) es suficientemente explícita para indicar quién es el $\mathfrak{X}$-centro de un grupo. En los casos en los que el $\mathfrak{X}$-residual es un subgrupo conocido es fácil de escribir. Por ejemplo si $\mathfrak{X}$ es $\mathfrak{N}$, $\mathcal{N}^r$, $\mathcal{R}_d$ se obtienen como $\mathfrak{X}$-centros respectivos $Z(G) = C_G(G)$, $C_G(K_{r+1}(G))$, $C_G(G^d)$ donde $K_{r+1}(G)$ es el término correspondiente de la serie central descendente de G, y G^d el de la serie derivada. En general, podemos afirmar que cuando $\mathfrak{X}$ es una variedad de grupos, el $\mathfrak{X}$-centro es el centralizador del subgrupo verbal determinado por la variedad.

En las clases R-cerradas relativas, es asimismo fácil identificar el $\mathfrak{X}$-centro; para ello se utiliza [5] (3.3): Si $\mathfrak{X} = S\mathfrak{X} = R_0\mathfrak{X}$ entonces $L\mathfrak{X}$ es R-cerrada con respecto a $L\mathcal{F}$. Así considerando las clases $\mathcal{G}_\pi$ (que es local), $L\mathcal{N}$ y $L\mathcal{R}$ se tiene por lo anterior que son R-cerradas con respecto a $L\mathcal{F}$ y si G es localmente finito los $\mathfrak{X}$-centros que se obtienen son, respectivamente, $C_G(O^\pi(G))$, $G_G(G^{LN})$ y $C_G(G^{LR})$. Destaquemos que la existencia de tales subgrupos es una notable propiedad de la clase de los grupos localmente finitos, puesto que ninguna de las clases citadas es R-cerrada.

Volviendo a las condiciones de nuestro trabajo, para que sean óptimas exigiremos que $\mathfrak{X}$ sea una clase R-cerrada con respecto a Σ de modo que $\mathfrak{X}$ y Σ sean ambas Q-cerradas. En estas condiciones se tiene que la clase $R\mathfrak{X} \cap \Sigma = \mathfrak{X} \cap \Sigma$ es una Σ-formación y para todo grupo $G \in \Sigma$ se tienen las relaciones:

$$G^{\mathfrak{X}} = G^{R\mathfrak{X}} = G^{R\mathfrak{X} \cap \Sigma} = G^{\mathfrak{X} \cap \Sigma}.$$

Específicamente lo que hay que estudiar es la clase $\mathfrak{X} \cap \Sigma$ y se tiene:

2.6. Proposición

Sean Σ, $\mathfrak{X}$ Q-cerradas, $\mathfrak{X}$ R-cerrada con respecto a Σ. Para todo Σ-grupo G se tiene:

$$Z^{\mathfrak{X}}(G) = Z^{R\mathfrak{X}}(G) = Z^{\mathfrak{X} \cap \Sigma}(G) = Z^{R(\mathfrak{X} \cap \Sigma)}(G).$$

Además si $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{X}_2$ son clases que satisfacen las condiciones anteriores, para que $Z^{\mathfrak{X}_1}(G) = Z^{\mathfrak{X}_2}(G)$ para todo Σ-grupo G es condición necesaria que $R\mathfrak{X}_1 \cap \Sigma = R\mathfrak{X}_2 \cap \Sigma$; sin embargo la condición no es suficiente.

Demostración: Las igualdades son consecuencia inmediata de dos hechos: Primero, que para toda clase $\mathfrak{X}$: $Z^{\mathfrak{X}}(G) = Z^{R\mathfrak{X}}(G)$; segundo, que en las condiciones del enunciado si $G \in \Sigma$ se tiene que $G^{\mathfrak{X}} = G^{\mathfrak{X} \cap \Sigma}$.

De [5] (2.4) tenemos que $R\mathfrak{X}_1 \cap \Sigma = R\mathfrak{X}_2 \cap \Sigma$ si y sólo si para todo $G \in \Sigma$ se tiene que $G^{\mathfrak{X}_1} = G^{\mathfrak{X}_2}$; por consiguiente si $R\mathfrak{X}_1 \cap \Sigma = R\mathfrak{X}_2 \cap \Sigma$ tenemos que $Z^{\mathfrak{X}_1}(G) = Z^{\mathfrak{X}_2}(G)$ para $G \in \Sigma$. Esto no es, sin embargo, una equivalencia; para verlo, basta tomar $\Sigma = \mathcal{A}$, porque entonces siendo $\mathfrak{X}$ una clase arbitraria si G es abeliano, $Z^{\mathfrak{X}}(G) = G$; es inmediato que podemos encontrar clases $\mathfrak{X}_1$ y $\mathfrak{X}_2$ Q-cerradas y R-cerradas con respecto a Σ (por ejemplo $\mathfrak{N}$ y la propia $\mathcal{A}$) tales que $R\mathfrak{X}_1 \cap \Sigma \neq R\mathfrak{X}_2 \cap \Sigma$ y sin embargo $Z^{\mathfrak{X}_1}(G) = Z^{\mathfrak{X}_2}(G)$ para $G \in \Sigma$. //

Por tanto de ahora en adelante supondremos que $\Sigma = Q\Sigma$ y que $\mathfrak{X}$ es una Σ-formación; de este modo $Z^{\mathfrak{X}}(G) = C_G(G^{\mathfrak{X}})$ donde $G^{\mathfrak{X}}$ es el menor subgrupo normal de G tal que $G/G^{\mathfrak{X}} \in \mathfrak{X}$.

Si la construcción (2.1) es la de una *PTS* y hemos podido construir un centro con respecto a la propiedad, podemos ahora proceder a la determinación de un $\mathfrak{X}$-conmutador, aunque sea parcial.

2.7. Definición

Sea $\mathfrak{X}$ una clase de grupos. Si G es un grupo y $N \trianglelefteq G$, se define el *$\mathfrak{X}$-conmutador de N en G* por:

$$K^{\mathfrak{X}}(N, G) = \bigcap \{H \trianglelefteq G \mid H \trianglelefteq N \text{ y } N/H \text{ es } \mathfrak{X}\text{-central en } G/H\}.$$

Esto constituye la definición general (véase [6] Vol. 1, página 29). A pesar de su aspecto complejos, bajo las condiciones de trabajo se puede computar con facilidad:

2.8. Teorema

Sea $\mathfrak{X}$ una Σ-formación. Si G es un Σ-grupo y N un subgrupo normal en G, se tiene: $K^{\mathfrak{X}}(N, G) = [N, G^{\mathfrak{X}}]$.

Demostración: Vamos a poner $K = K^{\mathfrak{X}}(N, G)$ Si $H \trianglelefteq G$, $H \trianglelefteq N$ entonces N/H es $\mathfrak{X}$-central en G/N si y sólo si $[N/H, (G/H)^{\mathfrak{X}}] = 1$; esto es equivalente a que $[N, G^{\mathfrak{X}}] \trianglelefteq H$. Por lo tanto $[N, G^{\mathfrak{X}}] \trianglelefteq K$.

Por otra parte $[N, G^{\mathfrak{X}}]$ es un subgrupo normal de G contenido en N y tal que $N/[N, G^{\mathfrak{X}}]$ es $\mathfrak{X}$-central en $G/[N, G^{\mathfrak{X}}]$. Así se deduce que $K \trianglelefteq [N, G^{\mathfrak{X}}]$ y de este modo se tiene la igualdad buscada. //

Por tanto $K^{\mathfrak{X}}(N, K)$ es un subgrupo normal de G (característico, si N lo es) que puede calcularse con facilidad. Notemos que tal subgrupo constituye una generalización parcial del conmutador de N en G ordinario, el cual se obtiene haciendo $\mathfrak{X} = \mathfrak{N}_0$. Otros ejemplos se pueden escribir con facilidad análogamente a como se ha hecho a continuación de (2.5).

3. Propiedades $\mathfrak{X}$-centrales. Clases generalizadas

La interpretación de la $\mathfrak{X}$-centralidad como *PTS* nos ha permitido construir el $\mathfrak{X}$-centro de un grupo y el $\mathfrak{X}$-conmutador de un subgrupo normal en el grupo. Estas nociones conducen de forma natural a la consideración de los hipergrupos e hipogrupos con respecto a la propiedad, y al estudio de los correspondientes hipercentro e hipocentro. Remitimos al lector a [6] para la justa valoración de estas ideas, y aquí tan sólo dedicamos un breve espacio para recordar la terminología.

Un *hipergrupo con respecto a la propiedad de ser $\mathfrak{X}$-central* es un grupo G que posee una serie ascendente e invariante:

$$1 = G_0 \trianglelefteq G_1 \trianglelefteq \ldots G_\gamma = G,$$

donde γ es un ordinal tal que para todo $\alpha \trianglelefteq \gamma$ se tiene: $G_{\alpha+1}/G_\alpha \trianglelefteq Z^{\mathfrak{X}}(G/G_\alpha)$. La serie de este tipo más importante es la *serie $\mathfrak{X}$-central ascendente*: $1 = Z_0(G) \trianglelefteq Z_1(G) \ldots$ definida inductivamente por $Z_\alpha^{\mathfrak{X}}(G)/Z_{\alpha-1}(G) = Z^{\mathfrak{X}}(G/Z_{\alpha-1}(G))$ si α no es un ordinal límite, y $Z_\alpha^{\mathfrak{X}}(G) = \bigcup_{\beta < \alpha} Z_\beta^{\mathfrak{X}}(G)$ en caso contrario. El límite de esta serie se denomina *$\mathfrak{X}$-hipercentro* y se denota $Z_\infty^{\mathfrak{X}}(G)$. Un grupo G se dice *$\mathfrak{X}$-hipercentral* si $G = Z_\infty^{\mathfrak{X}}(G)$, y la clase de tales grupos se denota por $\overline{\mathfrak{X}}$. Si $G = Z_r(G) > Z_{r-1}(G)$, donde r es un entero positivo, se dice que G tiene $\mathfrak{X}$-clase r; la totalidad de los grupos cuya $\mathfrak{X}$-clase es menor o igual que r se denota por $\mathfrak{X}(r)$. Finalmente ponemos $\mathfrak{X}(\infty) = \bigcup_{r \geq 0} \mathfrak{X}(r)$, conviniendo $\mathfrak{X}(o) = \mathfrak{N}_0$; tales grupos se denominan $\mathfrak{X}$-nilpotentes.

De modo análogo se procede en el caso descendente. Un grupo G se dice *hipogrupo con respecto a la propiedad de ser $\mathfrak{X}$-central*, si posee una serie descendente e invariante:

$$G = G_1 \trianglerighteq G_2 \trianglerighteq \ldots G_\gamma = 1,$$

donde γ es un ordinal tal que para todo $\alpha \leq \gamma$ se tiene: $K^{\mathfrak{X}}(G_\alpha, G) \leq G_{\alpha+1}$. La serie de este tipo más importante es la *serie $\mathfrak{X}$-central descendente*:

$$G = K_1(G) \geq K_2(G) \geq \ldots$$

definida inductivamente por $K_\alpha^{\mathfrak{X}}(G) = K^{\mathfrak{X}}(K_{\alpha-1}(G), G)$ si α no es un ordinal límite, y $K_\alpha^{\mathfrak{X}}(G) = \bigcap_{\beta<\alpha} K_\beta^{\mathfrak{X}}(G)$ en caso contrario. El límite de la serie anterior se denomina *$\mathfrak{X}$-hipocentro* y se denota $K_\infty^{\mathfrak{X}}(G)$. Un grupo G se dice *$\mathfrak{X}$-hipocentral* si $K_\alpha^{\mathfrak{X}}(G) = 1$, y la clase de tales grupos se denota por $\underline{\mathfrak{X}}$.

Observemos que las series consideradas son las únicas que poseen interés, debido a que $Z^{\mathfrak{X}}(G)$ es $\mathfrak{X}$-central en G y $Z^{\mathfrak{X}}(G) = Z^{\mathfrak{X}}(Z^{\mathfrak{X}}(G))$, si $\mathfrak{X}$ es S-cerrada; además $K^{\mathfrak{X}}(G/K^{\mathfrak{X}}(G)) = 1$, donde hemos puesto $K^{\mathfrak{X}}(H) = K^{\mathfrak{X}}(H, H)$.

Este muestrario de clases generaliza las clases de grupos nilpotentes, hipercentrales e hipocentrales, que son, respectivamente, $\mathfrak{N}(\infty)$, $\overline{\mathfrak{N}}$ e $\underline{\mathfrak{N}}$. Más adelante se abundará en esta generalización. De momento vamos a relacionar y estudiar lo establecido en las líneas anteriores.

3.1. Lema

Sea $\mathfrak{X}$ una Σ-formación y $G \in \Sigma$. Entonces:

(1) Si H es $\mathfrak{X}$-central en G, para todo $N \trianglelefteq G$ se tiene que HN/N es $\mathfrak{X}$-central en G/N.

(2) Si H, $K \trianglelefteq G$ donde $K \leq H$ y H/K es $\mathfrak{X}$-central en G/K, para todo $N \trianglelefteq G$ se tiene que $(N \cap H)/(N \cap K)$ es $\mathfrak{X}$-central en $G/(N \cap K)$.

Demostración: (1) Se sigue de las relaciones $[HN/N, G^{\mathfrak{X}}N/N] = [H, G^{\mathfrak{X}}]N/N$ y $[G^{\mathfrak{X}}, H] = 1$.

(2) Por hipótesis $[H, G^{\mathfrak{X}}] \leq K$. Por tanto $[N \cap H, G^{\mathfrak{X}}] \leq [H, G^{\mathfrak{X}}] \leq K$, y como $[N \cap H, G^{\mathfrak{X}}] \leq N$ se sigue que $[N \cap H, G^{\mathfrak{X}}] \leq N \cap K$ //.

Con este lema se pueden caracterizar perfectamente el $\mathfrak{X}$-hipercentro y el $\mathfrak{X}$-hipocentro.

3.2 Colorario

En las condiciones anteriores, se tiene:

$$Z_\infty^{\mathfrak{X}}(G) = \bigcap \{N \trianglelefteq G \mid Z^{\mathfrak{X}}(G/N) = 1\}.$$
$$K_\infty^{\mathfrak{X}}(G) = \langle N \trianglelefteq G \mid K^{\mathfrak{X}}(N, G) = N \rangle.$$

Demostración: Es consecuencia de (3.1) y de aplicar los lemas 1.39.3 y 1.39.4 de [6] //.

En lo que respecta a las series comentadas se tinen las caracterizaciones siguientes:

3.3. Teorema

Sea $\mathfrak{X}$ una Σ-formación y G un Σ-grupo.

(1) Sea $1 = G_0 \leq G_1 \leq \ldots G_\gamma = G$ una serie ascendente e invariante tal que para todo $\alpha \leq \gamma$ $G_{\alpha+1}/G_\alpha \leq Z^{\mathfrak{X}}(G/G_\alpha)$. Entonces $G_\alpha \leq Z_\alpha^{\mathfrak{X}}(G)$ para todo $\alpha \leq \gamma$.

En particular un Σ-grupo G es hipergrupo con respecto a la propiedad de ser $\mathfrak{X}$-central si y sólo si es $\mathfrak{X}$-hipercentral.

(2) Sea $G = G_1 \geq G_2 \geq \ldots G_\gamma = 1$ una serie descendente e invariante tal que para todo $\alpha \leq \gamma$, $K^{\mathfrak{X}}(G_\alpha, G) \leq G_{\alpha+1}$. Entonces $K_\alpha^{\mathfrak{X}}(G) \leq G_\alpha$ para todo $\alpha \leq \gamma$.

En particular un Σ-grupo es hipogrupo con respecto a la propiedad de ser $\mathfrak{X}$-central si y sólo si es $\mathfrak{X}$-hipocentral.

(3) Si r es un entero positivo, $Z_r^{\mathfrak{X}}(G) = G$ si y sólo si $K_{r+1}^{\mathfrak{X}}(G) = 1$. En particular $G \in \mathfrak{X}(\infty)$ si y sólo si existe $r \geq 0$ satisfaciendo una de las propiedades anteriores.

Demostración: (1) Supongamos que $\alpha \leq \gamma$ y que para $\beta < \alpha$ se tiene que $G_\beta \leq Z_\beta^{\mathfrak{X}}(G)$. Si α es un ordinal límite, es inmediato que $G_\alpha \leq Z_\alpha^{\mathfrak{X}}(G)$. En caso contrario existe $\alpha - 1$ y $G_{\alpha-1} \leq Z^{\mathfrak{X}}(G)$; por tanto de $G_\alpha/G_{\alpha-1} \leq Z^{\mathfrak{X}}(G/G_{\alpha-1})$ se sigue que $[G_\alpha, G^{\mathfrak{X}}] \leq G_{\alpha-1} \leq Z_{\alpha-1}(G)$, y de ahí $G_\alpha Z_{\alpha-1}^{\mathfrak{X}}(G)/Z_{\alpha-1}^{\mathfrak{X}}(G) \leq Z^{\mathfrak{X}}(G/Z_{\alpha-1}^{\mathfrak{X}}(G))$. Por lo tanto $G_\alpha \leq Z_\alpha^{\mathfrak{X}}(G)$.

(2) Sea $\alpha \leq \gamma$ y supongamos que $K_\beta^{\mathfrak{X}}(G) \leq G_\beta$ para $\beta < \alpha$. Si α es un ordinal límite, la tesis es inmediata. En caso contrario $K_{\alpha-1}^{\mathfrak{X}}(G) \leq G_{\alpha-1}$; así se tiene:

$$K_\alpha^{\mathfrak{X}}(G) = K^{\mathfrak{X}}(K_{\alpha-1}^{\mathfrak{X}}(G), G) \leq K^{\mathfrak{X}}(G_{\alpha-1}, G) \leq G_\alpha.$$

(3) Notemos que si H, K son subgrupos normales de G tales que $K \leq H$, entonces $H/K \leq Z^{\mathfrak{X}}(G/K)$ si y sólo si $K^{\mathfrak{X}}(H, G) \leq K$, pues ambas afirmaciones son equivalentes a que $[H, G^{\mathfrak{X}}] \leq K$. Entonces si $1 = G_o \leq \ldots \leq G_s = G$ es una serie invariante de longitud finita, es equivalente que se verifique la condición (1) del apartado anterior con que se verifique la (2). Por tanto deben tenerse las relaciones siguientes:

$$G_i \leq Z_i^{\mathfrak{X}}(G) \qquad \text{para} \quad o \leq i \leq s$$
$$K_j^{\mathfrak{X}}(G) \leq G_{s-j+1} \qquad \text{para} \quad 1 \leq j \leq s.$$

Por tanto, si $Z_r^{\mathfrak{X}}(G) = G$ tomando como serie la serie $\mathfrak{X}$-central ascendente debe ser $K_{r+1}^{\mathfrak{X}}(G) \leq Z_o^{\mathfrak{X}}(G) = 1$; Si $K_{r+1}^{\mathfrak{X}}(G) = 1$ tomamos la serie $\mathfrak{X}$-central descendente y obtenemos que $G \leq Z_r^{\mathfrak{X}}(G)$. De ahí la tesis //.

El resultado (3) anterior es la generalización del hecho de que en un grupo nilpotente las series centrales ascendentes y descendentes son finitas y poseen la misma longitud. Al permitir que tales series sean infinitas, surge la separación del caso ascendente y del caso descendente, y las series no son comparables, en general. Como información a este respecto, pueden consultarse, entre otros, Hartley [3] donde se analiza el caso clásico cuando $\mathfrak{X} = \mathfrak{N}$.

Prosiguiendo con nuestro estudio, pasamos a ver ahora la forma que tienen las clases generalizadas.

3.4. Teorema

Sea $\mathfrak{X}$ una Σ-formación.

(1) Si r es un entero positivo: $\mathfrak{N}_{r-1}\mathfrak{X} \cap \Sigma \leq \mathfrak{X}(r) \cap \Sigma \leq \mathfrak{N}_r \mathfrak{X} \cap \Sigma$.
De ahí se deduce que $\mathfrak{X}(\infty) \cap \Sigma = \mathfrak{N}\mathfrak{X} \cap \Sigma$.

(2) Siendo $\overline{\mathfrak{N}}$ la clase de los grupos hipercentrales se tiene:

$$\overline{\mathfrak{X}} \cap \Sigma = \overline{\mathfrak{N}}\mathfrak{X} \cap \Sigma$$

(3) Siendo $\underline{\mathfrak{N}}$ la clase de los grupos hipocentrales se tiene:

$$\underline{\mathfrak{X}} \cap \Sigma = \underline{\mathfrak{N}}\mathfrak{X} \cap \Sigma$$

Demostración: Sea $G \in \mathfrak{N}_{r-1}\mathfrak{X} \cap \Sigma$. Entonces existe $N \trianglelefteq G$ tal que $N \in \mathfrak{N}_{r-1}$ y $G/N \in \mathfrak{X}$. Sea $1 = Z_o \leq \ldots \leq Z_{r-1} = N$ una serie central de N. Como $G^{\mathfrak{X}} \leq N$ se tiene fácilmente que $G/N \leq Z^{\mathfrak{X}}(G/N)$; además $[Z_{i+1}, G^{\mathfrak{X}}] \leq [Z_{i+1}, N] \leq Z_i$ donde $o \leq i \leq r-2$; por tanto la serie

$$1 = Z_o \leq \ldots \leq Z_{r-1} = N \leq G$$

es $\mathfrak{X}$-central y por (3.3) (1) tenemos que $G = Z_r^{\mathfrak{X}}(G)$, luego $G \in \mathfrak{X}(r)$.

Si ahora $G \in \mathfrak{X}(r) \cap \Sigma$ y $1 = G_o \trianglelefteq \ldots \trianglelefteq G_r = G$ es una serie invariante finita de G tal que $G_{i+1}/G_i \trianglelefteq Z^x(G/G_i)$ para $o \trianglelefteq i \trianglelefteq r-1$, consideramos la serie invariante:

$$l = G_o \cap G^x \trianglelefteq \ldots \trianglelefteq G_r \cap G^x = G^x$$

y vemos que para todo $o \trianglelefteq i \trianglelefteq r-1$

$$[G_{i+1} \cap G^x, G^x] \trianglelefteq [G_{i+1}, G^x] \cap G^x \trianglelefteq G_i \cap G^x;$$

por lo tanto el $\mathfrak{X}$-residual G^x es nilpotente de clase a lo más r y se deduce que $G \in \mathfrak{N}_r \mathfrak{X}$. Esto completa la demostración del apartado (1). Las demostraciones (2) y (3) son análogas a la anterior, usando inducción transfinita //.

Observaciones

(1) Como consecuencia de (3.4) si $\mathfrak{X}$ es una variedad de grupos, entonces $\mathfrak{X}(\infty) = \mathfrak{N}\,\mathfrak{X}$ son los grupos $\mathfrak{X}$-nilpotentes, $\overline{\mathfrak{X}} = \mathfrak{Y}_{\mathfrak{f}}\,\mathfrak{X}$ los $\mathfrak{X}$-hipercentrales y $\underline{\mathfrak{X}} = \mathfrak{Y}_{\underline{\mathfrak{f}}}\,\mathfrak{X}$ los $\mathfrak{X}$-hipocentrales, lo que hace que estas clases generalizadas sean extensión de clases conocidas e importantes por $\mathfrak{X}$. Este resultado, salvo en lo referente a la hipocentralidad, es también obtenido en [7]: Corolario al teorema *A*.

En la situación general los resultados de (3.4) proporcionan una situación de ejemplos distintos a los de [7].

(2) Los obtenidos de (3.4) (1) pueden ser estrictos, aunque $\mathfrak{X}$ sea una $\mathfrak{S}$-formación. En efecto sea $\mathfrak{X} = \mathfrak{A}$ la variedad de los grupos abelianos y tomemos $r = 1$. Entonces $\mathfrak{A}(1) = \mathfrak{N}_1$ y $\mathfrak{A} \neq \mathfrak{N}_2$. Además $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{A}$ y $\mathfrak{N}_2 \neq \mathfrak{A}\,\mathfrak{A}$ porque existen grupos metabelianos no nilpotentes, por ejemplo el grupo simétrico de grado 3.

(3) Recalcamos que la demostración de (3.4) pone de manifiesto que las clases generalizadas $\mathfrak{X}(\infty)$, $\overline{\mathfrak{X}}$ y $\underline{\mathfrak{X}}$ se obtienen imponiendo que el $\mathfrak{X}$-residual de un Σ-grupo G sea, respectivamente, nilpotente, hipercentral o hipocentral. Creemos, por tanto, que este proceso de extensión queda así verdaderamente justificado y podemos esperar obtener de él la máxima información a través del estudio del citado residual y de las propiedades conocidas de las susodichas clases

En esta línea, vamos a dar algunos resultados acerca de la repercusión de alguna propiedad importante de clausura de sobre las clases generalizadas.

3.5. Teorema

Sea $\mathfrak{X}$ una Σ-formación. Supongamos que $\mathfrak{X}$ y Σ son clases S_n-cerradas. Entonces

$$N_o\,\mathfrak{X} \cap \Sigma = \mathfrak{X}$$

implica que

$$N_o(\mathfrak{X}(\infty)) \cap \Sigma = \mathfrak{X}(\infty) \cap \Sigma$$

y que

$$N_o\,\overline{\mathfrak{X}} \cap \Sigma = \overline{\mathfrak{X}} \cap \Sigma.$$

Demostración: Sea $G \in N_o(\mathfrak{X}(\infty)) \cap \Sigma$. Entonces $G \in \Sigma$ y $G = MN$ donde M, N son subgrupos normales de G tales que M, $N \in \mathfrak{X}(\infty)$. De acuerdo con la observación (3) anterior se tiene que M^x y N^x son nilpotentes, luego lo es $M^x N^x$ por la bien conocida propiedad de los grupos nilpotentes (Teorema de Fitting). Usando el resultado (2.7) (5) de [5]: $G^x = M^x N^x$ por lo que G es $\mathfrak{X}$-nilpotente.

La prueba restante es análoga, usando la N_o-clausura de los grupos hipercentrales: [2], lema 1. //.

Las condiciones de este teorema son fácilmente verificables por un buen número de ejemplos de Σ-formaciones. En el caso de $\Sigma = L\,\mathcal{F}$ si tomamos una clase $\mathcal{X} = Q\,\mathcal{X} = L\,\mathcal{X}$ es una $L\,\mathcal{F}$-formación S_n-cerrada. Por ejemplo dentro $S_n\,\mathcal{X} = R_o\,\mathcal{X}$ se sigue que de este caso caen las clases importantes de grupos localmente nilpotentes, que es N_o-cerrada (Teorema de Hirsch y Plotkin) y la clase de los grupos localmente resolubles, que si bien no es N_o-cerrada sí cumple la condición de ser N_o-cerrada con relación a $L\,\mathcal{F}$. A estos y a otros ejemplos se les puede aplicar satisfactoriamente el resultado precedente. Sin embargo, es de observar que el resultado correspondiente de [7] no es viable, pues sus condiciones (N_o-clausura, clase raíz) no son satisfechas por esta gama de ejemplos.

Dualizando (3.5) podemos obtener un resultado, que creemos es nuevo, con respecto a la clase $\underline{\mathcal{X}}$.

3.6. Teorema

Sea $\mathcal{X}$ una Σ-formación. Entonces $R_o\,\underline{\mathcal{X}} \cap \Sigma = \underline{\mathcal{X}} \cap \Sigma$.

Demostración: En primer lugar vamos a ver que los grupos hipocentrales forman una clase R_o-cerrada. Sean G/M, G/N grupos factores de G e hipocentrales. Para ver que también lo es $G/(N \cap M)$, de acuerdo con (2.3), bastará probar que si H es un subgrupo normal en G tal que $M \cap N \trianglelefteq H$ y se cumple la relación $[H, G]\,(M \cap N) = H$, entonces se sigue que $H = M \cap N$.

Es evidente que $M \trianglelefteq HM$; además $[HM, G] = HM$. por tanto, al ser M hipocentral, $M = HM$ y de ahí se deduce que $H \trianglelefteq M$. Razonando de análoga forma con N resulta que $H \trianglelefteq N$. Por lo tanto $H = M \cap N$ y de ahí $G/(N \cap M)$ es hipocentral.

Entonces si $G \in \Sigma$ y G/M, G/N son $\mathcal{X}$-hipocentrales, esto implica que $G/(G^x \cap M)$ y $G/(G^x \cap M \cap N)$ y como éste es el $\mathcal{X}$-residual de $G/(N \cap M)$ este último grupo es $\mathcal{X}$-hipocentral. Por consiguiente la clase de los grupos $\mathcal{X}$-hipocentrales verifica la tesis //.

Para finalizar este trabajo, vamos a estudiar la situación de estas clases con respecto a otras más conocidas. Es claro que ambas $\overline{\mathcal{X}}$ y $\underline{\mathcal{X}}$ contienen a $\mathcal{X}(\infty)$. Asimismo son conocidas las relaciones ([6], Vol. 2, páginas 3 y 13):

$$\mathcal{N} \trianglelefteq \overline{\mathfrak{N}} \trianglelefteq L\,\mathcal{N} \qquad \text{y} \qquad R\,\mathcal{N} \trianglelefteq \underline{\mathfrak{N}} \trianglelefteq \mathcal{G}_z$$

donde con $\mathcal{G}_z$ representamos a los Z-grupos o grupos que poseen una serie central. Se sabe que un grupo hipercentral de tipo finito es nilpotente, pero un grupo hipocentral de tipo finito no tiene por qué ser residualmente nilpotente. Además la clase $\underline{\mathfrak{N}}$ no está formada por grupos nilpotentes, aunque todo grupo hipocentral que sea localmente finito o que satisfaga la condición minimal sobre subgrupos, es localmente nilpotente.

Por lo citado, y lo que corrobora el estudio de otros autores, el caso de los grupos $\mathcal{X}$-hipocentrales es el más interesante y es el que aquí se le va a prestar atención especial. De las relaciones anteriores y si $\mathcal{X}$ es una Σ-formación, se deduce:

$$\mathcal{X}(\infty) \cap \Sigma \trianglelefteq \overline{\mathcal{X}} \cap \Sigma \trianglelefteq (L\,\mathcal{N})\,\mathcal{X} \cap \Sigma$$

y los contenidos, en general, son estrictos. Por analogía con el contenido $\overline{\mathfrak{N}} \trianglelefteq L\,\mathcal{N}$ cabe pensar si existirá relación entre $\overline{\mathcal{X}}$ y $L(\mathcal{X}(\infty))$. Vamos a examinar esta relación en el caso habitual de que $\Sigma = L\,\mathcal{F}$.

3.7. Proposición

Sea $\mathcal{X}$ una $L\mathcal{F}$-formación S-cerrada. Entonces se tienen las relaciones siguientes entre las clases consideradas:

$$\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F} \leq \overline{\mathcal{X}}\cap L\mathcal{F} \leq (L\mathcal{N})\mathcal{X}\cap L\mathcal{F} \leq L\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F} \leq (L\mathcal{N})(L\mathcal{X})\cap L\mathcal{F}$$

Demostración: Los dos primeros contenidos han sido escritos con anterioridad. Si $G\in(L\mathcal{N})\mathcal{X}\cap\mathcal{F}$ y H es un subgrupo de G de tipo finito, tenemos que H es finito Además G^x es localmente nilpotente y como $H^x \leq G^x$ se sigue que H es nilpotente y por tanto H es $\mathcal{X}$-nilpotente. Por lo tanto $G\in L\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F}$.

Para el contenido restante, observemos primero que

$$L\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F} = L(\mathcal{N}\mathcal{X}\cap\mathcal{F}) = L(\mathcal{N}\mathcal{X})\cap L\mathcal{F}.$$

En efecto la última de estas igualdades es válida por ser $\mathcal{N}\mathcal{X}$ y $\mathcal{F}$ clases S-cerradas; para la otra de $\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F} = \mathcal{N}\mathcal{X}\cap L\mathcal{F}$ se sigue que

$$L(\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F}) = L\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F} = L(\mathcal{N}\mathcal{X}\cap L\mathcal{F}) = L(\mathcal{N}\mathcal{X})\cap L\mathcal{F}.$$

Para concluir la demostración vamos a probar que la clase $L(\mathcal{N}\mathcal{X})\cap L\mathcal{F}$ está contenida en $(L\mathcal{N})(L\mathcal{X})\cap L\mathcal{F}$. La prueba que vamos a hacer está basada en el lema (3.9) (ii) de [1]. Sea G un grupo de la primera clase y designemos por H la unión conjuntista de todos los subgrupos de la forma K^x donde K es un subgrupo de G de tipo finito. Notemos que tal conjunto es dirigido, pues si K_1, K_2 son de tipo finito lo es $\langle K_1, K_2\rangle$ y se tiene que $K_1^x, K_2^x \leq \langle K_1, K_2\rangle^x$. Por ello es fácil ver que H es un subgrupo normal de G. Además todo conjunto finito de elementos de H está contenido en un subgrupo de la forma K^x y, hipótesis, $K^x\in\mathcal{N}$. Por lo tanto H es localmente nilpotente. Además si M/H es un subgrupo de G/H de tipo finito, se sigue que $M = KH$ donde K es un subgrupo de G de tipo finito. Así $M/H \cong K/(K\cap H)$ y como $K^x \leq K\cap H$, deducimos que $M/H\in\mathcal{X}$; tanto $G/H\in L\mathcal{X}$. Esto completa la demostración //.

Claramente si $\mathcal{X}$ es L-cerrada, entonces

$$(L\mathcal{N})\mathcal{X}\cap L\mathcal{F} = L\mathcal{X}(\infty)\cap L\mathcal{F} = (L\mathcal{N})(L\mathcal{X})\cap L\mathcal{F}.$$

En general no hay razón para que los contenidos no sean estrictos. El universo $L\mathcal{F}$ sigue siendo lo suficientemente amplio para que, en principio, podamos pensar que las clases escritas sean distintas.

BIBLIOGRAFIA

[1] A. D. Gardiner, B. Hartley, M. J. Tomkinson: J. Algebra, *17* 177 (1971).
[2] P. Hall: Proc. London. Math. Soc. (*3*) *11*, 327 (1961).
[3] B. Hartley: Proc. Cambridge Philos. Soc. *61*, 303 (1965.
[4] K. A. Hirsch: J. London. Math. Soc. 27, 81 (1952).
[5] J. Otal: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *32*, 5 (1977).
[6] D. J. S. Robinson: Vols. 1, 2. Springer Verlag, 1972.
[7] T. E. Stanley: Math. Z. 118, 180 (1970).

ANALISIS ESPECTRAL DE COMPLEJOS DE NIQUEL (II) CON TETRAMETILETILENODIAMINA

POR

F. GÓMEZ-BELTRÁN y A. LARENA

Cátedra de Química Inorgánica Estructural
Facultad de Ciencias, Zaragoza (España)

Abstract

The N-Me and N-H vibrations frecuencies for $|Ni(tetrameen)_2|L_2 \cdot nH_2O$ complexes have been assigned and the electronic spectra for these complexes are analyzed. The strength of ligand-to-metal bond in different Ni (II) bis-ethylenediamine C-sustituted complexes from the analysis of their IR and V-UV spectra is discussed.

Introducción

En un trabajo anterior[1] se describen los complejos preparados a partir de tetrametiletilenodiamina (*tetrameen*), níquel II y los ligandos aniónicos: perclorato, cloruro, acetato, monocloro, dicloro, tricloro y trifluorocetato. También se describe el comportamiento de alguno de estos complejos en disoluciones de agua y piridina. Todos los complejos allí obtenidos, tanto en estado sólido como en disolución, fueron tetracoordinados, diamagnéticos y planocuadrados lo que nos permitió sacar la conclusión de que el *tetrameen* presenta la propiedad de formar en exclusiva el ión complejo $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ con simetría D_{4h}.

En el trabajo citado[1] se aduce como causa productora de este comportamiento la de que «son suficientes los cuatro nitrógenos amínicos de dos moléculas de *tetrameen* para satisfacer las necesidades de carga negativa neutralizante (en el sentido de Pauling) que requiere el ión Ni^{2+}». Este comportamiento es muy interesante toda vez que otras etilenodiaminas, con menor sustitución en los carbonos que el *tetrameen*, no presentan este comportamiento y sólo en forma inestable procuden iones del tipo $|Ni(diamina)_2|^{2+}$. Así por ej. sucede con la etilenodiamina, 1,2 propilenodiamina y otras[1].

Como prueba de la «mayor capacidad neutralizante» del *tetrameen* frente a la etilenodiamina (*en*), 1,2 propilenodiamina (*pn*) y a la meso-stilbenodiamina (*m-stien*) se presentó[1] la observación experimental de que los enlaces entre los nitrógenos amínicos y el ión níquel son más fuertes en el complejo $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ que en los $|Ni(en)_2|^{2+}$, $|Ni(pn)_2|^{2+}$, $|Ni(m\text{-}stien)_2|^{2+}$, hecho que se deduce como consecuencia de los productos finales que se obtienen en las reacciones de sustitución:

$$|Ni(diamina)_2|^{2+} \cdot H_2O + 2\,tetrameen \Longleftrightarrow |Ni(tetrameen)_2|^{2+} + |Ni(diamina)_3|^{2+},$$

realizadas en disolución acuosa y con proporciones diamina: *tetrameen* de 2:1.

Como sería interesante aportar más datos en apoyo de la idea de que los enlaces Ni-*tetrameen* son más robustos que los Ni-etilenodiamina, Ni-propilenodiamina por ej., en el presente trabajo se describen los resultados obtenidos de la observación de los espectros infrarrojos y visible-ultravioleta de los complejos anteriormente preparados de Ni-*tetrameen*[1], resultado que apoyan la interpretación descrita.

1. Espectros infrarrojos

1.1. *Vibraciones N - Mc*

Tomando únicamente la agrupación atómica central |Ni4N|, de acuerdo con la estructura[2] del ión complejo $|Ni\,(tetrameen)_2|^{2+}\,2Cl^-\,.\,2H_2O$, su simetría es también C_i. Ahora bien, como las distancias níquel-nitrógeno correspondientes a los dos tipos de enlace Ni — N presentes se diferencian en menos de un uno por ciento (1.921 Å y 1.903 Å), se podría asignar también a esta agrupación una seudosimetría D_2. Finalmente, si se considera que la diferencia entre los ángulos Nl — Ni — N2′ y Nl — Ni — N2 no es muy grande (del orden del siete por ciento), se podría considerar que el |Ni4N| pertenece a una seudosimetría D_{4h} (figura 1).

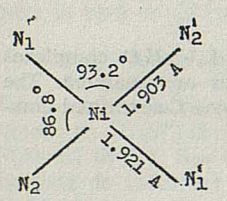
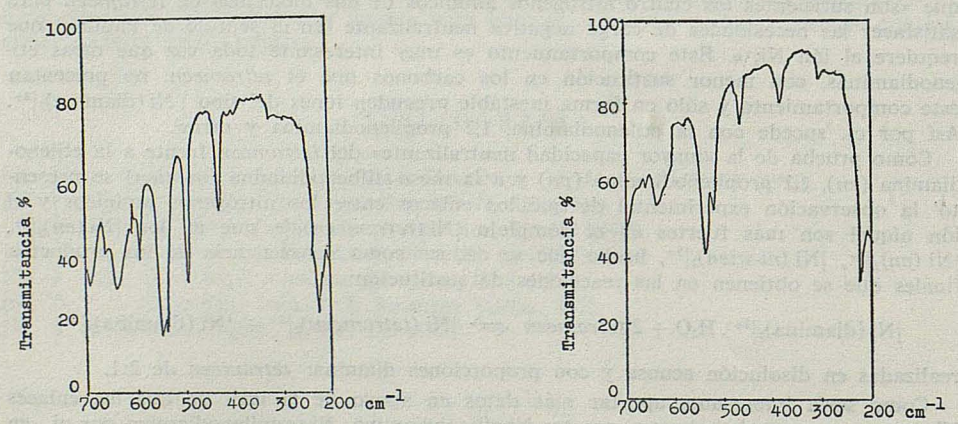


FIG. 1. — Disposición atómica de |Ni4H| en el complejo $|Ni\,(tetrameen)_2|\,Cl_2\,.\,2H_2O$.

En el caso de pertenecer al grupo C_i las nueve vibraciones posibles del conjunto |Ni4N| se tendrían que agrupar en tres de la clase A_g y seis de la A_u. Sólo estas últimas serían sensibles al infrarrojo por lo que debieran aparecer en el espectro IR seis bandas con carácter de vibración nitrógeno-metal. Si perteneciera al grupo D_2 entonces debieran de agruparse las vibraciones fundamentales en la siguiente forma: tres de la clase A, dos de la clase B_1, dos de la clase B_2 y dos de la clase B_3, de las que las seis últimas serían sensibles en el espectro infrarrojo Finalmente si perteneciese al grupo D_{4h}, se producirían tres bandas de carácter Ni — N en el infrarrojo de las que dos serían doblemente degeneradas de tipo E_u y una sería simple de tipo A_{2u}.



a) $Ni\,(tetrameen)_2Cl_2.2H_2O$ b) su derivado deuterado.

FIG. 2. — Espectro infrarrojo (700-200 cm^{-1}) de los complejos.

La Tabla I recoge las bandas que cambian de posición al deuterar los compuestos y que aparecen, para nuestros complejos, en la región de 600 a 200 cm^{-1}, zona de frecuencias donde es presumible que se pongan de manifiesto las vibraciones de los enlaces Ni — N*. Como es lógico, la deuteración modifica los pesos de los grupos NH_2 y, por ello, influye en todas las frecuencias de vibración de los enlaces donde están implicados los nitrógenos. Estas bandas, como se ve en el espectro de la figura 2, por ej., correspondiente al complejo Ni (*tetrameen*)$_2Cl_2 . 2H_2O$ y a su derivado deuterado, son de parecida intensidad. Podría resultar confusa la banda de 530-540 cm^{-1} que aparece en la misma región y que tiene un aspecto análogo al de las bandas del cromóforo que nos ocupa pero, tal banda, no se mueve prácticamente de sitio al deuterar el compuesto. lo que abona su carácter de banda no dependiente de los enlaces Ni — N. Su posición en el espectro sólo se podría explicar, caso de que fuese una banda de deformación debida a todo el anillo quelato.

X	ν_6 (E_u)	ν_3 (A_{2u})	ν_7 (E_u)
ClO_4^-			
H — H	578	{ 478 464	410
N — D	516	456	364
N — H/N — D	1.12	1.03	1.13
Cl^-			
N — H	584	486	420
N — D	516	460	380
N — H/N — D	1.13	1.06	1.11
$CH_3 — COO^-$			
N — H	583	491	430
N — D	512	463	385
N — H/N — D	1.14	1.06	1.12
$ClCH_2 — COO^-$			
N — H	582	490	426
N — D	515	460	385
N — H/N — D	1.13	1.07	1.11
$Cl_2CH — COO^-$			
N — H	590	490	427
N — D	511	456	376
N — H/N — D	1.15	1.06	1.14
$Cl_3CH — COO^-$			
N — H	592	490	{ 433 420
N — D	514	456	378
N — H/N — D	1.15	1.06	1.13
$F_3C — COO^-$			
N — H	587	487	{ 435 422
N — D	513	454	{ 404 372
N — H/N — D	1.14	1.07	1.16

TABLA I

Fercuencias (cm^{-1}) para las vibraciones N — Me en complejos Ni (tetrameen)$_2X_2$ y sus derivados deuterados.

* En 420 cm^{-1} aparecen las frecuencias Cu — N que existen en el complejo[3] $|Cu(NH_3)_4|^{2+}$ y entre 500-600 cm^{-1} las frecuencias Me — N correspondientes a los complejos planocuadrados[4,5] $|Pt\ (en)_2|^{2+}$ y $|Pd\ (en)_2|^{2+}$. También han sido asignadas las frecuencias IR debidas a vibraciones Ni — N en el complejos[6] $|Ni\ (CN)_4|^{2-}$ en valores comprendidos entre 298 y 539 cm^{-1}. Finalmente, K. Nakamoto[7] cita como región de las frecuencias de tensión Me — N en complejos de Co (III), Cr (III), Ir (III) o Rh (III) de fórmula $|Me\ (en)_2X_2|^+$, la de 610-500 cm^{-1}.

Las frecuencias recogidas en la Tabla I manifiestan pues que la agrupación |Ni4N| en el ión $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ funciona como un grupo de simetría D_{4h}, simetría que, debido al resto de la molécula, se ha roto en algunos casos dando dobletes muy próximos. Lógicamente, esta rotura se producirá preferentemente en las vibraciones de carácter E_u.

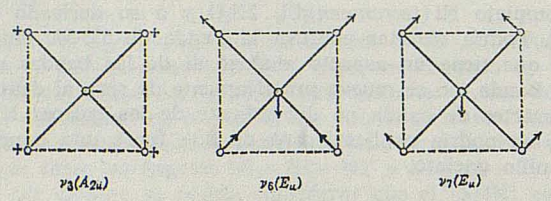


FIG. 3. — Modos normales de vibración asignados.

Como consecuencia de estos espectros asignamos las bandas que existen hacia 590 cm^{-1} al modo $\nu_6(E_u)$ de vibración (figura 3), las que existen en 480-490 cm^{-1} al $\nu_3(A_{2u})$ y las de 420 cm^{-1} al modo $\nu_7(E_u)$. Como se ve en la figura 3 el modo ν_6 implica tensiones Ni — N, el ν_7 implica deformaciones N — Ni — N en el plano y el ν_3 deformaciones Ni — N fuera del plano. Estas asignaciones están también de acuerdo con que las relaciones ν Ni — NH_2/ν Ni — ND_2 sean mayores en ν_6 y ν_7 que en ν_3.

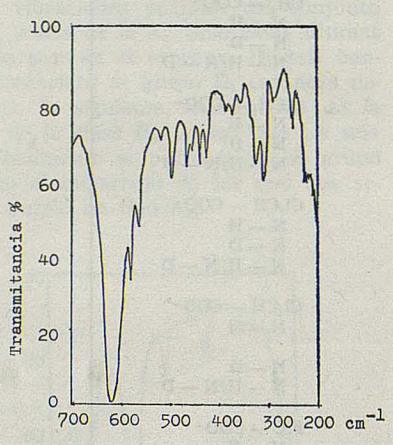


FIG. 4. — Espectro infrarrojo (700-200 cm^{-1}) del complejo $Ni(en)_2(ClO_4)_2$.

Identificadas las bandas Ni — N, los datos de la Tabla II parece que ponen de manifiesto que el enlace Ni — N es algo más fuerte en el caso del complejo $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ que en los de los complejos $|Ni(pn)_2|^{2+}$ y $|Ni(stien)_2|^{2+}$ de la misma simetría, revelando una mayor capacidad del *tetrameen*, frente al *pn* y *stien*, para formar complejos robustos con el Ni^{2+}. El espectro infrarrojo del $|Ni(en)_2|^{2+}$ no es útil para esta confrontación pues, como se ve en la figura 4, tiene un espectro muy diferente de los anteriores revelando, posiblemente, que hay perturbaciones complejas en su estructura.

En la Tabla II se incluye así mismo el espectro infrarrojo del complejo $Cu(tetrameen)_2(ClO_4)_2$, complejo cuyo ión $|Cu(tetrameen)_2|^{2+}$ presenta también tres bandas en la gión de 600-200 cm^{-1}, revelando su posible simetría D_{4h}. De los valores reseñados parece deducirse que el enlace Cu — N es algo más fuerte que el correspondiente Ni — N, de acuerdo con la mayor carga nuclear efectiva del Cu^{2+} frente al Ni^{2+}. De cualquier modo

este último efecto no es muy destacado y los datos aportados no son demasiado probatorios.

	$\|Ni\ (pn)_2\|^{+2}$	$\|Ni\ (stien)_2\|^{2+}$	$\|Ni\ (tetrameen)_2\|^{2+}$	$\|Cu\ (tetrameen)_2\|^{2+}$
E_u (ν_6)	540	560	578	600
A_{2u} (ν_3)	448	462	{ 478 464	{ 477 464
E_u (ν_7)	385	362	410	{ 422 400

TABLA II

Frecuencias de vibración N — Me, en cm^{-1} en complejos tetracoordinados de fórmula Me (diamina)$_2$(ClO_4)$_2$, diamagnéticos.

En conexión con las asignaciones hechas conviene señalar que A. Hidalgo y P. Mathieu[8] en el complejo $|Ni\,(CN_4)|^{2-}$, de simetría D_{4h}, asignan la frecuencia más alta de las que aparecen en la región de 600-200 cm^{-1} (539 cm^{-1}) a la vibración Ni — N de tipo A_{2u}, mientras que las dos de menor frecuencia (415 y 298 cm^{-1}) las asignan a los modos E_u. Tal asignación la basan en el hecho de que son las bandas de menor frecuencia las que habitualmente se desdoblan en los espectros que recogen.

1.2. *Vibraciones N — H*

La Tabla III recoge las frecuencias de tensión y deformación de este enlace, identificadas con ayuda de la deuteración de los correspondientes complejos.

De los valores de las frecuencias recogidas podrían sacarse, en principio, algunas conclusiones, respecto al carácter enlazante de los nitrógenos del *tetrameen*, si se comparan con los de las correspondientes frecuencias en los iones $|Ni\,(diamina)_2|^{2+}$ para otras etilenodiaminas menos C-sustituidas que la que nos ocupa.

En primer lugar hay que tener en cuenta que exigirá iones planocuadrados en todos los casos y, además, en los que exista la razonable seguridad de que no se forman puentes de hidrógeno entre el catión y el anión o entre el catión y moléculas de agua de red. Ello nos deja reducido el número de compuestos útiles para comparar casi únicamente a los percloratos complejos.

Como prueba de la necesidad antes apuntada puede citarse a K. Nakamoto[7], p. ej., quien recalca que «la frecuencia de tensión NH_3 es sensible también a cambios en el anión» pues «la frecuencia de la banda de tensión NH_3 del ión $|Co\,(NH_3|^{6+}$ disminuye en unos 230 cm^{-1} cuando ClO_4^- se reemplaza por Cl^-''. Nakamoto achaca este comportamiento a la mayor facilidad que tiene el cloruro para formar puentes de hidrógeno. Es claro que a partir de todos los datos físico-químicos que se conocen sobre el ClO_4^-, que los perclorato complejos presentan la mínima probabilidad de formar puentes de hidrógeno y por tanto, los percloratos complejos serán los compuestos más adecuados para que se pongan de manifiesto las influencias que el enlace N — Ni puede tener en las frecuencias de tensión N — H de las diaminas ligadas al níquel. Con el propósito de ver si tales influencias están de acuerdo con las hipótesis enunciadas en la introducción de este artículo, en la Tabla IV se dan los valores de las ν_{NH} correspondientes a los percloratos complejos de los iones $|Ni(en)_2|^{2+}$, $|Ni\,(stien)_2|^{2+}$ y $|Ni\,(tetrameen)_2|^{2+}$. De ellos puede deducirse que en la serie: *tetrameen, stien, pn,* las frecuencias no parece que se vean influidas en forma destacada por el enlace Me — N. Tampoco se observan variaciones apreciables en los valores de $\Delta\nu_{NH}$, calculados en el sentido: ν_{NH} (antisimétrica) — ν_{NH} (simétrica).

X	$\nu_{asim.}$	$\nu_{sim.}$	$\delta_{scissoring}$	$\delta_{wagin\ asim.}$	$\delta_{wagin\ sim.}$	$\delta_{twisting\ asim.}$	$\delta_{twisting\ sim.}$	$\delta_{rocking}$
ClO_4^- (anhidro)								
N — H	3280 3240	3200 3160	1600	1290	1170	1100	900	760
N — D	2440	2380	1190	1032	970	800	730	660
(a) N — H/N — D	1.34	1.34	1.34	1.25	1.21	1.37	1.23	1.16
Cl^- (n = 2)								
N — H	3180 3140	3080	1605	1290	1170	1100	900	770
N — D	(b)	(b)	1190	1031	970	807	750	660
(a) N — H/N — D			1.35	1.25	1.21	1.36	1.20	1.16
CH_3 — COO^- (n = 6)								
N — H	3190	3080	1605	1290	1170	1100	900	775
N — D	2350	2240	1195	1030	970	800	725	660
(a) N — H/N — D	1.36	1.38	1.34	1.25	1.21	1.37	1.24	1.17
$ClCH_2$ COO^- (n = 2)								
N — H	3190 3150	3080	1605	1290	1170	1100	900	770
N — D	2370	2280	1190	1032	970	800	720	660
(a) N — H/N — D	1.34	1.35	1.35	1.25	1.21	1.37	1.25	1.16
Cl_2CH — COO^- (anhidro)								
N — H	3215	3080	1605	1290	1170	1100	900	760
N — D	2390	2270	1190	1030	970	800	720	660
(a) N — H/N — D	1.35	1.36	1.35	1.25	1.21	1.37	1.25	1.16
Cl_3C — COO^- (anhidro)								
N — H	3200	3090	1605	1290	1170	1100	900	775
N — D	2410	2290	1190	1030	970	800	710	660
(a) N — H/N — D	1.33	1.35	1.35	1.25	1.21	1.37	1.26	1.17
F_3C— COO^- (anhidro)								
N — H	3230	3100	1605	1290	1170	(1100)	900	770
N — D	2430	2300	1190	1030	970	800	(720)	660
(a) N — H/N — D	1.33	1.35	1.35	1.25	1.21	1.37	1.25	1.16

(a) Para el cálculo de los cocientes $\nu, \delta_{NH}/\nu, \delta_{ND}$ se han tomado los promedios de los dobletes.
(b) No se pudieron identificar en el espectro.

TABLA III

Frecuencias (cm^{-1}) para las vibraciones N — H y N — D en complejos Ni (tetrameen)$_2X_2$. nH_2O y sus derivados deuterados.

	$\lvert Ni(pn)_2\rvert^{2+}$	$\lvert Ni(stien)_2\rvert^{2+}$	$\lvert Ni(tetrameen)_2\rvert^{2+}$
ν_{NH} (antis.)	3268[c]	3215	3280 3240
ν_{NH} (sim.)	3185[c]	3135	3200 3160
$\Delta\nu_{NH}$	83	80	80[d]

c) valores procedentes de la referencia 9.
d) para hallar la diferencia se han tomado los promedios de los dobletes.

TABLA IV

Frecuencias de tensión N — H, en cm^{-1}, en complejos de níquel de fórmula Ni(diamina)$_2$(ClO_4)$_2$ amarillos y diamangéticos.

A mayor abundancia, en los espectros infrarrojos de complejos en los que pueden existir enlaces de hidrógeno, las $\Delta\nu_{NH}$ comparadas de complejo a complejo tampoco ponen de manifiesto diferencias apreciables.

La tabla V recoge los datos de frecuenciais ν_{NH} para una serie de complejos de *stien* y *tetrameen*, descritos como tetracoordinados y diamagnéticos.

nH_2O	Anion	Ni (*tetrameen*)$_2X_2$ · nH_2O			Ni (*stien*)$_2X_2$ · nH_2O[a]		
		ν_{NH} asim.	ν_{NH} sim.	$\Delta\nu$	ν_{NH} asim.	ν_{NH} sim.	$\Delta\nu$
2	Cl^-	3180 3140	3080	80	3200	3080	120
0	$Cl_3 — COO^-$	3200	3090	110	3200	3090	110
2	$ClCH_2 — COO^-$	3190 3180	3060	110	3210	3100	110

a) Los valores para ν_{NH} han sido tomados de[10]

TABLA V

Frecuencias ν_{NH} (cm^{-1}) en complejos tetracoordinados y diamagnéticos de fórmula $|Ni(diamina)_2|$ $(anión)_2 \cdot nH_2O$.

Así pués la única conclusión posible es que las frecuencias de vibración ν_{NH} no son lo suficientemente sensibles, dada además la imprecisión experimental que existe en su medida, para poner de manifiesto los cambios de energía de enlace Ni — N que se producen a lo largo de la serie: $|Ni(pn)_2|^{2+}$, $|Ni(stien)_2|^{2+}$ y $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ cambios que parece que si los ponen algo más claramente de manifiesto las frecuencias ν_{Ni-N} y δ_{Ni-N}.

Merece la pena decir que esta situación no es ni mucho menos anormal pues los cambios citados no deben de ser muy grandes y su repercusión sobre una vibración no directamente implicada en el enlace todavía tiene que ser más pequeña.

Lo que si parece deducirse de los datos de la Tabla V es que las dos frecuencias $\nu(N — H)$ en los complejos con agua de cristalización, en los que es seguro que existen puentes de hidrógeno, presentan valores menores (la antisimétrica es especial) que las que presentan en los complejos espontáneamente ánhidros en los que no son previsibles puentes de hidrógeno fuertes. Fuera de esta observación y la de que, como era de esperar, la deuteracción modifica más las frecuencias de tensión, no existen otras regularidades dignas de mención dentro de los datos de la Tabla V.

2. Espectros electrónicos

Los datos de la Tabla VI recogen las frecuencias a las que aparecen la banda de absorción en el visible-ultravioleta que presentan, dentro de nuestra zona de observación (14000-40000 cm^{-1}), algunos de los complejos estudiados.

Dado que todos los bis-complejos que hemos preparado con Ni^{2+} y *tetrameen* son diamagnéticos, planocuadrados[1] por ello, conteniendo el ión $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$, así como del mismo color amarillo y dado que, la banda ν_1 aparece sistemáticamente a 23150 cm^{-1}, se consideró ocioso recoger más espectros visibles-ultravioleta de otros complejos.

De los esquemas capaces de representar los espectros visible-ultravioleta de complejos tetracordinados y planocuadrados (simetría D_{4h}) de Ni^{2+} existen, p. ej., los contenidos en las publicaciones de G. Maki[11], C. J. Ballausen y A. D. Liehr,[12], R. F. Fenske y col.[19] y H. B. Gray y C. J. Ballhausen[14]. Ellos proceden de trabajos en los que se aborda el problema desde diferentes ángulos (campo cristalino, orbitales moleculares, etc.) y con distintos niveles de aproximación (campo fuerte, campo débil, grado de cuantificación, etc.) y con distintos niveles de aproximación (campo fuerte, campo débil, grado de cuantificación, etc.).

Complejo	ν_1 (cm^{-1})	ε
Ni(*tetrameen*)$_2$($CH_3 - COO)_2 \cdot 6H_2O$ sólido	23150	—
Ni(*tetrameen*)$_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ sólido	23150	—
Ni(*tetrameen*)$_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ en disolución acuosa	23150	69
Ni(*tetrameen*)$_2(ClO_4)_2$ en disolución acuosa	23150	69

TABLA VI

Espectros visible-ultravioleta de algunos complejos de fórmula $|Ni(tetrameen)_2|X_2 \cdot nH_2O$.

Aparte de los esquemas que pueden conducir a valores de los momentos dipolares de los ligandos los restantes pueden suministrar parámetros que, de algún modo, representan la planocuadraridad de los complejos cuyos espectros visible-ultravioleta interpretan.

El esquema de H. B. Gray y C. J. Ballhausen[16] conduce para nuestros ligandos (que no tienen por sí mismos un esquema de orbitales π) a tres transiciones de spín permitido, tipo d — d. Estas son:

$$b_{2g}(\pi^*) \longrightarrow b_{1g}(\sigma^*);\ {}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g};\quad \nu_1 = \Delta_a - 35\,F_4$$
$$a_{2g}(\pi^*) \longrightarrow b_{1g}(\sigma^*);\ {}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2g};\quad \nu_2 = \Delta_a + \Delta_b - 4\,F_2 - 15\,F_4$$
$$e_g(\pi^*) \longrightarrow b_{1g}(\sigma^*);\ {}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_g;\quad \nu_3 = \Delta_a + \Delta_b + \Delta_c - 3\,F_2 - 20\,F_4.$$

De ellas podrían obtenerse, una vez identificadas las bandas a que corresponden, los valores de Δ_a, Δ_b, Δ_c, o sea valores de las separaciones energéticas entre los O. M. antienlazantes del complejo, procedentes de la mezcla de O. A. tipo d del ión central y O. A. σ y π de los ligandos.

También dan los citados autores[14] las ecuaciones de las transferencias de carga permitidas (saltos de un solo electrón) entre los ligandos y el ión central (salto L $\longmapsto$ M). Estos tránsitos permitidos son

$$b_{2u}(\pi) \longrightarrow b_{1g}(\sigma^*);\ {}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2u};\ \Delta E_1$$
$$e_u(\pi^b) \longrightarrow b_{1g}(\sigma^*);\ {}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u;\ \Delta E_2,$$

correspondientes a saltos desde el sistema de electrones no enlazantes (E_1) y enlazantes (E_2) respectivamente de los ligandos, por lo que no suministran información adicional sobre los valores de Δ_a, Δ_b y Δ_c del complejo.

Los otros dos trabajos antes citados [12, 13] operan dentro del esquema de campo cristalino y, de ellos, el de R. F. Fenske y col.[13] representa el tratamiento más elaborado pues establece, tanto para campo débil como para campo fuerte, las matrices completas del sistema en función de los parámetros D_q, D_s y D_t (de campo cristalino). En particular, para el esquema de campo fuerte y con la aproximación de despreciar los términos de fuera de la diagonal, el esquema de Fenske conduce a tres tránsitos d — d de spín permitido (tránsitos singlete singlete) representados por

$$\nu_1({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}) = -35\,F_4 - 10\,D_q$$
$$\nu_2({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}) = -4\,F_2 - 15\,F_4 - 4\,D_s - 5\,D_t$$
$$\nu_3({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_g) = -3\,F_2 - 20\,F_4 - 10\,D_q - 3\,D_s + 5\,D_t$$

Aquí según el **sentido usual**, D_q es una integral radial que mide la intensidad del campo cristalino cúbico mientras que D_t y D_s son integrales radiales relacionadas con la distorsión tetragonal superpuesta.

Finalmente, el esquema de C. J. Ballhausen y A. D. Liehr[12] representa con las ecuaciones de las bandas en la aproximación de campo fuerte y sin tener en cuenta la mezcla de niveles, un tratamiento más simple del problema. Las ecuaciones a las que llega son

$$\nu_1 ({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^3A_{2g}) = -105\,F_4 + |(35\,F_4)^2 + \Delta_2^2|^{1/2}$$
$$\nu_2 ({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}) = -35\,F_4 + |(35\,F_4)^2 + \Delta_2^2|^{1/2}$$
$$\nu_3 ({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{1g}) = 2\,|(35\,F_4)^2 + \Delta_2^2|^{1/2},$$

de las que, la primera corresponde a un tránsito prohibido (singlete $\longrightarrow$ triplete), y las dos restantes a tránsitos permitidos d — d. El parámetro Δ_2 que los autores denominan «parámetro de tetragonalidad» representa una medida de la distorsión del sistema y será tanto mayor cuanto más planocuadrado sea el complejo (distorsión tetragonal muy grande). Esto se ve claramente en las ecuaciones dadas pues la ν_2 de C. J. Ballhausen y Liehr se hace igual que la ν_1 de R. F. Fenske y col. y de H. B. Gray C. J. Ballhausen cuando $\Delta_2^2 \gg (35\,F_4)^2$.

Es evidente que si se consiguen asignar las transiciones experimentales a las frecuencias representadas por las ecuaciones anteriores se podrán obtener valores de los parámetros que aparecen en cada una y, de ellos, deducir información sobre las acciones de los ligandos sobre el ión central.

Los dos esquemas más evolucionados conducen a un sistema de tres bandas d — d permitidas de las que, la de más baja energía es la única que nosotros vemos en nuestros espectros. Con ella se puede deducir que $\Delta_a = 23150$ cm^{-1} en el modelo de orbitales moleculares y que $D_q = -2600$ cm^{-1} con el modelo de campo cristalino. Ahora bien, estos valores no conllevan en sí mismos información especial salvo si se relacionan con otros parámetros análogos procedentes de otros complejos de simetría D_{4h}.

Conviene poner de manifiesto que el segundo tánsito d — d que permitiría calcular el parámetro D_s en el esquema de Fenske, integral radial que sin duda alguna será tanto mayor cuanto mayor sea la contribución del campo tetragonal superpuesto al octaédrico, no aparece a frecuencias menores de 40000 cm^{-1}. Dado el D_q anteriormente calculado y teniendo en cuenta que F_2 se toma normalmente igual a 14 F_4, resultaría como mínimo un D_s de -9700 cm^{-1}.

En este contexto el esquema de C. J. Ballhausen y A. D. Liehr[12] tiene interés pues al utilizar un solo parámetro, el de tetragonalidad Δ_2, permite calcular la posición de la segunda banda d — d. Considerando un Δ_2 de 26100 cm^{-1}, según se deduce de la frecuencia de la primera banda permitida (23150 cm^{-1}) y del valor de F_4 (90 cm^{-1}), se obtiene para la transición ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$ una energía de 52600 cm^{-1} es decir, una banda que debiera de aparecer en 190 mμ.

Dado de que no disponemos más que de una sola banda d— d para calcular cualquier parámetro de campo cristalino u orbitales moleculares en nuestros complejos huelga aplicar a los espectros de un esquema teórico pues éste no haría otra cosa que «cambiar la escala» de los datos experimentales. Se puede decir que la posición de la banda ν_1 es tan aleccionadora respecto a la intensidad de la perturbación tetragonal como los valores de los parámetros D_q, Δ_a ó Δ_2.

Con el fin de situar el *tetrameen* en una serie espectroquímica de ligandos que forman, también a veces, complejos planocuadrados (simetría D_{4h}) con Ni^{2+} recogemos en la Tabla VII los valores de las energías de la primera banda d — d que presentan algunos complejos de esta simetría, en especial algunos formados por etilenodiaminas.

En la Tabla VII son especialmente interesantes los valores de ν_1 correspondientes a los complejos con diaminas sustituidas, pues revelan que la perturbación tetragonal que producen crece en el sentido: *en* < *pn* < *m-stien* < *tetrameen*.

Paralelo con esta perturbación, el Δ_a del esquema de orbitales moleculares de H. B.

Complejo	ν_1 (cm^{-1})	*Referencia*
5,7 dicloro oxinato de níquel	16670	15
$\|Ni(CN)_4\|^{2-}$, en disolución acuosa	(22500)	14
$Ni(en)_2 \mid (ClO_4)_2$, anhidro, amarillo	21500	10
$\|Ni(pn)_2\| (ClO_4)_2$ anhidro, amarillo	22075	9
$\|Ni(m\text{-}stien)_2\| Cl_2 . 2H_2O$	22750	10
$\|Ni(tetrameen)_2\| Cl_2 . 2H_2O$	23150	este trabajo

TABLA VII

Posición de la banda d — d de más baja energía en algunos complejos planocuadrados de Ni^{2+}

Gray y C. J. Ballhausen[14] crece en el mismo sentido. Este Δ_a es la distancia energética existente entre los orbitales moleculares antibonding b_{2g} (π^*) y b_{1g} (σ^*) del complejo. Como es habitual la estabilización del compuesto y, por tanto, la separación entre sí de O. M. bonding-antibonding, dependerá de las integrales de «overlap» y por lo tanto mayor disponibilidad de los O. A. del nitrógeno en el *tetrameen* para formar los enlaces ligando-ión central.

Es claro pues, a partir de todo lo discutido, que el *tetrameen* produce sólo los iones complejos $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ porque no necesita de otras «ayudas» para formar un ión complejo estable con el Ni^{2+}, mientras que es también claro por la razón contraria, que el *pn* no lo hace y por ello nunca da lugar espontáneamente al ión estable $|Ni(pn)_2|^{2+}$.

Hay razones para pensar que el *tetrameen*, debido al apiñamiento de los $-CH_3$ alrededor de los carbonos de la etilenodiamina, puede presentar algún impedimento estérico a que, junto con él, ligandos voluminosos formen complejos del tipo $|Ni(tetrameen)_2L_2|^{n+}$ pero, este impedimento estérico no es la razón determinante de que no aparezcan tales complejos mixtos con ligandos pequeños como el H_2O, NH_3..., etc.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Gómez Beltrán, A. Larena: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *32* (1-2), 93 (1977).
2. R. Alcalá, J. Fernández, F. Gómez-Beltrán, A. Larena: Crystal Structure Commun. *6*, 635 (1977).
3. I. Nakagawa, T. Shimanouchi: Spectrochim. Acta, *22*, 759 (1966).
4. G. W. Watt, D. S. Klett: Inorg. Chem., *5*, 1278 (1966).
5. D. B. Powell, N. Sheppard: Spectrochim. Acta, *17*, 68 (1961).
6. A. Hidalgo, J. P. Mathieu: *Anal. R. Soc. Española F. Q., 56*, 9 (1960).
7. K. Nakamoto: *Infrared Spectra of Inorg. Coordination Compounds*, 2.ª Ed. John Wiley, Sons 1970, p. 225, 151.
8. A. Hidalgo, J. P. Mathieu: C. R. Acad. Sc. Paris, 249, 233 (1959).
9. F. Gómez-Beltrán, R. Floría: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *31*, 179 (1975); ibid, *31*, 161 (1976).
10. F. Gómez-Beltrán, L. Pueyo: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *27*, 465 (1972); ibid, *28*, 79 (1973).
11. G. Maki: J. Chem. Physics, *28*, 651 (1958).
12. C. J. Ballhausen, A. D. Liehr: J. Am. Chem. Soc., 81, 538 (1959).
13. R. F. Fenske, D. S. Martin Jr., K. Ruedenberg: Inorg. Chem., 1, 441 (1962).
14. H. B. Gray, C. J. Balhausen: J. Am. Chem. Soc., 85, 260 (1963).
15. F. Gómez-Beltrán, A. Roy, L .A. Oro y F. Palacio: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 26, 565 (1971).

ESTUDIO DE LA FORMACION DE CdS, POR VIA SECA, A PARTIR DE CdO Y S

V. LAMBIES y J. BELTRÁN

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

Abstract

Dry process formation of CdS from solid mixtures of CdO and S in N_2 atmosphere has been studied by ATG, DTG and ATD, because this reaction is a decisive intermediate step in the course of cadmium sulfoselenide ceramic pigment synthesis from $CdCO_3$, S, and Se.

The following general equation representative of the process is established, sustained under hypothesis that S° suffers an oxidation-reduction process that conditions the development of the reaction:

$$a\,CdO + bS \longrightarrow (a - 2/3\,b)\,Cd\,O_{(s)} + 2/3\,CdS_{(s)} + 1/3\,bSO_2\,(g)$$

X-ray diffraction study shows that CdS obtained by this method, presents it's two habitual crystaline forms, —CdS (hexagonal) and —CdS (Cubic).

The reactions kinetics has also been established from mixtures of CdO and S (40 % M. — 60 % M.). The reaction is controled by a «nuclei growth» mechanism, represented by the following mathematic equation:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = Kt$$

The activation energy, calculated by the Arrhenius law was, 19,3 Kcal/mol and the preexponential term $4{,}2.10^{-5}$ seg.

I. Introducción

Nos proponemos estudiar con detalle la reacción entre el CdO y el S, a partir de mezclas sólidas de éstos, en atmósfera de N_2, por ser una etapa intermedia decisiva en el transcurso de la reacción entre el $CdCO_3$, S y Se, que conduce a la formación del pigmento cerámico de sulfoseleniuro de cadmio (1).

Las reacciones de los sulfuros metálicos con el oxígeno, han sido ampliamente estudiadas, tanto desde un punto de vista termodinámico (2, 3, 4) como de sus aplicaciones industriales (5, 6). En particular, la tostación del CdS ha sido objeto de un reciente estudio por parte de Dimitrov (7).

No podemos decir lo mismo de las reacciones de óxidos metálicos con S. Bautista y col. (8) encuentran que las superficies de muchos óxidos metálicos minerales pueden ser convertidas en sulfuros por tratamiento de éstos con S entre 150 y 225° C. La técnica desarrollada por estos autores, está enfocada a resolver problemas de sulfuración de óxidos metálicos, con el fin de facilitar la flotación. (La reacción del CdO y S en particular no es comentada por estos autores).

Fischbeck (9) estudió la reación entre el CdO y S, siguiendo la evolución de la misma por medida del SO_2 desprendido con bureta de gases, a 283, 332 y 424° C.

II. Método experimental

El trabajo se ha realizado haciendo uso de las siguientes técnicas:

a) ATG, DTG y ATD obtenidos simultáneamente en una termobalanza Setaram, dotada de una balanza electrónica Ugine Eyraud B70, regulador programador de temperatura PRT 300, derivador d.t. 25 y un registrador potenciométrico Speedowax-W.

b) Difracción de rayos X, mediante un equipo Philips P. W. 1010, con anticátodo de cobre y filtro de níquel.

Las condiciones en que se han realizado los termogramas fueron similares para todos ellos: masa inicial $\simeq$ mgrs.; ATD, $50 \pm \mu$ v, crisoles de porcelana; referencia Al_2O_3 calcinada a 1200°C; velocidad de calentamiento 250°C/h; medida de temperatura par: Pt-Pt/Rh 10 % y atmósfera de N_2 (760 mmHg).

El ATG se usó como método de análisis cuantitativo y la difracción de rayos X, como método de análisis cualitativo, para determinar la composición y establecer la estructura del producto o productos finales.

Las sustancias de partida, CdO y S fueron de calidad p. a. Merk. Los reactivos se mezclaron y homogeneizaron en un Fritsch-Pulverisette.

III. Resultados experimentales y discusión

Nuestro primer objetivo, dentro del estudio de la reacción entre el CdO y el S, es establecer una ecuación general que responda a las pérdidas de peso que experimentan las mezclas de CdO y S al someterlas a calefacción en atmósfera de N_2.

Los hechos experimentales observados son los siguientes:

a) Siempre que en la reacción entre aCdO + bS, la relación molar entre el CdO y el S sea $a \geqq 2/3\,b$, se observa que durante la reacción se forma SO_2 en cantidad de 1/3 del S inicial contenido en la mezcla.

b) Que el SO_2 es la única fase gaseosa procedente de la mezcla reactiva.

c) La existencia de CdS como producto final de reacción.

Nosotros hemos planteado la siguiente hipótesis, para explicar los hechos experimentales expuestos anteriormente, y que consiste en suponer que el S elemental sufre un proceso de oxidación-reducción, que formalmente transcurre así:

$$S^\circ \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow S(4+) \\ \longrightarrow S(2-) \end{cases}$$

Estado inicial de oxidación — Estado final de oxidación

Electrónicamente la situación sería la siguiente:

$$S^\circ \xrightarrow{-4\,e^-} E^{4+}$$

$$2\,.\,S^\circ \xrightarrow{+2\,e^-} S^{2-}$$

$$3S^\circ \longrightarrow S^{4+} + 2S^{2-}$$

En el caso general de b moles de S:

$$b\,S^\circ \longrightarrow 1/3\,b\,S^{4+} + 2/3\,b\,S^{2-}$$

Por cada b moles de S en estado elemental se producen 1/3 b moles con índice de oxidación 4 +, en forma de SO_2 y 2/3 moles de S con valencia 2 —, contenido en el CdS. Por lo tanto, planteamos la ecuación general para la reacción entre el CdO y el S de la forma siguiente:

$$a\,CdO + b\,S \longrightarrow (a - 2/3\,b)\,CdO_{(s)} + 2/3\,b\,CdS_{(s)} + 1/3\,b\,SO_{2(g)} \qquad [1]$$

Para $a \geqq 2/3\,b$, impuesto por la estequiometría de la reacción.

Con el objeto de comprobar la validez de la ecuación general [1] propuesta anteriormente, se prepararon una serie de mezclas de CdO y S, cuyas composiciones quedan reflejadas en la tabla I. Cada una de estas cuatro mezclas fue estudiada por ATG, DTG y ATD en atmósfera de N_2.

TABLA I

Mezclas de CdO y S, variaciones de peso teóricas y experimentales

Muestra	*CdO % M.*	*S % M.*	*% A P teor.*	*% Δ P expr.*
A — 1	40	60	18,14	18,16
A — 2	50	50	13,30	13,13
A — 3	60	40	9,50	9,67
A — 4	80	20	3,91	4,05

En las figuras (1, 2, 3, 4) aparecen los termogramas realizados con las mezclas A — 1, A — 2, A — 3,, A — 4 en los que se representa el ATG, DTG y ATD.

La forma de las líneas ATG, DTG y ATD en todos ellos es similar. El ATD muestra un pronunciado pico endotérmico a unos 120°S, sin variación de la DTG, y por lo tanto sin variación de peso, correspondiente a la fusión del S. A unos 178°C, se manifiesta un pequeño pico endotérmico, propio de una transición líquido-líquido del S (10).

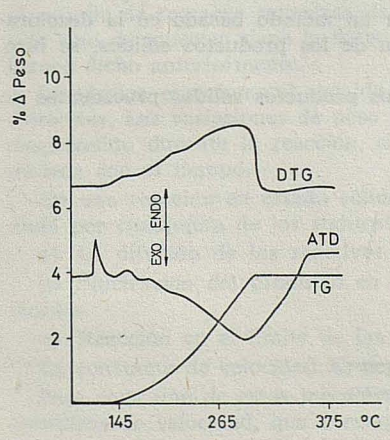


FIG. 1. — ATG, DTG y ATD de una mezcla de CdO-S (40 % M.: 60 % M.)

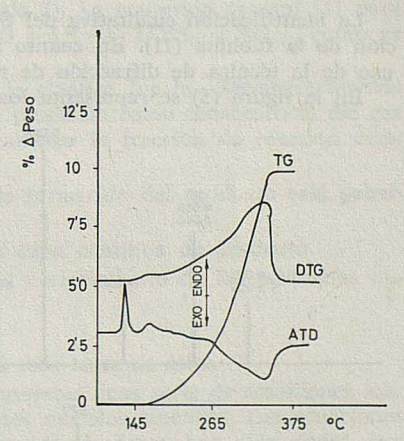


FIG. 2. — ATG, DTG y ATD de una mezcla de CdO-S (50 % M.: 50 % M.)

La línea DTG indica que a unos 200°C se inicia de forma apreciable la reacción con pérdida de peso, coincidiendo con el inicio de una zona exotérmica registrada por ATD, que se extiende hasta el final de la reacción, unos 354°C.

En la tabla I se resumen las péridas % en peso, teóricas y experimentales de las mezclas de CdO y S estudiadas.

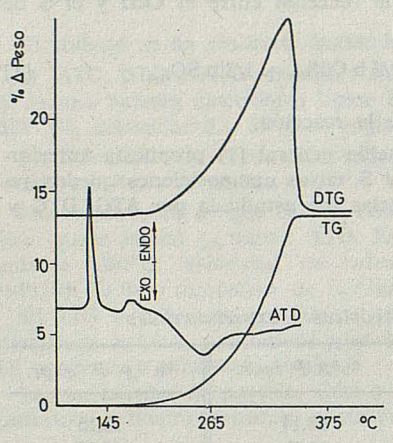


FIG. 3 — ATG, DTG y ATD de una mezcla de CdO-S (60 % M.: 40 % M.)

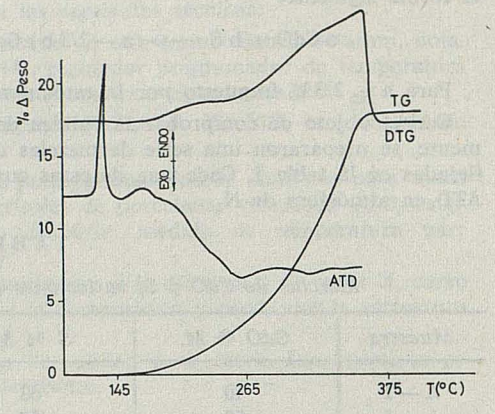


FIG. 4. — ATG, DTG y ATD de una mezcla de CdO-S (80 % M.: 20 % M.)

La concordancia entre los valores experimentales, obtenidos por ATG, y los teóricos, obtenidos según el esquema de reacción propuesto, ratifica la ecuación general [1] propuesta para el proceso de reacción del CdO con el S para formar CdS, en las condiciones indicadas.

Estudio cualitativo de los productos de reacción

La identificación cualitativa del SO_2 se realizó por un método basado en la decoloración de la fuohina (11). En cuanto a la identifcación de los productos sólidos, se hizo uso de la técnica de difracción de rayos X.

En la figura (5) se representa los diagramas de los productos sólidos procedentes de

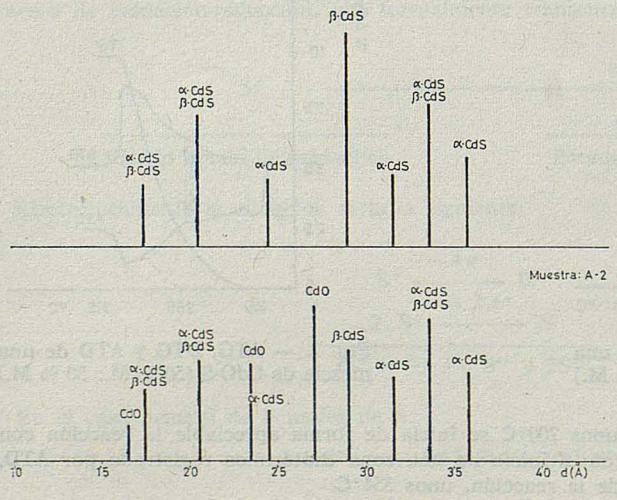


FIG. 5. — Difracción de rayos X de los productos procedentes de las mezclas A-1, A-2.

la calefacción de las mezclas A — 1 (2 CdO : 3 S) y A — 2 (CdO : E). La identificación de los picos de difracción se hizo por comparación con los encontrados en las fichas ASTM para el α-CdS (hexagonal) (ASTM 6 — 0314), β — CdS (cúbico) (ASTM 10 — 454) y CdO (ASTM 5 — 0640).

El estudio por difracción nos pone de manifiesto que el CdS obtenido por este método se presenta en sus dos formas cristalinas habituales α — CdS y β — CdS. Este fenómeno fue observado anteriormente por Stuker (12) en procesos de obtención del CdS por vía seca a partir de $CdCO_3$ y S.

Los productos procedentes de A — 3 y A — 4, presentan diagramas parecidos a los de A — 2, observándose una disminución de altura de los picos característicos del α — CdS y β — CdS, como consecuencia de la composición de las muestras de partida y el aumento de concentración relativa del CdO frente al CdS.

Tenemos que destacar la ausencia total de picos característicos del CdO, cuando se estudian por esta técnica los productos procedentes de la mezcla A — 1 (40 % M. CdO — 60 % M. S) y la presencia de estos mismos cuando los procedentes de la A — 2 (50 % M. — 50 % M.) de CdO y S. Conviene recordar en este punto que la expresión general [1] tiene la siguiente forma particular para cada una de estas mezclas:

$$A-1 \quad 2\,CdO + 3\,S \longrightarrow 2\,CdS_{(s)} + SO_{2(g)} \qquad [2]$$

$$A-2 \quad 3\,CdO + 3\,S \longrightarrow 2\,CdS_{(s)} + CdO_{(s)} + SO_{2(g)} \qquad [3]$$

Lo expuesto anteriormente está en perfecta concordancia con las suposiciones hechas sobre el esquema de reacción, y por lo tanto con la ecuación general propuesta para la reacción entre el CdO y el S.

Estudio cinético

Una vez establecida la ecuación general de formación del CdS a partir de mezclas de CdO y S, nuestro interés se centró en el estudio de la cinética de reacción. Para realizar el estudio se tomaron muestras del tipo A — 1 (Tabla I). La expresión general [1] para este tipo de muestra tiene la forma particular $2\,CdO + 3\,S \longrightarrow 2\,CdS_{(s)} + SO_{2(g)}$, como ya hemos dicho anteriormente.

La técnica experimental seguida para establecer la cinética fue la «Termogravimetría isoterma». Las variaciones de peso isotermas que se producen como consecuencia del gas desprendido durante la reacción, sirvieron para establecer la fracción de reacción completada con el tiempo.

En una reacción en estado sólido, la velocidad de formación del producto está gobernada por cualquiera de los sigiuentes mecanismos:

a) La difusión de los reactivos a través de una capa continua de producto.

b) Nucleación del producto en posiciones activas y crecimiento de las partículas nucleadas.

c) Reacción en el límite de las fases.

La constante de velocidad K, depende de la etapa más lenta de éstas.

Para cada uno de estos mecanismos han sido propuestas unas serie de ecuaciones matemáticas de velocidad, que corresponden a diferentes modelos cinéticos. Las ecuaciones de velocidad y las suposiciones usadas en la derivación de éstas, han sido dadas por Hulbert (13).

Un modelo se considera correcto, cuando la constante de velocidad és «independiente» del tiempo, en condiciones «isotermas». Para el estudio de la dependencia o independencia de la constante de velocidad con el tiempo, se hizo uso del test estadístico «F» (14). Si el valor de «F» calculado, para un nivel de significación preestablecido (5 % para todos nuestros cálculos) es inferior al de «F» crítico, podemos afirmar que para el nivel

de significado anterior, el conjunto de observaciones k — t son independientes. Por el contrario, si el valor de «F» calculado es superior al «F» crítico, se acepta la hipótesis de dependencia.

El efecto de la temperatura sobre la fracción de reacción completada con el tiempo, se representa en la figura (6). A partir de los valores experimentales de α — t obtenidos a 223°C, fueron sometidos a estudio los diferentes modelos cinéticos, normalmente usados en la bibliografía (15), con el objeto de establecer el mecanismo de reacción. La simple representación de K, obtenida a partir de los diferentes modelos de difusión, en función del tiempo de reacción, nos puso de manifiesto que la cinética de reacción no obedecía a un mecanismo de difusión. Un estudio más detallado se hizo para los modelos de «reacción en el límite de fases» y «crecimiento de granos».

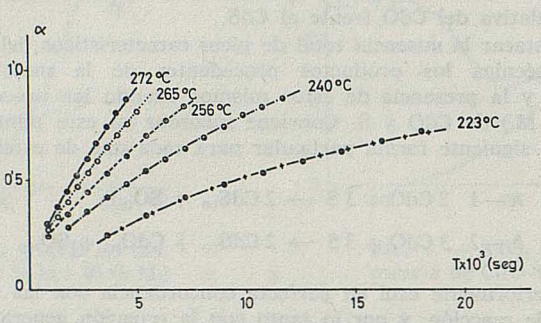


FIG. 6. — Efecto de la temperatura sobre el grado de avance de la reacción.

En la tabla II se resumen los valores de F calculada y F crítica que resultan de analizar los conjuntos de pares de valores k — t obtenidos según los modelos de «Límite de Fases» (simetría esférica y cilíndrica) y de «Crecimiento de Granos». Podemos observar que únicamente el modelo de crecimiento de granos cumple que F cal. < F crít. (para un nivel de significación del 5 %). Esto nos permite afirmar que en el 95 % de los casos, las variables sometidas a estudio (constante de velocidad-tiempo) son independientes y que por lo tanto el modelo correcto es el «Crecimiento de Granos».

TABLA II

Estudio estadístico de los modelos cinéticos propuestos (Nivel de significación 5 %)

Modelo	*F calculada*	*F crítica*
$Kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	51,21	4,84
$Kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	24,71	4,84
$Kt^m = \ln (1/1 - \alpha)$	0,60	4,84

La constante de velocidad para el modelo de C. G. fue obtenida a partir de la representación de $\ln\ln (1/1 - \alpha)$ frente a ln t. Ya pendiente de estas representaciones será «m» y la ordenada en el origen (mlnK). La representación gráfica obtenida a partir de los datos experimentales, para las distintas temperaturas de trabajo, se observa en la figura (7). El valor del exponente «m» es reproducible y aproximadamente igual a 1.

Fischbeck y col. (9) estudiaron la cinética de esta misma reacción, proponiendo como ecuación representativa de la cinética la expresión: $K \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, correspondiente a un modelo de «Límite de Fases» (simetría esférica), rechazando expresamente un mecanismo de difusión puro, tal como se da en la formación de sulfuros a partir de metales..

Nuestro estudio está de acuerdo con esta última apreciación. Por el contrario, y por todo lo expuesto anteriormente, nosotros proponemos un modelo de «Crecimiento de Granos», representado por la ecuación:

$$\ln (1/1 - \alpha) = K \cdot t \qquad [4]$$

como representativa de la cinética de formación de CdS a partir de CdO y S.

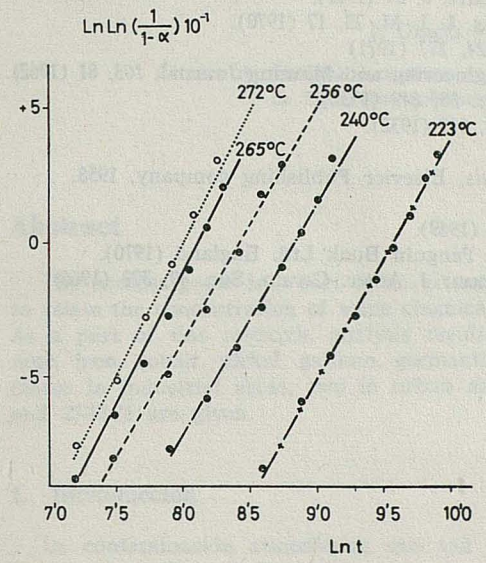


FIG. 7. — Análisis del modelo de crecimiento de granos a distintas temperaturas.

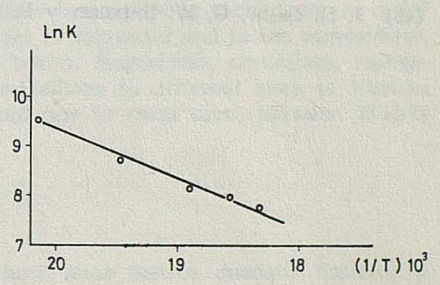


FIG. 8. — Aplicación de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación.

Desde un punto de vista de análisis del mecanismo de reacción, la validez de la ecuación [4], significa que el paso determinante de la velocidad de reacción es un proceso de «nucleación» en el que hay igual probabilidad de formación de núcleos (nucleación al azar) en cada posición activa.

La energía de activación se determinó a partir de las constantes de velocidad obtenidas a 223, 240, 256, 265 y 272°C, haciendo uso de la ley de Arrhenius fig. (8). El valor de la energía de activación obtenida de la pendiente de la recta ajustada por mínimos cuadrados fue de 19,3 Kcal/mol y el factor de frecuencia de $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ seg.

La energía de activación obtenida por Fischbeck y col (9) a partir de la ecuación propuesta por estos autores, fue de 20,5 Kcal/mol.

La similitud entre los valores de energía de activación, obtenidos por un modelo y otro, nos hace pensar, que se trata de una situación donde «un mismo proceso puede ser descrito satisfactoriamente por varias ecuaciones cinéticas, suponiendo diferentes modelos físicos del proceso». Es en estas situaciones donde está justificado analizar con más detenimiento los datos experimentales y someterlos a un análisis estadístico, con el objeto de discernir entre estas situaciones límite, tal como se realizó anteriormente.

Aunque el análisis estadístico de los datos ha sido útil, en nuestro caso, para diferenciar estas situaciones, no descartamos la posibilidad, de que realmente existan situaciones, donde efectivamente un mismo proceso pueda ser descrito satisfactoriamente por varias ecuaciones cinéticas.

BIBLIOGRAFIA

(1) V. LAMBIES: Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Valencia (España).
(2) I. KUSHIMA y N. ASANO: Nippon Kogyo Kaishi, 73, 377 (1957).
(3) A. I. TSUETKOV y E. P. YASHIKHIAVA: Petrog, Mineral. Keokhim. *30*, 3 (1957).
(4) T. R. INGAHAM y R. KIRBY: Can. Met. Quart. 6, 89 (1967).
(5) E. M. KURIAW y R. V. TAMHANKAR: Trans. I. I M. 23, 17 (1970).
(6) R. DIMITROV, Kokl. Bolg. Akad. Nauk., *24*, 277 (1971)
(7) R. G. BAUTISTA y C. L. SOLLENBERGER, Engineering and Minning Journal, *103*, 81 (1962).
(8) K. FISCHBEK y K. SCHNAIDT: Z. Elektroch. 38, 649 (1932)
(9) K. FISCHBEK y K. SCHNAIDT: Elektroch. 38, 649 (1932).
(9) J. CHIU: Anal. Chem., *35*, 933 (1963).
(11) F. FSIG: *Spot Test in Inorganic Analysis*, Elsevier Publishing company, 1958.
(12) L. STUCKER: Glashutte 65, 611 (1935).
(13) S. F. HULTER: J. Brit Ceram. Soc. *6*, 11 (1969).
(14) C. CHATFIELD: *Statistics for Technology*, Penguin Book Ltd. England (1970).
(15) J. H. SHARP, G. W. BRINDLEY y B. N. ACHAR: J. Amer. Ceram. Soc. 49, 379 (1966).

BORO, MAGNESIO, CROMO, MANGANESO, HIERRO, COBALTO, NIQUEL, PLOMO, GALIO, GERMANIO, Y SILICIO, EN AGUAS DE LLUVIA DE VIZCAYA

POR

I. GRACIA y C. ELEJALDE

Cátedra de Química Inorgánica y Análisis Químico. Escuela Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao (España)

Abstract

The present paper is a part of an extensive research work being carried out in order to relate the concentration of some chemical species in rainwater and in the atmosphere. As a part of this research, analysis results for boron, magnesium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, gallium, germanium, and silicon in different sites in Vizcaya (three in industrial areas, two in urban areas and one in rural area) between 29-12-75 and 27-12-76 are given.

1. Introducción

La contaminación atmosférica que tan sólo hace unos lustros quedaba limitada a unos pocos centros industriales, se ha extendido de una manera notable en los últimos de grandes núcleos de población. Los países más industrializados que lógicamente son los más afectados, han sentido la necesidad de resolver el problema con urgencia, antes años, coincidiendo con el extraordinario progreso ceintífico-técnico y con la aparición de que pueda alcanzar características irreparables y han invertido fuertes sumas en el desarrollo tecnológico de medidas correctoras. Diferentes Organismos de carácter nacional e internacional han elaborado legislaciones en las que se establecen límites de tolerancia para los contaminantes atmosféricos. No es pues de extrañar que se estén utilizando una gran variedad de equipos para la toma de muestra de aire y análisis de contaminantes atmosféricos.

Como el agua es un buen solvente de muchas de las sustancias que contaminan la atmósfera (1). se consideró la posibilidad de establecer niveles de contaminación atmosférica a partir del análisis del agua de lluvia, especialmente en zonas en las que las precipitaciones atmosféricas son frecuentes y el grado de contaminación importante. Con este fin se está realizando un amplio trabajo de investigación, con la finalidad de relacionar la concentración de diversas especies químicas en el agua de lluvia y en el entorno atmosférico.

En trabajos anteriores (2,3), fue estudiada la influencia de las condiciones meteorológicas en la contaminación del agua de lluvia, para determinar indirectamente el efecto de dichas condiciones en la contaminación atmosférica. También se establecieron diversas relaciones entre algunos parámetros químicos del agua de lluvia.

En la parte que se incluye en este informe, se aportan datos sobre contenidos en boro, magnesio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plomo, galio, germanio y silicio, de aguas de lluvia recogidas en diversos puntos de Vizcaya entre el veintinueve de diciembre de 1975 y el veintisiete de diciembre de 1976.

2. Parte experimental

2.1. *Toma de muestra*

Se fijaron seis puntos de toma de muestra; tres en zona industrial (Baracaldo, Erandio y Basauri), dos en la ciudad de Bilbao (situados en ambas márgenes de la ría), y el último en una zona de marcada característica rural (Ceberio). Su situación y denominación queda indicada en la figura 1.

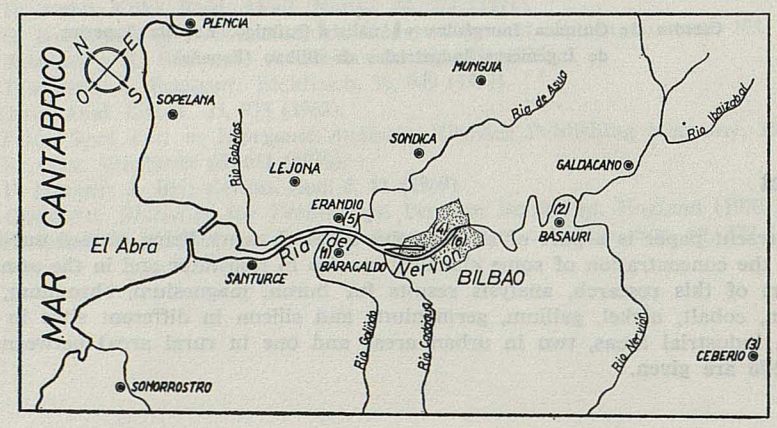


FIG. 1. — Localización de los puntos de toma de muestra.

El dispositivo utilizado para la toma de muestra consta de un embudo de polietileno de 250 mm de diámetro superior, al que está acoplada una placa de vidrio sinterizado de porosidad media (con el objeto de retener insectos y partículas insolubles) y un recipiente de 10 l. de capacidad.

Fueron establecidos períodos de 28 días de duración para la recogida de las muestras.

2.2. *Método de análisis*

La determinación de los constituyentes del agua de lluvia objeto de estudio, se efectuó por un método semicuantitativo de espectrografía de emisión.

Una alicuota de cada muestra fue filtrada, llevada a sequedad a 110°C en cápsula de platino, y diluida con polvo de grafito y carbonato de litio, en la proporción 1:1,5:1,5.

Los patrones sintéticos se prepararon a partir de la mezcla «Spex Mix» (Ind. Inc.) convenientemente diluidos con polvo de grafito y carbonato de litio en la misma proporción que las muestras.

La excitación de las muestras y patrones y la comparación de la densidad de ennegrecimento de las líneas espectrales, fue realizada con los siguientes equipos y en las condiciones que también se indican:

Espectrógrafo: Hilger automático con prisma de cuarzo E 492.

Fuente de excitación: ARL de arco de corriente continua, 120 V, 10 A.

Microfotómetro comparador: Hilger - Jaco L - 90.

Electrodos: Grafito de pureza espectral Johnson Matthey. Electrodo inferior de 10 mm de longitud con crater de 3,5 mm de diámetro y 3 mm de profundidad.

Placas: Kodak SA-1 de 10,2 × 25,4 cm.
Distancia entre los electrodos: 2 mm.
Peso de muestra: 20 mg.
Rendija: 10 μ de anchura y 2 mm de longitud.
Tiempo de exposición: 45 segundos.
Zona espectral: 2450 a 3500 Å.

3. Resultados

3.1. *Resultados obtenidos*

En la Tabla 1, se incluyen los contenidos de boro, magnesio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plomo, galio, germanio y silicio, expresados en μg/l, en las muestras de agua de lluvia recogidas en cada uno de los seis puntos considerados.

TABLA 1

Rersutaldos en μg/l del análisis de las muestras de agua de lluvia estudiadas.

MUESTRAS	DETERMINACIONES										
	B	Mg	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Pb	Ga	Ge	Si
					29.12.75 a 26.1.76						
1	21-52	> 520	2-5	> 520	100-200	20-50	50-100	5-10	1-2	< 10	> 520
2	25-50	> 250	< 1	> 250	50-100	10-25	25-50	10-25	0,5-1	< 5	> 250
3	12-24	> 125	< 0,5	> 125	12-24	5-12	12-24	1-2	0,2-0,4	< 2	> 125
4	16-41	> 410	1,5-4	> 410	80-160	8-16	40-80	4-8	0,8-1,5	< 8	> 410
5	13-32	> 320	< 1,5	> 320	64-128	13-32	64-128	13-32	0,5-1	< 6	> 320
6	11-27	> 270	< 1	> 270	54-108	5,5-11	54-108	3-6	0,5-1	< 5	> 270
					26.01.76 a 23.02.76						
1	1,5-3	> 130	< 0,5	> 130	54-130	0,6-1,5	5-13	13-27	< 0,3	< 3	54-130
2	1-2	> 82	< 0,3	> 82	33-82	0,3-0,8	1,5-3	16-33	< 0,2	< 2	33-82
3	0,2-0,5	> 50	< 0,2	> 50	20-50	0,2-0,5	5-10	5-10	< 0,1	< 1	20-50
4	1-2	> 100	< 0,4	> 100	10-20	0,4-1	2-4	10-20	< 0,2	< 2	40-100
5	1-2	> 112	< 0,4	> 112	45-112	1-2	10-20	45-112	< 0,2	< 2	45-112
6	0,3-0,7	> 72	< 0,3	> 72	30-72	0,3-0,7	7-14	15-30	< 0,2	< 2	30-72
					23.02.76 a 22.03.76						
1	6-12	> 295	< 1	120-295	60-120	1,5-4	12-30	3-6	< 0,6	< 6	> 295
2	7-17	> 170	< 0,7	35-70	7-17	0,8-1,5	7-17	2-4	< 0,4	< 4	> 170
3	11-22	> 112	< 0,4	22-44	22-44	1-2	11-22	1-2	< 0,2	< 2	> 112
4	8,5-21	> 207	< 0,8	41-83	41-83	0,8-2	4-8	2-4	< 0,4	< 4	> 207
5	8,5-21	> 210	< 0,8	42-84	84-210	2-4	21-42	21-42	< 0,4	< 4	> 210
6	7-17	> 175	< 0,7	70-175	35-70	0,7-2	17-35	2-4	< 0,4	< 3	> 175
					22.03.76 a 19.04.76						
1	1,5-3	> 140	< 0,6	56-140	56-140	1,5-3	14-28	5,5-14	< 0,3	< 3	> 140
2	9-18	> 92	< 0,4	37-92	37-92	0,2-0,4	9-18	3,5-9	< 0,2	< 2	> 92
3	2,5-6,5	> 63	< 0,3	12-24	25-63	0,3-0,7	12-24	2,5-6,5	< 0,1	< 1	> 63
4	4,5-11	> 115	< 0,5	46-115	46-115	0,4-1	4,5-11	4,5-11	< 0,2	< 2	> 115
5	4-10	> 105	< 0,4	42-105	42-105	2-4	20-40	10-20	< 0,2	< 2	> 105
6	3,5-8,5	> 80	< 0,3	32-80	32-80	1,5-3	16-32	3-8	< 0,2	< 2	> 80
					19.04.76 a 17.05.76						
1	2,5-5	> 235	< 0,9	95-235	24-47	0,5-1	9,5-24	2,5-5	< 0,5	< 5	> 235
2	5,5-13	> 133	< 0,5	53-133	27-54	1-2	5-13	2,5-5	< 0,3	< 3	> 133
3	3,5-9	> 93	< 0,4	37-93	19-38	1-2	19-38	3,5-9	< 0,2	< 2	> 93
4	16-32	> 165	< 0,7	16-33	16-33	1,5-3	6,5-16	1,5-3	< 0,3	< 3	> 165
5	7,5-19	> 188	< 0,8	75-190	38-75	3,5-7	75-190	19-38	< 0,4	< 4	> 188
6	5,5-13	> 135	< 0,5	54-135	27-54	0,6-1,5	27-54	13-26	< 0,3	< 3	> 135
					17.05.76 a 14.06.76						
1	3-6	> 290	< 1	116-290	116-290	0,5-1	29-58	3-6	< 0,6	< 6	> 290
2	11-27	> 268	< 1	107-270	107-270	0,5-1	53-104	2,5-5	< 0,5	< 5	> 268
3	17-34	> 170	0,7	68-170	68-170	3,5-7	17-34	3,5-7	0,7-2	< 3	> 170
4	11-27	> 265	< 1	106-265	106-265	0,5-1	53-106	2,5-5	0,5-1	< 5	> 265
5	2-4	> 195	< 0,8	78-195	78-195	4-8	78-195	39-78	0,8-2	< 4	78-195
6	2,5-5	> 240	< 1	96-240	96-240	0,5-1	48-96	5-10	0,5-1	< 5	> 240

TABLA 1. — (*Continuación*)

MUESTRAS	DETERMINACIONES										
	B	Mg	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Pb	Ga	Ge	Si
					14.06.76 a 12.07.76						
1	6,5-13	>328	< 1	131-328	33-65	1,5-3	13-26	3-6	<1,5	<6	>328
2	9,5-24	>238	< 1	24-48	48-96	1-2	9,5-24	2,5-5	<0,5	<5	>238
3	4,5-11	>110	<0,4	44-110	22-44	0,5-1	5-10	2-4	<0,2	<2	>110
4	25-50	>250	< 1	25-50	50-100	2,5-5	5-10	2,5-5	<0,5	<5	>250
5	10-25	>243	< 1	97-243	24-48	5-10	49-98	24-48	<0,5	<5	>243
6	6,5-16	>163	<0,7	65-163	33-66	0,6-1,5	16-32	1,5-3	<0,3	<3	>163
					12.07.76 a 09.08.76						
1	3-6	>143	<0,6	28-57	28-57	0,3-0,6	5,5-14	1,5-3	<0,3	<3	>143
2	4-10	>105	<0,4	42-105	21-42	0,2-0,4	4-10	2-4	<0,2	<2	>105
3	15-30	> 73	<0,3	14-29	29-73	1,5-3	29-58	0,7-1,5	<0,2	<1	> 73
4	12-24	>120	<0,5	5-12	24-48	0,2-0,5	5-12	1-2	<0,2	<2	>120
5	1-2	> 98	<0,4	39-98	20-40	4-10	98-196	20-40	<0,2	<2	> 98
6	7-14	> 73	<0,3	29-73	14-28	0,3-0,7	29-73	1,5-3	<0,2	<1	> 73
					09.08.76 a 06.09.76						
1	7,5-19	>185	<0,7	37-74	37-74	0,2-0,4	18-36	2-4	<0,4	<4	>185
2	54-135	>135	<0,6	5,5-13	27-54	0,3-0,6	5,5-14	1,5-3	<0,3	<3	>135
3	25-49	49-123	<0,5	1,5-3	12-24	2,5-5	2,5-5	0,4-1	<0,3	<3	49-123
4	48-120	48-120	<0,5	5-12	12-24	1-2	12-24	1-2	<0,2	<2	>120
5	4,5-11	>108	<0,4	22-43	43-108	2-4	22-44	11-22	<0,2	<2	>108
6	4,5-11	>108	<0,4	11-22	22-44	0,2-0,4	22-44	2-4	<0,2	<2	>108
					06.09.76 a 04.10.76						
1	3,5-7	>163	<0,7	32-65	16-32	1,5-3	6,5-16	1,5-3	<0,3	<3	>163
2	4,5-11	>113	<0,5	2-4	11-22	0,5-1,5	4,5-11	0,5-1,5	<0,2	<2	>113
3	6-12	> 60	<0,2	6-12	24-60	0,2-0,5	6-12	1-2	<0,1	<1	> 60
4	5,5-14	>140	<0,6	5,5-14	14-28	0,6-1,5	14-28	1,5-3	<0,3	<3	>140
5	2-4	>117	<0,4	12-24	12-24	2-4	23-47	12-24	<0,2	<2	>117
6	18-36	> 90	<0,4	18-36	18-36	2-4	18-36	2-4	<0,2	<2	> 90
					04.10.76 a 01.11.76						
1	2,5-5	>128	<0,5	13-26	25-50	0,3-0,6	5-12	2,5-5	<0,3	<2,5	>128
2	7,5-15	> 75	<0,3	3-7,5	15-30	0,3-0,8	1,5-3	1,5-3	<0,2	<2	> 75
3	1,5-3,5	> 35	<0,1	1,5-3,5	14-35	0,7-1,5	1,5-3,5	1,5-3,5	<0,1	<1	> 35
4	20-41	>102	<0,4	4-10	10-20	0,4-1	20-41	1-2	<0,2	<2	>102
5	2-4	> 93	<0,4	9-18	37-93	0,2-0,4	4-10	9-18	<0,2	<2	> 93
6	3-8	> 83	<0,3	8-16	33-83	1,5-3	8-16	3-8	<0,2	<2	> 83
					01.11.76 a 29.11.76						
1	1,5-3	>160	<0,7	32-64	32-64	1,5-3	3-6	6,5-16	<0,3	<3	64-160
2	2-4	> 95	<0,4	19-38	9,5-19	0,4-1	4-9,5	2-4	<0,2	<2	>95
3	1-2	4,5-9	<0,2	4,5-9	4,5-9	1-2	1-2	0,2-0,5	<0,1	<1	>43
4	1-2	> 85	<0,4	18-38	10-25	0,4-1	10-25	4-10	0,2-0,4	<2	>95
5	1-2	>110	<0,4	22-44	44-110	0,4-1	11-22	22-44	0,2-0,4	<2	>110
6	1-2	> 85	<0,4	17-34	17-34	0,4-1	3,5-8,5	3,5-8,5	<0,2	<3	>85
					29.11.76 a 27.12.76						
1	0,8-2	>195	<0,8	4-8	8-20	0,4-0,8	4-8	2-4	<0,4	<4	78-195
2	2-4	> 98	<0,4	10-20	4-10	0,2-0,4	4-10	2-4	<0,2	<2	>98
3	1,5-3,5	7-14	<0,2	0,7-1,5	0,7-1,5	0,7-1,5	1,5-3,5	0,7-1,5	<0,1	<1	14-35
4	2-4	44-110	<0,4	2-4	4-11	0,2-0,4	4-11	0,4-1	<0,2	<2	>110
5	1,5-3	>148	<0,6	6-15	15-30	0,3-0,8	3-6	15-30	<0,3	<3	59-148
6	1,5-3,5	> 85	<0,4	3,5-8,5	8,5-17	0,2-0,4	3,5-8,5	8,5-17	<0,2	<2	>85

Los rangos de concentración correspondientes a cada resultado están condicionados por la concentración de los patrones entre los que se interpola la del elemento a analizar y por el residuo a 110°C de la muestra.

Los valores medios de la concentración de los citados elementos en agua de lluvia, obtenidos durante el período de estudio, en cada uno de los seis puntos, aparecen en la Tabla 2. Con el objeto de comparar los resultados del análisis de las muestras de agua de lluvia de las zonas industrial, rural y urbana, se representan en la figura 2 las concentraciones medias de boro, manganeso, hierro, cobalto, níquel y plomo, obtenidas en cada una de dichas zonas. Los valores que se marcan con una flecha, corresponden a resultados superiores al representado.

TABLA 2

Valores medios de concentración expresados en μg/l de diversos constituyentes del agua de lluvia en cada punto objeto de estudio.

Elementos / *Muestras*	*Boro*	*Magnesio*	*Cromo*	*Manganeso*	*Hierro*	*Cobalto*	*Níquel*	*Plomo*	*Galio*	*Germanio*	*Silicio*
1	4,5-9	> 224	< 1	> 101	45-99	2,5-5,5	14-29	4-8,5	< 0,6	< 5	> 202
2	11-25	> 143	< 0,6	> 52	31-68	1-2,5	10-22	3,5-8	< 0,3	< 3	> 139
3	7-16	> 73	< 0,3	> 30	21-50	1,5-3	9,5-19	2-4	< 0,3	< 2	> 74
4	13-30	> 159	< 0,9	> 60	32-72	1,5-3	14-29	3-6	< 0,4	< 3	> 165
5	4,5-11	> 157	< 0,6	> 67	42-98	3-6	32-72	20-42	< 0,5	< 3	> 136
6	4,5-12	> 128	< 0,6	> 57	32-72	1-2	20-41	5-10	< 0,4	< 3	> 124

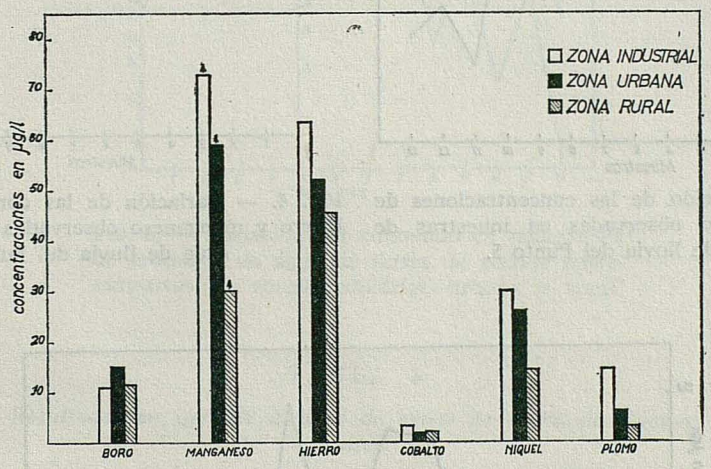


FIG. 2. — Valores medios de concentración de diversos constituyentes del agua de lluvia de zonas industrial, urbana y rural.

En las representaciones gráficas de las figuras 3 y 4, aparecen las variaciones de concentración de níquel y cobalto producidas en las aguas de lluvia del punto 5 y las de manganeso y hierro del punto 6, respectivamente.

Al objeto de estimar la influencia que la contaminación atmosférica de la zona industrial puede producir en las áreas rural y urbana, se representan en las figuras 5 y 6 las variaciones de concentración de níquel y manganeso observadas en aguas de lluvia recogidas en puntos representativos de cada una de dichas zonas.

A título orientativo, en la Tabla 3, se incluyen resultados del análisis de aguas de lluvia de diversos países.

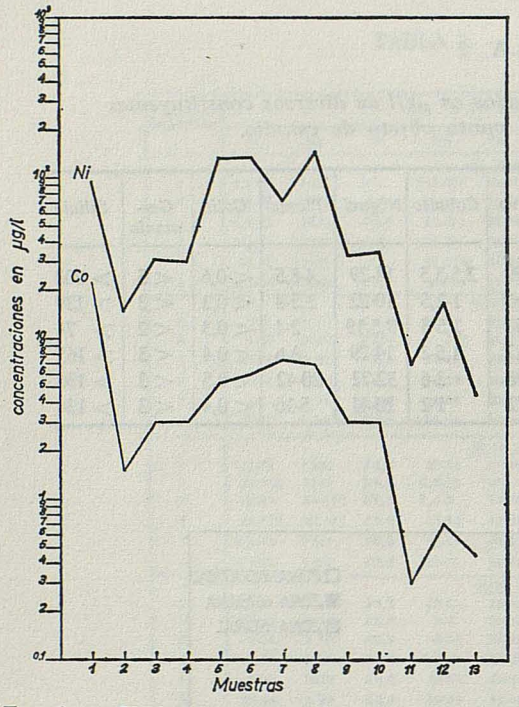


FIG. 3. — Variación de las concentraciones de níquel y cobalto observadas en muestras de agua de lluvia del Punto 5.

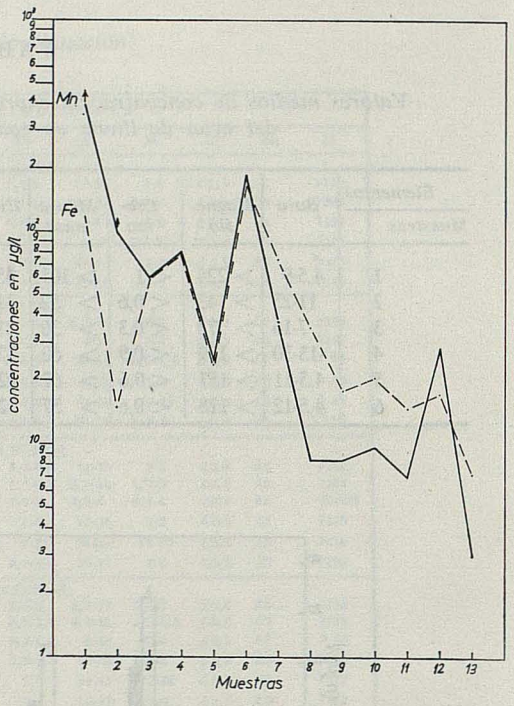


FIG. 4. — Variación de las concentraciones de hierro y manganeso observadas en muestras de agua de lluvia del Punto 6.

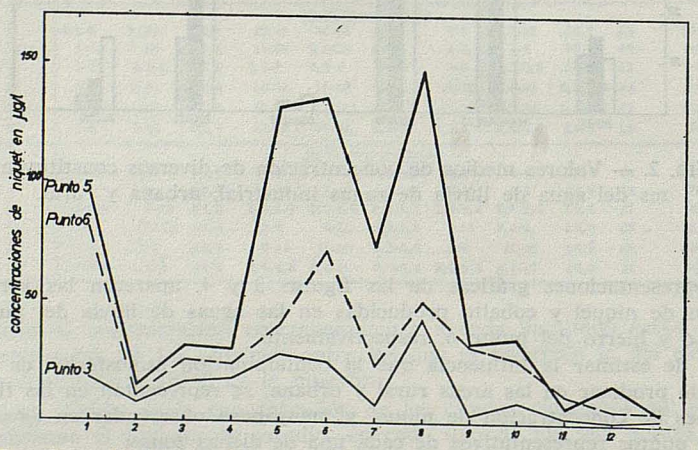


FIG. 5. — Variación del contenido en níquel de muestras de agua de lluvia de puntos representativos de zonas industrial, urbana y rural.

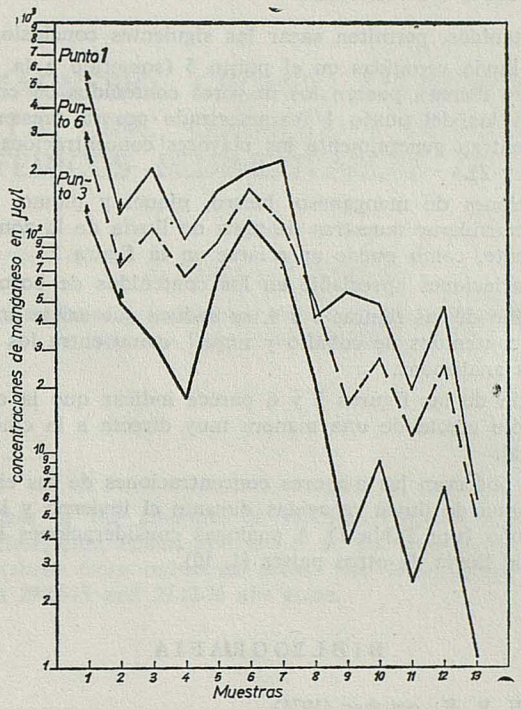


FIG. 6. — Variación del contenido en manganeso de muestras de agua de lluvia de puntos representativos de zonas industrial, urbana y rural.

TABLA 3

Resultados en µg/l de análisis de aguas de lluvia de diversos países.

LOCALIZACION / ELEMENTOS	GOTTINGEN(4) (ALEMANIA)	N O de (5) U.S.S.R.	JAPON (6)	FLORIDA (7) U.S.A.	QUILLA YUTE (8) U.S.A.	U.S.A.(9)
Magnesio	280	1400	360	0,6		
Cromo					< 0,2	
Manganeso	25	10,9		0,03	0,3	12
Hierro	43	49	230	0,03	< 10	
Cobalto					0,01	
Níquel		4,2				4,3
Plomo	5,4	8,0				34
Silicio	70		830			

3.2. *Consideraciones sobre los resultados*

Los resultados obtenidos, permiten sacar las siguientes conclusiones principales:

1) Las aguas de lluvia recogidas en el punto 5 (sometido a la influencia de la industria metalúrgica no férrea), poseen los mayores contenidos en cobalto, níquel y plomo, mientras que en las del punto 1 (caracterizado por la presencia de la industria siderúrgica), se encuentran generalmente las mayores concentraciones de hierro y manganeso (ver Tablas 1 y 2).

2) Las concentraciones de manganeso, hierro, níquel y plomo, disminuyen de una forma apreciable al considerar muestras de agua de lluvia de la zona industrial, urbana y rural, respectivamente, como puede apreciarse en la figura 2.

No se observan variaciones apreciable en los contenidos de boro y cobalto.

3) De la observación de las figuras 3 y 4, se deduce que existe una considerable relación tanto entre los contenidos de cobalto y níquel, como entre los de hierro y manganeso, en las muestras analizadas.

4) La consideración de las figuras 5 y 6 parece indicar que la contaminación de la zona industrial, no sólo afecta de una manera muy directa a la ciudad de Bilbao, sino también al área rural.

5) En general, se observan las mayores concentraciones de los elementos analizados, en las muestras de agua de lluvia recogidas durante el invierno y la menor en las correspondientes de otoño (ver Tabla 1). A análogas consideraciones llegan otros autores al considerar aguas de lluvia de otros países (1, 10).

BIBLIOGRAFIA

1. P. A. Cawse: A. E. R. E., october (1974).
2. I. Gracia y C. Elejalde: *Influencia de las condiciones meteorológicas en la contaminación del agua de lluvia* (pendiente de publicación).
3. I. Gracia y C. Elejalde: *Estimación de la contaminación atmosférica en el agua de lluvia* (pendiente de publicación).
4. H. Ruppert: Water, Air and Soil Pollution, 4, 447-460 (1975).
5. O. P. Petrenschuk y Selezneva: J. Geophys. Res., 75, 3629 (1970).
6. K. Sugawara: Chemistry of the Earth Crust II, 501-510, Jerusalém (1967).
7. C. L. Dantzman y H. L. Breland: Proceeding, Vol. 29 (1969).
8 Tanner et al: Water, Air and Soil Pollution, 1, 132 (1972).
9. Lazrus et al: Environ Sc. Tech., 4, 55-58 (1970).
10. W. Baston y Alda Nana: Boll. Lab. Chim. Prov., Vol. 25, 9 (1974).

SODIO, MAGNESIO, CROMO, ALUMINIO, TITANIO, COBRE, PLATA, CINC, COBALTO Y NIQUEL, EN POLVOS ATMOSFERICOS SEDIMENTABLES DE VIZCAYA

POR

I. GRACIA y C. ELEJALDE

Cátedra de Química Inorgánica y Análisis Químico. Escuela Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao (España)

Abstract

In this paper data of the amounts of sodium, magnesium, chromium, aluminum, titanium, copper, silver, cinc, cobalt and nickel in dry depositions collected in different places of Vizcaya (three from industrial areas, two from urban areas and one from rural area) between 29-12-75 and 27-12-76 are given.

1. Introducción

Debido a los graves problemas que está planteando la contaminación atmosférica, en especial en los países más industrializados, y como quiera que una importante zona de Vizcaya se caracteriza por presentar considerables niveles de contaminación, se está realizando un amplio trabajo de investigación con el objeto de conocer los contenidos de diversas especies químicas en el entorno atmosférico de Vizcaya. Debido a que el agua es un buen disolvente de muchas de las sustancias que contaminan la atmósfera y las precipitaciones atmosféricas son frecuentes en la zona de estudio, se pretende relacionar la concentración de varios contaminantes en el agua de lluvia y en el entorno atmosférico, para poder establecer niveles de contaminación atmosférica mediante el análisis del agua de lluvia.

En trabajos anteriores (1-3) se dieron datos sobre contenidos en diversos constituyentes (sulfatos, boro, calcio, magnesio, cromo. manganeso, hierro, cobalto, níquel, plomo, galio, germanio y silicio), además de pH, conductividad y residuo a 110°C, de aguas de lluvia de Vizcaya y se establecieron relaciones entre varios de estos constituyentes. Igualmente fue estudiada la influencia de las condiciones meteorológicas en la contaminación del agua de lluvia, para determinar indirectamente el efecto de dichas condiciones en la contaminación atmosférica.

En el presente informe se aportan datos sobre contenidos de sodio, magnesio, cromo, aluminio, titanio, cobre, plata, cinc, cobalto y níquel de polvos atmosféricos sedimentables recogidos, en puntos representativos de las zonas industrial, urbana y rural de Vizcaya, entre el veintinueve de diciembre de 1975 y el veintisiete de diciembre de 1976.

Los puntos de toma de muestra (tres en zona industrial, dos en la ciudad de Bilbao y otro en una zona de marcada característica rural) y los métodos de análisis (análisis espectrográfico semicuantitativo), se encuentran detallados en el trabajo (3) anteriormente indicado.

El dispositivo utilizado para la toma de muestra consta de un recipiente cilíndrico de polietileno de 11 cm de diámetro, convenientemente protegido para evitar la penetración del agua de lluvia. Diversas pruebas realizadas permitieron comprobar, que a pesar de dicha protección, la cantidad de muestra recogida fue siempre superior al 90 % del total del polvo atmosférico sedimentable.

2. Resultados obtenidos

En la Tabla 1, se incluyen los resultados de la concentración de sodio, magnesio, cromo, aluminio, cobre, plata, cinc, titanio, cobalto y níquel, expresados en ppm, de las muestras de polvo atmosférico sedimentable (deposición seca), recogida en cada uno

TABLA 1

Resultados en ppm. del análisis de las muesrtas de polvos atmosféricos sedimentables.

MUESTRAS	DETERMINACIONES									
	Na	Mg	Cr	Al	Cu	Ag	Zn	Ti	Co	Ni
					29.12.75 a 26.01.76					
1	1000-2500	>2500	10-25	>2500	250-500	5-10	500-1000	500-1000	25-50	25-50
2	1000-2500	>2500	100-250	>2500	500-1000	<1	1000-2500	500-1000	25-50	100-250
3	1000-2500	>2500	<10	>2500	50-100	<1	<250	500-1000	25-50	<10
4	1000-2500	>2500	100-250	>2500	250-500	1-5	500-1000	500-1000	25-50	100-250
5	1000-2500	>2500	100-250	>2500	500-1000	5-10	1000-2500	500-1000	25-50	100-250
6	1000-2500	>2500	100-250	>2500	250-500	5-10	500-1000	500-1000	25-50	100-250
					26.01.76 a 23.02.76					
1	>2500	>2500	50-100	>2500	250-500	1-5	500-1000	500-1000	25-50	25-50
2	1000-2500	>2500	100-250	>2500	250-500	<1	500-1000	500-1000	25-50	50-100
3	1000-2500	1000-2500	<10	>2500	50-100	<1	<250	500-1000	25-50	<10
4	1000-2500	>2500	50-100	>2500	250-500	1-5	250-500	500-1000	25-50	25-50
5	>2500	>2500	50-100	>2500	1000-2500	10-25	1000-2500	500-1000	50-100	50-100
6	>2500	>2500	50-100	>2500	250-500	1-5	250-500	500-1000	50-100	50-100
					23.02.76 a 22.03.76					
1	>2500	>2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	500-1000	250-500	25-50	50-100
2	>2500	>2500	50-100	>2500	1000-2500	1-5	500-1000	250-500	<5	100-250
3	>2500	1000-2500	<10	>2500	100-250	<1	<250	100-250	50-100	<10
4	>2500	>2500	100-250	>2500	250-500	<1	250-500	100-250	50-100	25-50
5	>2500	>2500	25-50	>2500	>2500	10-25	500-1000	100-250	50-100	25-50
6	1000-2500	1000-2500	25-50	>2500	250-500	1-5	250-500	100-250	50-100	25-50
					22.03.76 a 19.04.76					
1	>2500	>2500	50-100	>2500	1000-2500	5-10	500-1000	500-1000	5-10	50-100
2	>2500	1000-2500	100-250	>2500	1000-2500	1-5	500-1000	500-1000	5-10	100-250
3	>2500	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	<250	250-500	5-10	25-50
4	>2500	>2500	50-100	>2500	500-1000	1-5	250-500	250-500	25-50	50-100
5	>2500	>2500	50-100	>2500	>2500	1-5	500-1000	500-1000	25-50	50-100
6	>2500	>2500	100-250	>2500	500-1000	1-5	250-500	500-1000	25-50	50-100
					19.04.76 a 17.05.76					
1	>2500	>2500	5-10	>2500	500-1000	1-5	250-500	250-500	25-50	25-50
2	>2500	1000-2500	50-100	>2500	1000-2500	1-5	250-500	250-500	25-50	50-100
3	>2500	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	250-500	250-500	25-50	25-50
4	>2500	1000-2500	50-100	>2500	500-1000	1-5	<250	250-500	50-100	50-100
5	>2500	1000-2500	50-100	>2500	>2500	5-10	1000-2500	250-500	25-50	100-250
6	>2500	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	5-10	250-500	250-500	25-50	100-250
					17.05.76 a 14.06.76					
1	500-1000	1000-2500	50-100	>2500	250-500	1-5	250-500	1000-2500	10-25	100-250
2	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	>2500	1-5	250-500	500-1000	50-100	100-250
3	1000-2500	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	<250	250-500	25-50	50-100
4	1000-2500	1000-2500	50-100	>2500	1000-2500	1-5	250-500	250-500	25-50	100-250
5	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	>2500	5-10	500-1000	1000-2500	25-50	100-250
6	500-1000	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	250-500	1000-2500	25-50	100-250

TABLA 1. — (*Continuación*)

MUESTRAS	DETERMINACIONES									
	Na	Mg	Cr	Al	Cu	Ag	Zn	Ti	Co	Ni
					14.06.76 a 12.07.76					
1	>2500	>2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	250-500	500-1000	25-50	25-50
2	>2500	>2500	100-250	>2500	1000-2500	5-10	<250	1000-2500	50-100	100-250
3	>2500	>2500	10-25	>2500	250-500	1-5	<250	100-250	25-50	50-100
4	>2500	>2500	25-50	>2500	250-500	1-5	<250	250-500	50-100	50-100
5	>2500	>2500	50-100	>2500	1000-2500	5-10	500-1000	500-1000	50-100	100-250
6	>2500	>2500	50-100	>2500	250-500	1-5	<250	500-1000	50-100	100-250
					12.07.76 a 09.08.76					
1	>2500	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	250-500	500-1000	5-10	50-100
2	>2500	1000-2500	50-100	>2500	500-1000	1-5	250-500	250-500	5-10	100-250
3	>2500	1000-2500	10-25	>2500	250-500	1-5	<250	100-250	5-10	50-100
4	>2500	1000-2500	50-100	>2500	1000-2500	1-5	250-500	250-500	5-10	50-100
5	>2500	1000-2500	50-100	>2500	1000-2500	10-25	1000-2500	250-500	10-25	100-250
6	>2500	1000-2500	50-100	>2500	500-1000	1-5	250-500	250-500	10-25	100-250
					09.8.76 a 06.09.76					
1	1000-2500	1000-2500	50-100	>2500	500-1000	1-5	250-500	500-1000	25-50	50-100
2	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	500-1000	<1	<250	250-500	25-50	50-100
3	1000-2500	1000-2500	25-50	>2500	250-500	<1	<250	100-250	25-50	50-100
4	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	250-500	1-5	250-500	250-500	25-50	50-100
5	>2500	1000-2500	100-250	>2500	1000-2500	5-10	1000-2500	500-1000	50-100	50-100
6	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	500-1000	1-5	<250	250-500	50-100	50-100
					06.09.76 a 04.10.76					
1	1000-2500	>2500	50-100	>2500	500-1000	1-5	500-1000	500-1000	10-25	100-250
2	1000-2500	1000-2500	250-500	>2500	1000-2500	1-5	500-1000	250-500	50-100	100-250
3	1000-2500	1000-2500	25-50	>2500	100-250	<1	<250	100-250	10-25	25-50
4	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	250-500	<1	250-500	250-500	10-25	50-100
5	1000-2500	1000-2500	50-100	>2500	1000-2500	5-10	1000-2500	250-500	25-50	100-250
6	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	500-1000	1-5	250-500	250-500	10-25	100-250
					04.10.76 a 01.11.76					
1	1000-2500	>2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	1000-2500	500-1000	25-50	25-50
2	1000-2500	>2500	250-500	>2500	500-1000	<1	500-1000	250-500	25-50	100-250
3	1000-2500	1000-2500	25-50	>2500	100-250	<1	<250	100-250	25-50	10-25
4	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	250-500	<1	250-500	250-500	25-50	50-100
5	1000-2500	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	1-5	500-1000	250-500	25-50	50-100
6	1000-2500	>2500	50-100	>2500	250-500	1-5	250-500	250-500	25-50	50-100
					01.11.76 a 29.11.76					
1	>2500	1000-2500	25-50	>2500	500-1000	5-10	1000-2500	250-500	5-10	50-100
2	>2500	1000-2500	100-250	>2500	1000-2500	<1	500-1000	500-1000	25-50	100-250
3	>2500	1000-2500	25-50	>2500	100-250	<1	<250	50-100	10-25	10-25
4	>2500	1000-2500	100-250	>2500	250-500	5-10	250-500	100-250	10-25	50-100
5	>2500	1000-2500	50-100	>2500	1000-2500	5-10	500-1000	100-250	10-25	50-100
6	1000-2500	1000-2500	100-250	>2500	250-500	1-5	250-500	100-250	10-25	100-250
					29.11.76 a 27.12.76					
1	250-500	500-1000	25-50	>2500	250-500	1-5	500-1000	250-500	5-10	25-50
2	1000-2500	500-1000	50-100	>2500	250-500	<1	<250	250-500	5-10	100-250
3	500-1000	500-1000	25-50	>2500	100-250	<1	<250	100-250	5-10	10-25
4	500-1000	500-1000	50-100	>2500	100-250	<1	<250	100-250	10-25	50-100
5	500-1000	500-1000	25-50	>2500	250-500	5-10	250-500	100-250	10-25	25-50
6	500-1000	500-1000	25-50	>2500	100-250	1-5	<250	100-250	10-25	25-50

de los seis puntos seleccionados. Igualmente se indican las fechas en que se obtuvieron dichas muestras. Se numeran del 1 al 6 los lugares correspondientes a la toma de muestra (los puntos 1, 2 y 5 están situados en Baracaldo, Basauri y Erandio, respectivamente; los 4 y 6 en la ciudad de Bilbao y el 3 en área rural).

Además de conocer la composición de los polvos atmosféricos sedimentables, se ha considerado de interés aportar datos sobre la cantidad de los elementos anteriormente indicados que se han depositado en cada período de 28 días, formando parte de dichos polvos. Los resultados aparecen en la Tabla 2, expresados en ng/cm^2.

En la figura 1, se representan los valores medios de la concentración de cromo, cobre, plata, cinc, titanio, cobalto y níquel, obtenidos en cada uno de los puntos de toma de muestra, durante el período de estudio. Los valores que se marcan con una flecha

orientada hacia la parte superior e inferior de la gráfica, corresponden a resultados superiores e inferiores, respectivamente, al valor representado. Igualmente se indican mediante un número (del 1 al 6) los puntos donde se obtuvieron cada uno de los resultados representados en la figura. Las cantidades de los elementos anteriormente reseñados depositados durante el año 1976, como deposición seca, y expresadas en ng/cm², aparecen en la figura 2. En esta figura, se han representado dichas cantidades para cada elemento siguiendo una secuencia de lugares de toma de muestra cada vez más alejados del punto 1.

TABLA 2

Resultados de la deposición seca en ng/cm² de diversos elementos.

MUESTRAS	DETERMINACIONES									
	Na	Mg	Cr	Al	Cu	Ag	Zn	Ti	Co	Ni
					29.12.75 a 26.01.76					
1	1570-3925	> 3925	16-39	> 3925	392-784	8-16	784-1570	784-1570	39-78	39-78
2	650-1625	> 1625	65-162	> 1625	325-650	< 0,8	650-1625	325-650	16-33	65-162
3	400-800	> 1000	< 4	> 1000	20-40	< 0,4	< 1000	200-400	10-20	< 4
4	1510-3775	> 3775	151-378	> 3775	378-755	2-10	755-1510	755-1510	38-76	151-378
5	1060-2650	> 2650	106-265	> 2650	530-1060	3-6	1060-2650	530-1060	27-54	106-265
6	1150-2875	> 2875	115-288	> 2875	288-580	6-12	575-1150	575-1150	29-58	115-288
					26.01.76 a 23.02.76					
1	> 5375	> 5375	108-216	> 5375	538-1075	2-10	1075-2150	1075-2150	54-108	54-108
2	680-1700	> 1700	68-170	> 1700	170-340	< 0,7	340-680	340-680	17-34	34-68
3	500-1250	500-1250	< 5	> 1250	25-50	< 0,5	< 125	250-500	13-25	25-50
4	1570-3925	> 3925	79-157	> 3925	393-785	2-10	393-785	785-1570	39-79	39-79
5	> 4050	> 4050	81-162	> 4050	1620-4050	16-40	1620-4050	810-1620	81-162	81-162
6	> 2175	> 2175	44-87	> 2175	218-435	1-5	218-435	435-870	44-87	44-87
					23.02.76 a 22.03.76					
1	> 7750	> 7750	78-156	> 7750	1550-3100	3-15	1550-3100	775-1550	78-156	156-310
2	> 2300	> 2300	46-92	> 2300	920-2300	1-5	460-920	230-460	< 5	92-230
3	> 1000	400-1000	< 0,4	> 1000	40-100	< 0,4	< 100	40-100	20-40	< 0,4
4	> 3325	> 3325	133-333	> 3325	333-666	< 1	333-666	133-333	67-133	33-67
5	> 3875	> 3875	39-78	> 3875	> 3875	16-39	775-1550	155-388	78-155	39-78
6	800-2000	800-2000	20-40	> 2000	200-400	1-5	200-400	80-200	40-80	20-40
					22.03.76 a 19.04.76					
1	> 5000	> 5000	100-200	> 5000	2000-5000	10-20	1000-2000	1000-2000	10-20	100-200
2	> 850	340-850	34-85	> 850	340-850	0,5-2	170-340	170-340	2-4	34-85
3	100-200	400-1000	10-20	> 1000	200-400	0,4-2	< 100	100-200	2-4	10-20
4	> 2725	> 2725	55-110	> 2725	545-1090	1-5	275-545	275-545	27-54	54-108
5	> 2450	> 2450	49-98	> 2450	> 2450	1-5	490-980	490-980	25-50	49-98
6	> 2450	> 2450	98-245	> 2450	490-980	1-5	245-490	490-980	25-50	49-98
					19.04.76 a 17.05.76					
1	> 4250	> 4250	9-18	> 4250	850-1700	2-10	425-850	425-850	43-86	43-86
2	> 1000	400-1000	20-40	> 1000	400-1000	0,5-2	100-200	100-200	10-20	20-40
3	> 825	330-825	8-17	> 825	170-340	0,4-2	83-166	83-166	9-16	8-16
4	> 2550	1020-2550	51-102	> 2550	510-1020	1-5	< 255	255-510	51-102	51-102
5	> 925	370-925	19-38	> 925	> 925	2-4	370-925	92-190	9-19	37-92
6	> 1625	650-1625	16-32	> 1625	325-650	3-6	162-325	162-325	16-32	65-162
					17.05.76 a 14.06.76					
1	934-1870	1870-4675	94-186	> 4675	467-934	2-10	467-934	1870-4675	18-47	187-467
2	180-450	180-450	18-45	> 450	> 450	0,2-1	45-90	90-180	9-18	18-45
3	500-1250	500-1250	13-25	> 1250	250-500	0,5-3	< 125	125-250	13-25	25-50
4	1550-3875	1550-3875	78-155	> 3875	1550-3875	2-10	388-776	388-776	39-78	155-388
5	480-1200	480-1200	48-120	> 1200	> 1200	2-4	240-480	480-1200	12-24	48-120
6	455-910	910-2275	23-46	> 2275	455-910	1-5	228-455	910-2275	23-46	91-228

TABLA 2. — (*Continuación*)

MUESTRAS	DETERMINACIONES									
	Na	Mg	Cr.	Al	Cu	Ag	Zn	Ti	Co	Ni
					14.06.76 a 12.07.76					
1	>4500	>4500	45-90	>4500	900-1800	2-5	450-900	900-1800	45-90	45-90
2	> 250	> 250	10-25	> 250	1000-2500	0,5-1	< 25	100-250	5-10	10-25
3	> 750	> 750	3-7	> 750	75-150	0,3-1,5	< 75	30-75	7,5-15	15-30
4	>5075	>5075	51-102	>5075	508-1015	2-10	<508	508-1015	102-204	102-204
5	>2350	>2350	47-94	>2350	940-2350	5-10	470-940	470-940	47-94	94-235
6	>2550	>2550	51-102	>2550	255-510	1-5	< 255	510-1020	51-102	102-255
					12.07.76 a 09.08.76					
1	>1100	440-1100	11-22	>1100	220-440	0,4-2	110-220	220-440	2-4	22-44
2	>1950	780-1950	39-78	>1950	390-780	0,8-4	195-390	195-390	4-8	78-195
3	> 650	250-650	2,5-7	> 650	65-130	0,3-1,5	<651	25-65	1,5-3	13-26
4	>3200	1280-3200	64-128	>3200	1280-3200	1-5	320-640	320-640	6-12	64-128
5	>2350	940-2350	47-94	>2350	940-2350	10-25	940-2350	238-470	10-25	94-238
6	>1300	520-1300	26-52	>1300	260-520	0,6-3	130-260	130-260	5-13	52-130
					09.08.76 a 06.09.76					
1	1290-3225	1290-3225	65-130	>3225	630-1300	1-5	325-650	650-1290	32-64	64-130
2	120-300	120-300	12-30	> 300	60-120	<0,1	< 30	30-60	3-6	6-12
3	170-425	170-425	4-8	> 425	43-86	<0,2	< 43	17-43	8-17	17-34
4	810-2025	810-2026	81-203	>2025	203-406	0,8-4	203-406	203-406	20-40	40-81
5	>875	350-875	35-88	> 875	350-875	2-4	350-875	175-350	18-36	18-36
6	510-1275	510-1275	51-128	>1275	255-510	0,6-3	< 128	128-255	21-52	26-52
					06.09.76 a 04.10.76					
1	1220-3050	> 3050	61-122	>3050	610-1220	1-5	610-1220	610-1220	12-30	122-305
2	530-1330	530-1330	133-265	>1325	530-1330	0,6-3	265-530	133-265	27-54	53-133
3	200-500	200-500	5-10	> 500	20-50	<0,2	< 50	20-50	2-5	5-10
4	1560-3900	1560-3900	156-390	>3900	390-780	< 2	390-780	390-780	16-39	78-156
5	720-1800	720-1800	36-72	>1800	720-1800	4-8	720-1800	180-360	18-36	72-180
6	310-775	310-775	31-78	> 775	155-310	0,4-2	78-155	78-155	4-20	31-78
					04.10.76 a 01.11.76					
1	4150-10375	>10375	104-208	>10375	2075-4150	4-20	4150-10375	2075-4150	104-208	104-208
2	220-550	> 550	55-110	> 550	110-220	<0,2	110-220	55-110	5-10	22-55
3	300-750	300-750	8-15	> 750	30-75	<0,3	< 75	30-75	8-15	3-7
4	300-750	300-750	30-75	> 750	75-150	<0,6	75-150	75-150	8-16	15-30
5	500-1250	500-1250	12-25	> 1250	250-500	0,5-3	250-500	125-250	12-25	25-50
6	58-145	>145	3-6	> 145	15-30	0,6-3	15-30	15-30	1,5-3	3-6
					01.11.76 a 29.11.76					
1	>5025	2010-5025	50-100	>5025	1005-2010	10-20	2010-5025	502-1010	10-20	100-200
2	> 400	160-400	16-40	> 400	160-400	<0,2	80-160	80-160	4-8	16-40
3	> 800	320-800	8-16	> 800	32-80	<0,2	< 80	16-32	3-8	3-8
4	>1750	700-1750	70-175	>1750	175-350	4-8	175-350	70-175	8-18	35-70
5	>1450	590-1475	29-59	>1450	590-1475	3-6	295-590	59-148	6-15	29-59
6	780-1950	780-1950	78-195	>1950	195-390	0,8-4	195-390	78-195	8-20	78-195
					29.11.76 a 27.12.76					
1	685-1370	1370-2740	69-137	>6850	685-1370	3-15	1375-2740	685-1370	15-30	69-137
2	320-800	160-320	16-32	> 800	80-160	<0,4	< 80	80-160	2-4	32-80
3	200-400	200-400	10-20	>1000	40-100	<0,4	<100	40-100	2-4	4-10
4	460-920	460-920	46-92	>2275	92-230	< 1	< 230	92-230	10-23	46-92
5	545-1090	545-1090	27-55	>2725	273-545	6-12	273-545	109-275	12-27	27-54
6	460-920	460-920	23-46	>2300	92-230	1-5	< 230	92-230	10-23	23-46

3. Consideración de los resultados

Los resultados obtenidos permiten sacar las siguientes conclusiones principales:

1) La composición de los polvos atmosféricos sedimentables de un mismo punto, presenta pocas variaciones durante el período de estudio, en lo que concierne a los elementos analizados.

2) A través de la figura 1 se deduce que en general se observan las mayores concentraciones de los elementos analizados en las muestras de la zona industrial. Sin embargo, en muchos casos, la composición de las muestras obtenidas en la ciudad de Bilbao y en la zona industrial es bastante semejante. Cabe destacar que en el punto 5 (sometido a la influencia de la industria metalúrgica no férrea), se detectan las mayo-

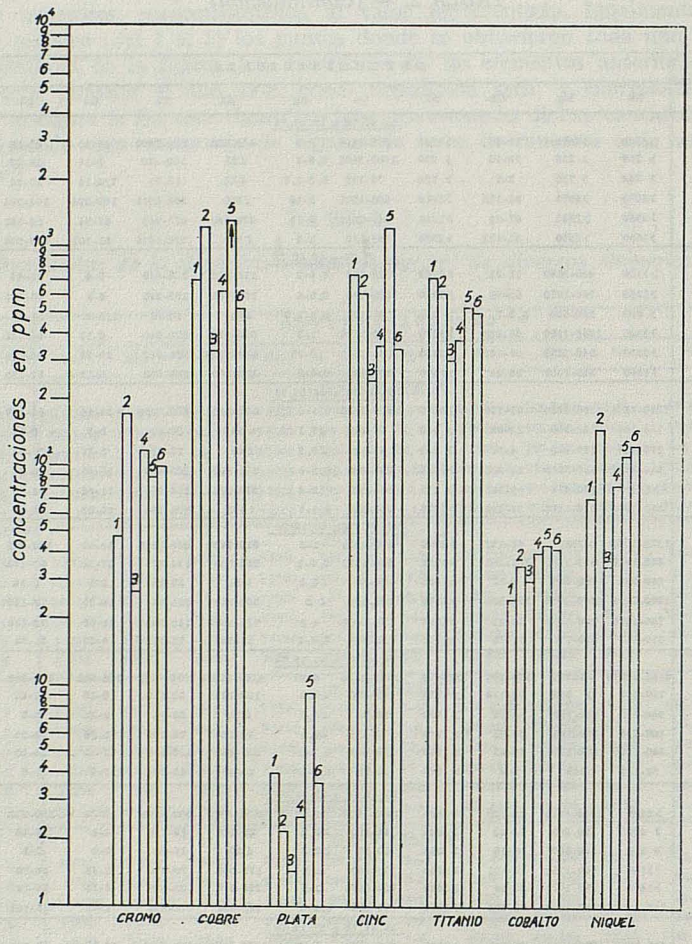


FIG. 1. — Valores medios de la concentración de diversos elementos en los polvos atmosféricos sedimentados en los diferentes puntos objeto de estudio.

res concentraciones de cobre, plata, cinc y cobalto, mientras que en el 2 (afectado por la proximidad de industrias de fabricación de aceros especiales) aparecen en general las mayores concentraciones de cromo y níquel.

3) Con excepción del cobalto (ver figura 1), las muestras del punto 3 presentan una concentración en los elementos analizados inferior a la de los restantes puntos.

4) En general las mayores deposiciones de los elementos estudiados se producen en el punto 1 y éstas suelen disminuir conforme se consideran lugares de toma de muestra cada vez más alejados de dicho punto, presentando en todos los casos valores mínimos en las muestras de la zona rural (ver figura 2).

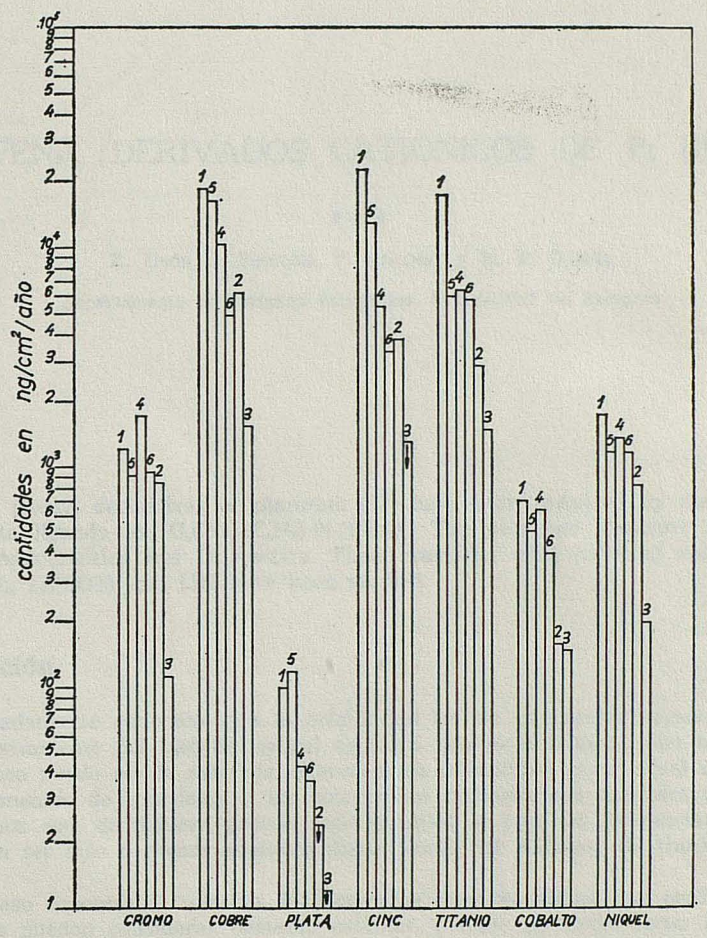


FIG. 2. — Deposición seca de diversos elementos en cada uno de los diferentes puntos objeto de estudio.

BIBLIOGRAFIA

1. I GRACIA y C. ELEJALDE: *Estimación de la contaminación atmosférica en el agua de lluvia* (pendiente de publicación).
2. I. GRACIA y C. ELEJALDE: *Influencia de las condiciones meteorológicas en la contaminación del agua de lluvia* (pendiente de publicación).
3. I. GRACIA y C. ELEJALDE: *Boro, magnesio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plomo, galio, germanio y silicio, en aguas de lluvia de Vizcaya* (pendiente de publicación).

FENIL DERIVADOS CATIONICOS DE Pt (II)

POR

R. USÓN, J. FORNIÉS, P. ESPINET y M. P. GARCÍA

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Zaragoza

Abstract

Cationic phenyl derivatives of platinum (II) have been prepared by the addition of monodentate ligands to $(O_3ClO)(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2$. The proposed structure is supported by their conductivities and IR spectra. Their reactivity with reducing agents, such as N_2H_4, $LiBH_4$, $Li_2(COT)$ and LiH have been studied.

Introducción

Es sobradamente conocido que la estabilidad de un compuesto organometálico depende decisivamente del tipo de radical orgánico que lo constituye. Una buena ilustración del caso puede ser la marcada diferencia de estabilidad entre alquil o aril derivados de elementos de transición y los compuestos análogos con radicales perfluorados; estos últimos son, de manera general, más estables, si bien las diferencias de estabilidad pueden ser más o menos acusadas dependiendo del elemento de transición de que se trate[1].

En el caso concreto del platino, los derivados organometálicos que contienen el grupo C_6H_5 se pueden considerar bastante estables, aunque no tanto como los derivados análogos con C_6F_5. Así, el ClH es capaz de producir la ruptura de los enlaces C_6H_5 — Pt, lo que permite la preparación de $Cl(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2$ utilizando una cantidad estequiométrica de ClH[2] según la reacción (1); en cambio, el tratamiento con ClH de $(C_6F_5)_2Pt(PEt_3)_2$ deja a éste complemente inalterado, de manera que el $Cl(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2$ debe ser preparado por otro camino[3], según la reacción (2).

$$(C_6H_5)_2Pt(PEt_3)_2 + ClH \longrightarrow Cl(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2 + C_6H_6 \quad (1)$$

$$Cl_2Pt(PEt_3)_2 + C_6F_5Li \longrightarrow Cl(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2 + ClLi \quad (2)$$

En un trabajo anterior[4] alguno de nosotros ha descrito la preparación del complejo $(O_3ClO)(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2$ y de toda una familia de complejos de estequiometría $(ClO_4)[(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2L]$ (L = PEt_3, PPh_3, $AsPh_3$, H_2O, CO, $OPPh_3$, $SPPh_3$, $HNPr_2$ y py) que se obtienen fácilmente por adición, de L a disoluciones del perclorato-completo neutro, de acuerdo con la reacción (3)

$$(O_3ClO)(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2 + L \longrightarrow (ClO_4)[C_6F_5)Pt(PEt_3)_2L] \quad (3)$$

En consecuencia pareció oportuno realizar un estudio similar para complejos que contuvieran el radical C_6H_5 en lugar del C_6F_5, lo que permitiría constatar las posibles

diferencias de comportamiento en cuanto a reactividad o, en último caso, de estabilidad de los compuestos resultantes.

Como se desprende de los resultados obtenidos, las reacciones preparativas transcurren con la misma sencillez de los dos casos.

Los complejos catiónicos obtenidos, $ClO_4[(C_6H_5)\,Pt\,(PEt_3)_2L]$, funden sin descomposición en todos los casos; este hecho, que indica una apreciable estabilidad de los complejos, impide sin embargo establecer comparaciones con los pentafluorofenil derivados análogos que también funden sin descomponer, ya que la estabilidad de la red cristalina formada nada tiene que ver con la estabilidad térmica de un compuesto.

Por último, los complejos ensayados han resultado extraordinariamente resistentes a la reducción, incluso frente a reductores muy enérgicos y sólo en las condiciones más drásticas se produce la deposición de platino metálico.

Resultados y Discusión

a) Preparación de los complejos

1. *Preparación de* $(O_3ClO)\,(C_6H_5)\,Pt\,(PEt_3)_2$

La preparación de este compuesto tiene lugar por una reacción de doble descomposición entre cis-$Cl(C_6H_5)\,Pt\,(PEt_3)_2$ [2] y perclorato de plata, de acuerdo con la reacción (4)

$$Cl(C_6H_5)\,Pt\,(PEt_3)_2 + ClO_4Ag \longrightarrow (O_3ClO)\,(C_6H_5)\,Pt\,(PEt_3)_2 + ClAg \qquad (4)$$

La reacción, que se realiza en cloroformo anhidro y en ausencia de luz, transcurre perfectamente en una hora a pesar de la bajísima solubilidad del perclorato de plata en cloroformo. Por filtración del ClAg en atmósfera de nitrógeno se obtiene una disolución del complejo I en cloroformo. El complejo I puede cristalizarse por evaporación del cloroformo previa adición de benceno; alternativamente, la disolución puede ser utilizada directamente para la obtención de los complejos catiónicos.

2. *Preparación de los complejos catiónicos*

La adición de un ligando monodentado L a una disolución en cloroformo de $(O_3ClO)\,(C_6H_5)\,Pt\,(PE_3)_2$ produce el desplazamiento del grupo O_3ClO, débilmente coordinado, con incorporación del ligando L de acuerdo con la reacción (5)

$$(O_3ClO)\,(C_6H_5)\,Pt\,(PEt_3)_2 + L \longrightarrow ClO_4[(C_6H_5)\,Pt\,(PEt_3)_2\,L] \qquad (5)$$

$L = py,\ H_2NPr;\ HNPr_2\ PEt_3,\ PPh_3,\ AsPh_3,\ H_2O,\ OPPh_3.\ SPPh_3$ y CO

A diferencia de lo que sucede en otras ocasiones[5] ninguno de los ligandos L utilizados son capaces de competir coordinativamente con la PEt_3, de manera que pueden ser adicionados en exceso sin que se obtenga en ningún caso una estequiometría diferente de la expresada en la ecuación (5).

Merece ser destacado que la coordinación del grupo O_3ClO resulta ser tan débil que este grupo puede ser desplazado incluso por otros ligandos cuyo átomo donor es también un oxígeno (H_2O, $OPPh_3$) pero con características básicas mucho más acusadas que los del grupo perclorato.

Todos los complejos obtenidos de esta manera, II a XI, resultan ser muy solubles en cloroformo del que pueden ser cristalizados por evaporación y adición de benceno, hexano o éter etílico según los casos.

b) Conductividades y puntos de fusión

Los datos analíticos, conductividades y puntos de fusión de los complejos preparados se recogen en la tabla I.

TABLA I

Resultados analíticos, puntos de fusión y conductividades de los complejos preparados

	Complejo	P.f.(ºC)	Λ_M ($ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$) Acetona	Análisis Enc. (Calc.) (%) C	H	Cl	N
I	$(O_3ClO)(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2$	104	130,35[a]	35,28 (35,36)	5,73 (5,80)	5,69 (5,83)	
II	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2py]$	185	142,41	39,70 (40,20)	5,87 (5,87)	5,08 (5,16)	1,97 (2,03)
III	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(H_2NPr)]$	178	136,51	37,84 (37,81)	6,80 (6,64)	5,29 (5,31)	2,02 (2,10)
IV	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(HNPr_2)]$	118	137,43	40,22 (40,64)	7,51 (7,10)	5,09 (4,99)	1,95 (1,97)
V	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_3]$	183	131,56	39,88 (39,69)	6,93 (6,94)	4,82 (4,88)	
VI	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(PPh_3)]$	186	131,49	49,36 (49,68)	5,76 (5,79)	4,10 (4,07)	
VII	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(AsPh_3)]$	181	125,00	47,75 (47,29)	5,42 (5,51)	3,94 (3,88)	
VIII	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(H_2O)]$	100	127,92	34,01 (34,53)	5,71 (5,95)	5,60 (5,66)	
IX	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(OPPh_3)]$	98	122,12	48,45 (48,78)	5,76 (5,78)	3,76 (4,00)	
X	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(SPPh_3)]$	135	125,68	48,36 (47,92)	5,53 (5,58)	3,74 (3,93)	
XI	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(CO)]$	158	137,30	36,10 (35,88)	5,63 (5,55)	5,62 (5,57)	

[a] : Λ_M = 80,04 en nitrometano; Λ_M = 0 en benceno

Todos los productos son sólidos blancos, estables al aire a temperatura ambiente. Funden sin descomposición, a temperaturas elevadas, lo que da prueba de una sorprendente estabilidad.

Todos los complejos catiónicos (II a XI) presentan conductividades en acetona correspondientes a electrolitos 1 : 1[6]. El complejo $(O_3ClO)(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2$ se comporta también como electrolito 1 : 1 en acetona y en nitrometano, ya que estos disolventes son capaces de forzar el desplazamiento del grupo perclorato y producir el correspondiente complejo catiónico $ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2S]$; sin embargo el mismo compuesto presenta conductividad nula en un disolvente no donor como el benceno, lo que confirma su formulación como compuesto neutro.

c) Espectros IR

En los espectros IR de todos los compuestos preparados se observan claramente al menos dos de las absorciones características del grupo C_6H_5, asociadas a vibraciones C = C del anillo[7, 8, 9].

Las bandas de absorción del perclorato complejo (I) son las características del grupo monodentado O_3ClO (C_{3v}) y aparecen en 1170 (m), 1070 (m), 890 (m), 650 (w) y 625 (m) cm^{-1}. El resto de los complejos muestran una banda ancha 1100 (vs) cm^{-1} y un pico de absorción en 615 cm^{-1} debidos al grupo ClO_4^-(Td)[10].

Las absorciones características de los ligandos L introducidos en los complejos catiónicos II al XI se resumen en la tabla II, junto con las referencias correspondientes a la literatura.

Como es habitual para L = $OPPh_3$ y $SPPh_3$, las absorciones debidas a las frecuencias de stretching $\nu(P-O)$ y $\nu(P-S)$ aparecen aproximadamente 50 cm^{-1} por debajo del valor que presentan en el ligando libre. El mismo fenómeno ocurre con la vibración de stretching $\nu(C-O)$ para el carbonil derivado, que aparece a 2118 (vs) cm^{-1} es decir apreciablemente más baja que en el CO libre para el cual se presenta a 2143 cm^{-1}.

TABLA II

Absorciones de los diferentes ligandos

	Complejo	PEt_3	C_6H_5	L
I	$(O_3ClO)(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2$	1410(m),1050-1022(s),760(s)	1570(m),1555(w)	
II	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2py]$	1415(m),1045(m),760(vs)	1572(s),1508(m)	1602(s),1210(m)[11]
III	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(H_2NPr)]$	1420(s), 1040(s), 768(s)	1570(s),1555(w)	3380(m),3290(m)[7]
IV	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(HNPr_2)]$	1035(s),1010(m), 768(s)	1578(m)	3290(m)[7]
V	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_3]$	1423(m),1030(vs),760(vs)	1570(m),1558(m)	
VI	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(PPh_3)]$	1425(m),1032(s), 760(s)	1590(w),1570(m)	1160(m),528(vs),500(s)
VII	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(AsPh_3)]$	1435(s), 1025(m),800(m)	1580(m)	1305(m),1000(s),690(vs)
VIII	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(H_2O)]$	1425(s), 1260(m),770(s)	1575(s)	3600-3200(s,br),1640-1600(m)[12]
IX	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(OPPh_3)]$	1270(m),1040(vs),770(s)	1590(m),1570(s)	1160(vs),700(s),540(vs)[10,13,14]
X	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2(SPPh_3)]$	1420(m),1035(s), 765(vs)	1590(m),1570(s)	590(vs),512(vs),505(vs)[15,16]
XI	$ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_2CO]$	1425(m),1032(m),762(m)	1570(m)	2118(vs)[17]

d) Ensayos de reducción

Se han realizado ensayos de reducción de algunos de los percloratos iónicos frente a diversos agentes reductores como N_2H_4 (aq), BH_4Na, $(COT)Li_2$ y LiH con el fin de constatar la estabilidad frente a ellos de los complejos objeto de estudio, así como de tantear la posibilidad de preparar por esta vía complejos de Pt en bajos estados de oxidación.

El tratamiento de disoluciones de los complejos III y V en etanol desoxigenado con hidracina acuosa al 80 % no produce ningún efecto ni a temperatura ambiente ni a reflujo. De la disolución se recuperan inalterados los productos de partida.

El mismo resultado negativo se obtiene cuando se tratan disoluciones en etanol desoxigenado de los complejos VI, IX y X con BH_4Na: no se detecta ningún signo de reacción ni a la temperatura de reflujo del etanol y en los tres casos se recuperan inalterados los complejos de partida.

El ensayo de reducción con $(COT)Li_2$ se realizó adicionando el complejo VII sólido sobre una disolución de $(COT)Li_2$ en tetrahidrofurano[18], en presencia de PEt_3 para estabilizar el posible Pt reducido como $Pt(PEt_3)_x$. Después de 16 horas de reacción a la temperatura ambiente y en atmósfera de N_2, se aisló un sólido que se identificó como $ClO_4[(C_6H_5)Pt(PEt_3)_3]$. Tampoco en este caso se produce reducción sino únicamente el lógico desplazamiento de la trifenilarsina por trietilfosfina.

Por último el tratamiento de una suspensión del complejo VII en THF anhidro con LiH sólido no produce ningún efecto a la temperatura ambiente. Al someter la mezcla a reflujo, se produce un oscurecimiento paulatino de la disolución con la aparición de un polvo negro que se identifica como platino metálico.

El comportamiento general pone en consecuencia de manifiesto una marcada estabilidad de los compuestos preparados frente a agentes reductores, ya que sólo en las condiciones más enérgicas entran en reacción con destrucción completa de la estructura molecular inicial.

Experimental

Los análisis de C, H y N se llevaron a cabo en un microanalizador Perkin-Elmer 240; los análisis de cloro se realizaron por el método de White[19] añadiendo unos miligramos de sacarosa a la muestra para facilitar la combustión.

Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Reichert (Austria). Las conductividades se midieron en soluciones aproximadamente 5×10^{-4} M con un conductímetro Philips 9501/01. Los espectros IR se han realizado en un espectrofotómetro Beckman IR 20 A que cubre la región entre 4000 y 250 cm^{-1}, usando suspensiones de la muestra en Nujol y ventanas de polietileno.

Preparación de (O_3ClO) (C_6H_5) Pt $(PEt_3)_2$ (I)

Se disuelven 0,543 grs (1 mmol) de cloro fenil bis(trietilfosfina) platino (II) en 50 mls de cloroformo anhidro, y se añaden 0,208 grs (1 mmol) de perclorato de plata. Se mantiene en agitación durante una hora en ausencia de aire, humedad y luz. Se filtra para separar el ClAg y de la disolución, por evaporación parcial del cloroformo y adición de benceno, cristaliza un sólido blanco (I).

Complejos catiónicos

Se obtienen por adición del ligando L en exceso a disoluciones del complejo (I) en cloroformo. Los complejos cristalizan de la disolución por adición de benceno o éter etílico. Los rendimientos oscilan entre 60-80 %.

Todos los complejos son solubles en cloroformo, acetona y nitrometano; poco solubles en benceno y éter etílico e insolubles en hexano y éter de petróleo.

BIBLIOGRAFIA

1. R. S. Nyholm, Quart. Rev., 24 (1970) 1; A. Laguna, P. Royo y R. Usón, Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 27 (1972) 19 y referencias dadas allí; R. Usón, P. Royo y J. Gimeno, Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 28 (1973), 355 y referencias dadas allí; R. Usón P. Royo y J. Forniés, Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 28 (1973), 349 y referencias dadas allí.
2. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (1959) 4020.
3. D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (1965), 5275.
4. R. Usón, P. Royo, J. Gimeno, J. Organometall. Chem., 72 (1974), 299.
5. R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, M. P. García, Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 32 (1977), 85.
6. V. J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7 (1971), 81.
7. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Third. Ed. Methuen. London (1975), varias páginas.
8. D. M. Adams, *Metal-ligand and related vibrations*. 1st Ed. Edward Arnold (Publishers). Ltd., Lodon (1967).
9. P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, J. Chem. Soc. (1966), 1463.
10. F. A. Cotton, R. D. Barnes, E. Bannister, J. Chem. Soc. (1960), 2199.
11. J. R. Durig, B. R. Mitchell, D. W. Sink, J. N. Willis, Jr., A. S. Wilson, Spectrochim. Acta, 23A (1967), 1121.
12. P. J. Luchesi, W. A. Glasson, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956), 1347.
13. F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, J. Chem. Soc. (1960), 5267.

14. F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME, J. Chem. Soc. (1961), 2298.
15. J. A. W. DALZIEL, A. F. le C. HOLDING, B. E. WATTS. J. Chem. Soc., (A) (1967), 358.
16. M. G. KING, G. P. Mc QUILLAN, J. Chem. Soc. (A) (1967), 898.
17. F. R. HARTLEY, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Ed. Applied Science. London (1973), pág. 104.
18. T. J. KATZ, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960), 3784.
19. D. C. WHITE, Microchim. Acta (1961), 449.

COMPLEJOS FORMADOS POR TETRAMETILETILENODIAMINA Y COBALTO (III)

POR

F. GÓMEZ BELTRÁN y A. LARENA

Cátedra de Química Inorgánica Estructural
Facultad de Ciencias, Zaragoza (España)

Abstract

Several stable complexes of tetramethylethylenediamine-cobalto (III) have been prepared. The compounds were characterized as trans-$|Co(tetrameen)_2L_2|^+$ (L being for CH_3-COO^- or F_3C-COO^-) and $|Co(tetrameen)_3|Cl_3$ respectively, from infrared and electronic spectra.

Introducción

En trabajos anteriores[1, 2] se han descrito la preparación y propiedades magnéticas y espectroscópicas de los complejos de níquel que forma la tetrametiletilenodiamina(tetrameen) con una serie de aniones y, en ellos, se demuestra mediante pruebas indirectas que el impedimento estérico no es la causa determinante de la no existencia de complejos octaédricos de fórmula $|Ni(tetrameen)_2L_2|^{n+}$, impedimento que ha sido aducido por diversos autores[3, 4, 5] para justificar la conducta coordinadora que presenta el tetrameen con el ión níquel.

Utilizando los datos de la estructura cristalina por difracción de rayos X del complejo $N(tetrameen)_2Cl_2 . 2H_2O$[6] hemos demostrado[1] que no parecen existir impedimentos estéricos en el ión $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ para la coordinación axial de una serie de ligandos de diferentes tamaños.

Con el fin de aducir más pruebas experimentales en este sentido hemos preparado una serie de complejos de tetrameen con otro ión metálico que por tamaño y carga nuclear efectiva no difiere mucho del Ni^{2+}. Tal es el caso del cobalto, por lo que hemos intentado la obtención de bis-complejos de tetrameen y cobalto con la esperanza de que, dada la menor tendencia de los iones cobalto a formar complejos tetracoordinados de simetría D_{4h}, llegaríamos a obtener complejos octaédricos de fórmula $|Co(tetrameen_2L_2|^{n+}$ en los que n podría tomar distintos valores según la carga del ligando L.

Los datos encontrados en la bibliografía sobre complejos de tetrameen con cobalto son los siguientes:

F. Basolo[7] refiere la preparación de un complejo inestable de fórmula $Co(tetrameen)_2Cl_2 . 0{,}6HCl$.

Sin embargo, para establecer esta fórmula aduce como única prueba el análisis de su contenido en cloruro. El autor presenta asimismo para este complejo el espectro de absorción visible-ultravioleta, de 700 a 400 $m\mu$, en disolución metanólica, espectro en el que hay dos bandas de absorción situadas a 623 y 470 $m\mu$ respectivamente.

Con anterioridad al trabajo de Basolo citado ,R. G. Pearson y col.[8] publican un estudio de los mecanismos de disociación en agua de algunos iones complejos de cobalto (III), presentando valores para las velocidades de acuación de los iones trans-$|Co(AA)_2Cl_2|^{+1}$, en los que AA es: en, ibn y tetrameen. Los valores de estas velocidades en el caso del tetrameen son muy grandes lo que, indican los autores, es debido a efectos estéricos. Análogamente, llegan en otro trabajo posterior[9] a las mismas conclusiones.

De nuevo insisten R. G. Pearson y col.[10] en esta idea del impedimento estérico, al explicar los resultados de la sustitución de Cl^- por otros aniones, como el SCN^-, en complejos de Co^{3+}. En este caso encuentran también velocidades instantáneas de sustitución, por lo que llegan a la conclusión de que son los impedimentos estéricos los que favorecen tal comportamiento, especialmente en el caso del tetrameen.

A la vista de estas informaciones creimos interesante llevar a cabo el trabajo que a continuación se describe ya que, p. ej., la elevada velocidad de sustitución de los ligandos Cl^- por H_2O que encuentran Pearson y col.[8, 9, 10] podría deberse a causas distintas que las allí apuntadas, pues una mayor capacidad complejante del *tetrameen* frente a las *en* e *ibn* daría también lugar a los resultados obtenidos por estos autores.

Parte experimental

1. Preparación de los complejos

Varios de ellos se obtuvieron por reacción directa de las correspondientes sales de cobalto divalente con la diamina, mientras que, otros, se prepararon por desplazamiento del ligando NH_3 por tetrameen en el complejo $|Co(NH_3)_6|^{3+}$. Como las vicisitudes preparativas de cada uno tienen cierta relevancia en la discusión estructural posterior vamos a describirlas con cierto detalle en los casos de interés.

1.1. *Acetato de bis-tetrametiletilenodiamina cobalto (III)*

De este complejo obtuvimos dos compuestos aparentemente distintos. De ellos vamos a denominar acetato I al de color rojo y acetato II al de color malva.

El acetato I se preparó añadiendo una disolución acuosa de tetrameen de la concentración necesaria para obtener el bis-complejo, sobre la disolución acuosa del acetato de cobalto (II). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación constante durante seis a ocho horas a temperaturas comprendidas entre 60-70°C. El pH se mantuvo siempre en las proximidades de 6, añadiendo para ello ácido cuando fue necesario.

Por evaporación rápida de la disolución acuosa de color rojo se obtuvo un sólido de color también rojo cuyo análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla I) responde a la fórmula $Co(tetrameen)_2 . (CH_3 — COO)_3 . H_2O$.

En estado sólido, el compuesto obtenido parece ser estable, sin embargo, en disolución acuosa no lo es pues, dejando evaporar lentamente al aire el líquido de color rojo que resulta de disolver el acetato I en agua, queda un sólido de color malva cuyos análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno responden a la fórmula $Co(tetrameen)_2 . (CH_3 — COO)_3 . 2H_2O$ (Tabla I).

En un intento de preparar un bis-complejo de Co^{2+} y acetato, se mezclaron en un matraz previamente vaciado y llenado posteriormente de argon, agua recientemente hervida (a fin de eliminarle en lo posible el oxígeno disuelto), carbonato básico de cobalto, ácido acético y tetrameen. Los últimos reactivos se añadieron en las cantidades precisas para que sus proporciones molares relativas fuesen 1:2:2. Tras varias horas de agitación constante a temperaturas entre 60 y 70°C, manteniendo siempre el pH en las proximidades de 6 mediante la adición de ácido acético, se obtuvo una disolución marrón que tenía en suspensión un sólido de color también marrón.

El sólido de color marrón se flitró fuera del contacto del aire. Una vez seco se analizó su contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno obteniendo unos porcentajes para su contenido en estos elementos que parecen corresponder a un compuesto de fórmula $Co(tetrameen)_2 . (CH_3 — COO)_2O_2$.

La disolución resultante del filtrado de este sólido marrón, dejada al aire, cambia lentamente de color. Primera se vuelve roja y, finalmente, pasa a malva. Por evaporación produce un sólido de color malva cuyo análisis elemental responde al complejo que hemos denominado acetato II.

1.2. *Trifluoroacetato de bis-tetrametiletilenodiamina cobalto (III)*

Con una técnica análoga a la descrita en el apartado anterior para eliminar el oxígeno atmosférico de la mezcla de reacción, se disolvieron, bajo atmósfera de argon y en agua hervida, carbonato de cobalto, ácido trifluoroacético y tetrameen en cantidades adecuadas para que la relación: Co/tetrameen/trifluoroacético fuese 1/2/2. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante varias horas a 60-70°C. Se mantuvo igualmente el pH en las proximidades de 6, por adición de ácido trifluoroacético. La disolución-suspensión de color marrón así obtenida se filtró fuera del contacto del aire, proporcionando un sólido de color marrón cuyos análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno responden a la fórmula $Co(tetrameen)_2(F_3C — COO)_2O_2 . H_2O$. El líquido filtrado, dejado al aire, cambia lentamente de color hacia el rojo y, tras varios días de evaporación lenta a temperatura ambiente, da lugar a unos cristales de color granate cuyo análisis elemental (C, H, N) responde a la fórmula $Co(tetrameen)_2(F_3C — COO)_3$ (Tabla I).

1.3. *Cloruro de tris-tetrametiletilenodiamina cobalto (III)*

Sobre una disolución acuosa de $Co(NH_3)_6Cl_3$ añadimos tetrameen. El propósito era desplazar el NH_3 por tetrameen en el complejo de partida aceptando como verdadera la hipótesis de que el tetrameen posee mayor capacidad ligante que el amoníaco. Este intento de sustitución se llevó a cabo con tres metódicas distintas:

a) Proporción molar NH_3/tetrameen de 3/1. Agitación continua a temperatura ambiente durante tres horas.

b) Proporción molar NH_3/tetrameen de 3/1. Agitación continua a temperatura de 60-70°C duranet seis horas.

c) Proporción molar NH_3/tetrameen de 1/1. Agitación continua a temperatura de 60-70°C durante diez horas.

En los tres casos, el resultado final fue un equilibrio entre los iones $|Co(NH_3)_6|^{3+}$ y $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$, ya que por evaporación del líquido resultante se obtuvieron siempre los complejos $|Co(NH_3)_6|Cl_3$ y $|Co(tetrameen)_3|Cl_3$. Este último, a veces con moléculas de agua y aveces con moléculas de amoníaco de cristalización. Al ir evaporando las disoluciones en equilibrio se cristaliza primero $|Co(NH_3)_6|Cl_3$ y, después, los complejos de cobalto (III) y tetrameen.

En el caso del método a) el equilibrio prácticamente se desplazó hacia el complejo con tetrameen pues sólo se obtuvieron cantidades muy pequeñas del compuesto $|Co(tetrameen)_3|Cl_3$.

Al aumentar la temperatura (método b), el equilibrio citado se desplazó más hacia el ión $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$, lo que se puso de manifiesto en la cantidad del cloruro complejo recogido. Este, que fue un sólido de color rosa, respondía por su análisis elemental a la fórmula $Co(tetrameen)_3Cl_3 . NH_3 . H_2O$ (Tabla I). Finalmente, con las condiciones del método c), al aumentar el tiempo de reacción y utilizar cantidades cada vez mayores de tetrameen, se obtuvieron unos cristales de color rosa claro cuya fórmula pareció ser: $Co(tetrameen)_3Cl_3 . H_2O$ (Tabla I).

1.4. *Análisis*

En todas les preparaciones llevadas a cabo se emplearon productos comerciales de calidad R. A. salvo el tetrameen y el $|Co(NH_3)_6|Cl_3$, de los que el primero se obtuvo por el método descrito anteriormente[1] y el segundo por el método de Bjerrum y McReynolds[11]. Los dos respondieron adecuadamente a los test y análisis de composición.

Los resultados de los análisis elementales (C, H, N) llevados a cabo sobre los productos finales obtenidos se recogen en la Tabla I. Se realizaron con un analizador elemental Perkin-Elmer, modelo 240.

Compuesto	Teóricos			Hallados		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
$Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_3.H_2O$ (Acetato I)	44,45	8,84	11,52	44,11	8,65	11,01
$Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_3.2H_2O$ (Acetato II)	42,86	8,93	11,11	42,45	8,25	11,80
$Co(tetrameen)_2(F_3C-COO)_3$	34,76	5,08	8,88	33,76	4,92	8,93
$Co(tetrameen)_3Cl_3.NH_3.H_2O$	39,40	9,67	17,87	40,11	9,75	17,37
$Co(tetrameen)_3Cl_3.H_2O$	40,65	9,41	15,31	41,09	9,75	15,79
$Co(tetrameen)_2(F_3C-COO)_3O_2$	34,97	5,82	10,20	35,14	5,84	10,02
$Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_3O_2$	43,54	8,61	12,70	44,70	8,36	12,70

TABLA I

Porcentajes analíticos de los complejos preparados.

2. Espectros visible-ultravioleta

Se utilizó en todos los casos un espectrofotómetro CARY modelo 17. La región del espectro recogdia fue la de 19000 a 33000 cm^{-1}. Los espectros que se realizaron en estado líquido lo fueron sobre disoluciones que contenían unos 3000 γ/ml. de concentración en complejo. Los espectros en estado sólido se realizaron por reflectancia difusa sobre muestras pulverulentas. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla II.

3. Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos se llevaron a cabo sobre las muestras en estado sólido. Se utilizó como medio dispersante nujol. El aparato empleado fue un espectrofotómetro de la casa Perkin-Elmer, modelo 577. Se recogió la zona de 4000 a 200 cm^{-1}, utilizando ventanas de ioduro de cesio cuando fue preciso. Los resultados más relevantes se resumen en la Tabla III. En esta Tabla se incluyen también los espectros infrarrojos de algunos complejos de níquel cuyas bandas se utilizan en la discusión posterior. Estos espectros se hicieron sobre complejos preparados para ello, cuando fue preciso.

Discusión de los resultados

Una pura consideración de los resultados de los análisis elementales que se recogen en la Tabla I pone de manifiesto de forma clara que el tetrameen no impide la formación de complejos octaédricos de fórmula $|Me(tetrameen)_2L_2|^{n+}$ con iones metálicos de tamaños equivalentes al del Ni^{2+}, lo que invalida la teoría del impedimento estérico como causa de la aparición única del ión $|Ni(tetrameen_2|^{2+}$ en sus complejos. La exis-

tencia del ión $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$ es la mayor prueba de que tales impedimentos estéricos, si existen, no son tan grandes que impidan la formación de un octaedro de coordinación alrededor del níquel. Lógicamente, tales impedimentos estéricos debieran de ser especialmente operantes en el caso de emplearse tres moléculas de tetrameen para formar tal octaedro por lo que, cuando sólo existen dos moléculas de amina, no puede haber lugar de impedimentos estéricos.

Evidentemente, tal cosa será cierta para complejos de Ni^{2+} sólo si el ión Co^{3+} es de tamaño igual o menor que el del Ni^{2+}. Esta situación sin embargo es bastante cierta, como lo ponen de manifiesto los datos de la Tabla IV, en la que se recogen valores de distancias Ni — N y Co — N procedentes de la literatura científica para iones complejos de níquel, tetracoordinados y hexacordinados, y de cobalto octaédricos. Se puede pues decir sin mucho error que los iones Co^{3+} y Ni^{2+} tienen radios muy semejantes.

Los datos analíticos de la Tabla I correspondientes a los bis-complejos con tetrameen apoyan también la conclusión anterior, pues, sin duda, el bis-complejo de cobalto (III) y trifluoroaceato tiene como ligandos dos aniones trifluoroacetato y, con mucha probabilidad, también el acetato I tiene dos aniones acetato como ligandos. Sería poco concebible que un ión tripositivo fuese capaz de «neutralizar» en estado sólido su carga eléctrica con moléculas neutras únicamente y, por ello. no sería sensato suponer que el trifluoroacetato de bis-tetrametiletilenodiamina se puede formular como $|Co(tetrameen)_2|^{3+} . 3\ F_3C — COO^-$. Un apoyo a las suposiciones anteriores se encuentra en la forma y magnitudes de las bandas que forman los espectros visible-ultravioleta recogidos en la Tabla II.

Complejo	$\nu_1 cm^{-1}$	ε_1	$\nu_2 cm^{-1}$	ε_2	$\nu_3 cm^{-1}$	ε_3	$\nu_4 cm^{-1}$
$\|Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_2\|(CH_3COO).H_2O$ Acetato I(sólido)	18904		(21834)		28169		-
$\|Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_2\|(CH_3COO).H_2O$ Acetato I(disolución acuosa)	18622	58	(22124)		28011	80	desde 31250
$\|Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_2\|(CH_3COO).2H_2O$ Acetato II(sólido)	18975		-		27778		desde 30000
$\|Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_2\|(CH_3COO).2H_2O$ Acetato II(disolución acuosa)	18904	93	desde 23800		-		-
$\|Co(tetrameen)_2(F_3C-COO)_2\|(F_3C-COO)$ (sólido)	18450		(22472)		28169		desde 31300
$\|Co(tetrameen)_2(F_3C-COO)_2\|(F_3C-COO)$ (disolución acuosa)	19120	60	desde 23800		-		-
$\|Co(tetrameen)_3\|Cl_3$ (sólido)	19531		-		27933		desde 31250
$\|Co(tetrameen)_3\|Cl_3$ (disolución acuosa)	19230	38	-		27548	42	desde 31250

TABLA II

Espectros realizados en la región visible-ultravioleta de los complejos preparados.

Los términos energéticos más bajos de un ión de configuración $3d^6$ (Co^{3+} por ej.) son, en orden decreciente, los ^3G, ^3H y ^5D. De ellos. el ^3G tiene demasiada energía para ser tenido en cuenta dentro de nuestra zona de observación de los espectros (4000 a

Tris-complejos

Complejo	Región de 4000 a 3000 cm^{-1}			Región de 600 a 200 cm^{-1}				
$\|Co(tetrameen)_3\|Cl_3.H_2O$	Ancha[a];	3330(f)	3260(f)	537(f);	480(m);	394(f)[b];	310(f);	220(f)
$\|Ni(stien)_3\|(F_3C\text{-}COO)_3$	-	3340(m);	3270(m) / 3250(m)					
$\|Ni(pn)_3\|Cl_2.2H_2O$	3400(m)	3315(f) / 3290(f); / 3250(f)	3170(f)	538(m);	440(f)[b];	370(m) / 347(d);	-	242(f)

Bis-complejos

Complejo	Región de 4000 a 3000 cm^{-1}			Región de 600 a 200 cm^{-1}						
trans-$\|Co(tetrameen)_2(CH_3\text{-}COO)_2\|(CH_3\text{-}COO).H_2O$ (Acetato I)	3500(m) / 3390(m);	3270(f);	3200(f)	566(f);	528(m) / (520);	486(f);	420(m);	372(m);	342(m) / 335(m);	284(f);	236(f)
cis-$\|Co(tetrameen)_2(CH_3\text{-}COO)_2\|(CH_3\text{-}COO).2H_2O$ (Acetato II)	Ancha[a];	3220(f);	3090(f)	565(f);	523(f);	480(f) / 470(f);	400(m);	-	360(d) / 340(d);	-	235(f)
$\|Co(tetrameen)_2(F_3C\text{-}COO)_2\|(F_3C\text{-}COO)$	-	3210(f);	3120(f)	569(f);	530(f);	485(m);	420(m);	377(m);	320(d) / 300(m);	276(f);	-
$\|Co(tetrameen)_2(F_3C\text{-}COO)_2O_2\|$	3410(m);	3260(f);	3140(f)	570(m);	525(f);	482(m);	418(m);	-	-	279(f);	-
$\|Ni(tetrameen)_2\|(F_3C\text{-}COO)_2$[c]				587(f);	531(f) / 521(f);	487(f);	435(m) / 422(m);	-	-	270(f);	228(m)

a) Banda ancha superpuesta con las dos siguientes.

b) Banda muy compleja.

c) Valores tomados de la referencia 2.

TABLA III

Espectros infrarrojos realizados en estado sólido de algunos complejos de Co^{3+} y N^{2+} y etilenodiaminas C-sustituidas.

40000 cm^{-1}). Los otros dos términos, ^3H y ^5D, se desdoblan bajo la acción de un campo cristalino octaédrico en varios niveles. El ^5D lo hace en un $^5T_{2g}$ y un ^5E_g y el ^3H en una serie de estados de los que los dos más bajos son, respectivamente, un $^3T_{1g}$ y un $^3T_{2g}$*. Esta situación, correspondiente a la acción de un campo cristalino débil, daría lugar a espectros visible-ultravioleta formados por una sola banda permitida d — d (la $^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$). Si el campo cristalino es fuerte, la configuración $3d^6$ de estados electrónicos no acoplados por la interacción eletrónica se descompone en los niveles $^1A_{1g}$ $((t_{2g})^6)$, $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^1T_{1g}$ y $^1T_{2g}$ (los cuatro últimos procedentes del estado excitado $(t_{2g})^5$ (e_g)*. En este segundo caso, el espectro d — d debiera de estar formado por dos bandas primitivas, las $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ y $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$.

Ejemplos de ambas situaciones existen entre complejos del ión Co^{3+} y, según Ballhausen[35], basta que $20D_q > 5(F_2 + 51F_4)$ para que el estado $^1A_{1g}$ sea el fundametal. De los diagramas de Tanabe y Sugano** se deduce que para valores de $D_q/B > 2$ existe la situación de «campo fuerte» por lo que, aún admitiendo que el primer parámetro de Racah para el Co^{3+} en sus complejos fuera igual al que tiene en el ión libre[36] (1400 cm^{-1}), bastarían D_q superiores a 2800 cm^{-1} para que los espectros de los complejos octaédricos $|CoL_6|^{n(\pm)}$ estuviesen formados por dos bandas d — d.

En este sentido, en el caso del complejo $|Co(en)_3|^{3+}$, su espectro visible-ultravioleta lo forman dos bandas d — d (21400 y 29600 cm^{-1} respectivamente) además de una banda muy ancha de spín prohibido ($^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$). Ballhausen[35] calcula con ellas un D_q de 2510 cm^{-1} y unos valores de $F_2 = 975$ cm^{-1} y $F_4 = 105$ cm^{-1}. Asimismo, el ión complejo $|Co(ibn)_3|^{3+}$ en disolución acuosa presenta un espectro d — d formado por dos bandas situadas en 20800 y 28800 cm^{-1} respectivamente[37], lo que conduce a un valor de D_q de 2448 cm^{-1} y otro de F_2 de 1025 cm^{-1} si se toma, como hace Ballhausen, $F_4 = 105$ cm^{-1}.

Cuando el campo octaédrico lleva superpuesta una distorsión tetragonal (con lo que la simetría O_h se convierte en D_{4h}), los tripletes orbitales (niveles T) se desdoblan en dos niveles, un E y un A (o un E y un B). Con ello, si el nivel fundamental es el $^1A_{1g}$ se debe de producir un espectro d — d formado por dos dobletes será menor que la separación energética entre los saltos d — d[38],

Aplicando todas estas consideraciones a los espectros visible-ultravioleta de nuestros complejos, de acuerdo con el esquema de campo octaédrico fuerte***, asignaremos las dos bandas d — d que aparecen en el complejo octaédrico de Co^{3+} de fórmula $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$ a las transiciones $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ y $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ respectivamente mientras que, suponiendo que los bis-complejos con tetrameen que hemos obtenido sean complejos de tipo trans, su simetría debiera de ser la D_{4h} y, por ello, debieran de formar espectros d — d consttuidos por dos dobletes, situados hacia 20000 y 28000 cm^{-1} respectivamente.

La situación aproximada de las bandas d — d en estos últimos complejos se ha determinado teniendo en cuenta que el ión $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$ presenta (Tabla II) dos bandas d — d situadas en 19230 cm^{-1} y 27548 cm^{-1} respectivamente, bandas que conducen a un valor de D_q de 2291 cm^{-1} y a uno de F_2 de 1045 cm^{-1} si se toma, como en los ejemplos anteriores, $F_4 = 105$ cm^{-1} para el ión Co^{3+}. En este contexto, el bis-complejo que forman Co^{3+}, tetrameen y $F_3C — COO^-$, si es un trans-complejo, debiera de presentar pues dos dobletes, situado uno hacia 20000 cm^{-1} y otro hacia 28000 cm^{-1}.

Realmente, observando su espectro v — uv en estado sólido (Tabla II) no parece que existan tales dobletes, salvo si el hombro presente en 22472 cm^{-1} es la segunda banda del doblete, de bajas energías, cuya primera está en 18450 cm^{-1}. Si ello fuera así, la separación entre los dos componentes de este doblete sería de unos 4000 cm^{-1}. Respecto a la existencia del segundo doblete, la imposibilidad de observar los espectros de reflectancia difusa por encima de 30000 cm^{-1}, a causa de que, para estas frecuencias, el patrón de CO_3Mg comienza a perder sus propiedades reflectoras, determina que no po-

* Ver Ballhausen[35] por ej.

** Ver Figgis[36] por ej.

*** Si la etilenodiamina lo produce en $|Co(en)_3|^{3+}$ es de esperar que el tetrameen lo haga en el $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$.

damos asegurar que la banda de 28169 cm^{-1} (Tabla II) encontrada sea o no sea el primer componente del doblete de altas energías.

Sobre espectros v — uv de complejos octaédricos distorsionados de Co^{3+}, Figgis[38] presenta como ejemplo, el caso del ión complejo trans-$|Co(en)_2F_2|^+$. Este ión, en disolución acuosa, presenta en la zona de bajas energías un doblete cuyos componentes están en 16000 cm^{-1} y 21000 cm^{-1} respectivamente es decir, separados por 5000 cm^{-1}, y no presenta un doblete análogo en la zona de altas energías pues, allí, sólo existe una banda ancha hacia 26000 cm^{-1}.

De acuerdo con las precisiones de Figgis[38], el efecto de la perturbación tetragonal sobre los términos $^1T_{1g}$ y $^1T_{2g}$ es diferente, siendo el término de más baja energía, $^1T_{1g}$, el afectado. Esto se traduce en que en el espectro v — uv del ión trans-$|Co(en)_2F_2|^+$ en disolución acuosa no aparece más que una banda en la región de 26000 cm^{-1}.

En forma más destacada si cabe, en función de la menor resolución de los espectros de reflectancia difusa frente a los espectros procedentes de disoluciones, es de esperar que una cosa análoga suceda en los espectros de los complejos que aquí hemos preparado y, por ello, se puede asignar sin mucho error una estructura trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$ al catión presente en el acetato I sólido y, de forma semejante, una trans-$|Co(tetrameen)_2(F_3C — COO)_2|^+$ al existente en el compuesto sólido con trifluoroacetato. En ellos pues, las bandas ν_1 y ν_2 de la Tabla II, formarán el primer doblete y, dentro de la ν_3, estarán las dos bandas sin resolver del segundo doblete.

La superposición de las dos bandas del doblete de altas energías en los complejos aquí preparados es todavía más probable que en el caso reseñado por Figgis[38] del complejo con F^- y etilenodiamina.

Como este autor presenta diagramáticamente en su obra, un aumento del valor del componente tetragonal del campo de los ligandos (es decir, cuanto mayor sea la diferencia entre los valores de las acciones perturbadoras existentes en el plano medio y en el eje vertical del octaedro distorsionado) aumenta el «splitting» entre las bandas componentes de cada doblete. De acuerdo con ello, los hechos experimentales indican que la diferencia de acciones perturbadoras plano-eje es mayor en el ión complejo trans-$|Co(en)_2F_2|^+$ que en los trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$ y trans-$|Co(tetramen)_2(F_3C — COO)_2|^+$. Ello era de esperar en función del bajo valor perturbador del ión F^- frente a los de los ligandos: en, tetrameen y $F_3C — COO^-$*.

A la vista de los resultados anteriores se podría esperar que el complejo llamado acetato II contuviese también el ión trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$ sin embargo, su espectro v — uv en estado sólido indica la existencia de un entorno estructural diferente alrededor del ión Co^{3+}.

Como pone claramente de manfiesto la Fig. 1, el hombro de 22000 cm^{-1}, del doblete de bajas energías que aparece en los espectros v — uv de los complejos de estructura trans-$|Co(tetrameen)_2\ (carboxilato)_2|^+$, no existe en el espectro v — uv del ión $|Co(tetrameen)_2\ (CH_3 — COO)_2|^+$ correspondiente al acetato II. Su espectro, por el contrario, se parece mucho más al del ión complejo $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$. Dado que, como hemos dicho en la última nota al pie de página, los iones $CH_3 — COO^-$ y las moléculas H_2O no debe de ser muy diferente en su capacidad perturbadora, suponer que en el acetato II existe el catión trans-$|Co(tetrameen)_2(H_2O)_2|^{3+}$ en vez del trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$ sería poco realista, por lo que parece más lógico suponer que en el acetato II existe el ión cis-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$, catión complejo en el que el entorno simétrico

* Según Ballhausen[35] el D_q de la etilenodiamina en el complejo $|Co(en)_3|^{3+}$ es de 2510 cm^{-1}. Según hemos dicho anteriormente en este trabajo, el D_q de la tetrametiletilenodiamina (tetrameen) en el ión complejo $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$ es de 2291 cm^{-1}. Según Ballhausen igualmente[35], el D_q del F^- en el ión $|CoF_6|^{3-}$, complejo que sólo presenta una banda en su espectro v — uv, situada a 13000 cm^{-1}, sería, según el convenio usual, de 1300 cm^{-1}. No disponemos de datos espectroscópicos sobre el complejo $|Co(F_3C — COO)_6|^{3-}$ que nos permitan dar un valor del D_q para el ión $F_3C — COO^-$ pero los datos v — uv sobre complejos de níquel de fórmula trans-|Ni (1,2 propilenodiamina)$_2$ $(F_3C — COO)_2|$ y trans-|Ni (1,2 propilenodiamina)$_2$ $(H_2O)_2|^{2+}$ [39, 40] ponen de manifiesto que las acciones perturbadoras de H_2O y $CF_3 — COO^-$ no debe de ser muy diferente del H_2O que vale en el complejo $|Co(H_2O)_6|^{3+}$, 1820 cm^{-1} [41].

(C_{2v}) conducirá según Figgis p. ej.[38] a un espectro formado por dos bandas, ya que el componente de baja simetría del campo de los ligandos es bastante menor en un complejo cis que en el correspondiente trans de la misma fórmula química. Este hecho daría lugar, como es lógico, a un menor «splitting» de los tripletes $^1T_{1g}$ y $^1T_{2g}$, además de otros cambios en el orden de aparición de los términos E, A y B en que se desdoblan. Figgis[38] ejemplifica este comportamiento con los espectros de los iones complejos trans-$|Co(en)_2F_2|^+$ y cis-$|Co(en)_2F_2|^+$ en los que se ve una situación análoga a la mostrada en la Fig. 1. Así pues, podemos decir sin mucho error que el catión presente en el acetato II sólido probablemente será el cis$|Co(tetrameen)_2(CH_3 - COO)_2|^+$.

Todo lo discutido hasta aquí explica también perfectamente los resultados experimentales mostrados por los espectros v — uv en disolución acuosa de los complejos preparados.

Según se deduce de los datos de la Tabla III, el catión complejo que pone en disolución acuosa el compuesto $|Co(tetrameen)_3|Cl_3$ es el mismo $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$ que ya existe en el sólido. En ambos casos el espectro v — uv es idéntico en su aspecto, variando únicamente, y en forma ligera, la posición de las dos bandas d — d que lo forman. Análogamente, el catión presente en la disolución acuosa del acetato I, justamente en el momento de hacerla, es el trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 - COO)_2|^+$, pues su espectro v — uv es idéntico en la forma, y casi idéntico en la posición de sus bandas, al que presenta

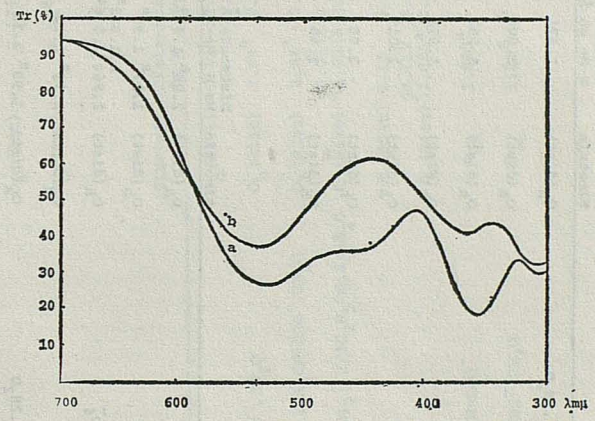


FIG. 1. — Espectros visible-ultravioleta, por reflectancia difusa (700-300 $m\mu$) de los complejos denominados como a) acetato I y b) acetato II.

el acetato I sólido. Ahora bien, el espectro en disolución acuosa de este último compuesto evoluciona con el tiempo hacia un complejo de Co^{3+} cuyo espectro presenta una sola banda d — d en 18900 cm^{-1} y una fuerte transferencia de carga que comienza ya en 23800 cm^{-1} es decir, evoluciona a un espectro análogo al de la disolución acuosa recién formada del acetato II que se recoge en la Tabla II. La Fig. 2 pone de manifiesto en forma gráfica el cambio de apariencia en los espectros citados. La razón de este comportamiento debe de estar en el transcurso de la diferente cinética de disociación que prsentan los iones trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3COO)_2|^+$ y cis-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 - COO)_2|^+$ al disolverse en agua, debido, principalmente a los distintos puentes de hidrógeno presentes en los sólidos (acetato I y acetato II) de cada uno.

Parece bastante lógico suponer que, al disolver en agua los dos acetatos sólidos que estamos discutiendo, los iones acetato se disocien desde el catión complejo en el sentido:

$$|Co(tetrameen)_2(CH_3 - COO)_2|^{+H_2O} \Longleftrightarrow |Co(tetrameen)_2|^{3+} + 2CH_3COO^-$$

Complejos de Co^{3+}

Tris-complejos

Complejo	Simetría	Distancia N-Me en Å	Factor de acuerdo, R%	Referencia
$2\|Co(en)_3\|^{3+}\|CdCl)_6\|^{4-}.2Cl^-.2H_2O$	O_h(dist)	1.971	6.2	12
$\|Co(1,2\ cptn)_3\|^{3+}3Cl^-.4H_2O$	O_h(dist)	2.004	12.1	13
$2\|Co(en)_3\|^{3+}.3PO_4H^{2-}.9H_2O$	O_h(dist)	1.963	5.6	14
$\|Co(en)_3\|^{3+}3Cl^-.H_2O$	O_h(dist)	1.978	6	15
$\|Co(1,2\ chxn)_3\|^{3+}3Cl^-.5H_2O$	O_h(dist)	2.019	11	16
$\|Co(en)_3\|^{3+}3Br^-.H_2O$	O_h(dist)	2.00	-	17
$\|Co(en)_3\|^{3+}.3Cl^-.NaCl.6H_2O$	O_h(dist)	1.99	-	18

Bis-complejos

Complejo	Simetría	Distancia, Å Me-N	Me-X	5°y 6° Ligandos	Factor de acuerdo, R%	Referencia
cis-$\|Co(en)_2(N_3)_2\|^+.NO_3^-$	O_h(dist)	2.00^a	1.97^a	N	10	19
cis-$\|Co(pn)_2(NO_2)\|^+.Cl^-$	O_h(dist)	1.97^a	1.90^a	N	12	20
trans-$\|Co(en)_2.Cl(NO)\|^+.ClO_4^-$	O_h(dist)	1.964^a	1.813^a / 2.576^a	N / Cl	6.4	21
trans-$\|Co(en)_2 2Cl\|^+\ Cl^-$	O_h(dist)	1.99^a	2.22	Cl	-	22
trans-$\|Co(en)_2 2Cl\|^+Cl^-.HCl.2H_2O$	O_h(dist)	1.99^a	2.33	Cl	-	23
trans-$\|Co(en)_2 2Br\|^+Br^-.HBr.2H_2O$	O_h(dist)	2.00^a	2.44	Br	-	23
trans-$\|Co(pn)_2 2Cl\|^+Cl^-.HCl.2H_2O$	O_h(dist)	1.98^a	2.29	Cl	-	24
cis-$\|Co(en)_2$L-glutámico$\|^+ClO_4^-$	O_h(dist)	1.96^a	1.87 / 1.93	O / N	7.6	25
cis-$\|Co(en)_2(NO_2)_2\|\|Co(NO)_2(NH_3)_2(C_2O_4)\|.H_2O$	O_h(dist)	1.959^a	1.927^a	N	4.1	26

Complejos de Ni^{2+}

Tris complejos

Complejo	Simetría	Distancia N-Me, Å	Factor de acuerdo, R%	Referencia
$\|Ni(en)_3\|^{2+}2(NO_3)^-$	O_h(dist)	2.120±0.013	7.8	27
$\|Ni(en)_3\|^{2+}SO_4^{2-}$	O_h(dist)	2.124±0.006	4.3	28
$3\|Ni(en)_3\|^{2+}Si_6O_{15}^{6-}.26H_2O$	O_h(dist)	2.12[a]	9.1	29

Bis-complejos

Complejo	Simetría	Distancia, Å Me-N	Me-X	5° y 6° Ligandos	Factor de acuerdo, R%	Referencia
trans-$\|Ni(en)_2(NCS)_2\|$	O_h(dist)	2.10[a]	2.15	N	-	30
trans-$\|Ni(pn)_2(H_2O)_2\|^{2+}.2Br^-.2H_2O$	O_h(dist)	2.09[a]	2.14	$O(H_2O)$	-	31
trans-$\|Ni(stien)_2(H_2O)_2\|^{2+}.2Cl_2CH\text{-}COO^-.2H_2O$	O_h(dist)	2.04[a]	2.12	$O(H_2O)$	20.6	32
trans-$\|Ni(stien)_2(Cl_2CH\text{-}COO)_2\|.2/3C_2H_5OH.4/3H_2O$	O (dist)	2.05[a](A) 2.05(B)	2.16 2.08	O(Cl CH-COO$^-$)	28.5	32
trans-$\|Ni(en)_2(NO)_2\|^+ClO_4^-$	O_h(dist)	2.15	2.58	$O(NO_2^-)$	23.8	33
b) trans-$\|Ni(en)_2(NO)_2\|^+BF_4^-$	O_h(dist)	2.117[a] 2.097[a]	2.215[a] 2.155[a]	N O	13.8	34
trans-$\|Ni(stien)_2\|^{2+}.2Cl_2CH\text{-}COO^-$	D_{4h}	1.895[a]			28.5	32
trans-$\|Ni(tetrameen)_2\|^{2+}.2Cl^-.2H_2O$	D_{4h}	1.91[a]			5	6

(dist) = distorsionada

a) Tomados como media

b) Desorden entre N y O del grupo (NO_2^-)

TABLA IV. — *Datos estructurales para complejos de Co^{3+} y Ni^{2+} con etilenodiaminas.*

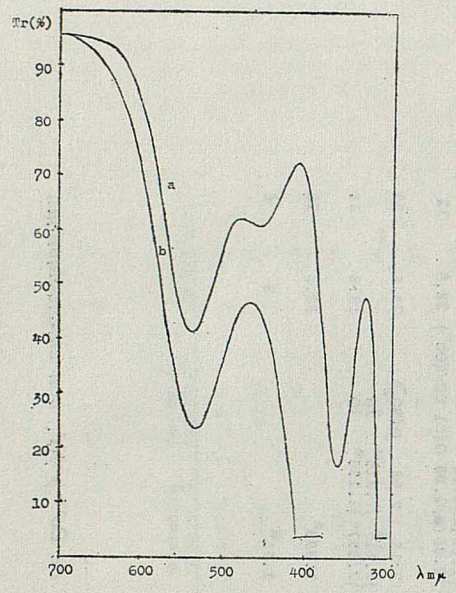


FIG. 2. — Espectros visible-ultravioleta, en disolución acuosa (700-300 $m\mu$) del complejo acetato I y realizados a) inmediatamente de preparada la disolución, b) transcurridos varios días de su preparación.

Ahora bien, esta disociación, en el compuesto trans, en el que, seguramente, existen puentes N — H ... O en mayor proporción que los O — H ... O (en el acetato I sólo hay una molécula de agua por mol de complejo), será más difícil que en el compuesto cis (acetato II), en el que por haber más moléculas de H_2O en el sólido existen seguramente más puentes O — H ... O, sin contar la mayor accesibilidad que los $CH_3 — COO^-$ tienen para las moléculas del disolvente en el catión cis-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$. Así pues, esta disociación será rápida en el acetato II y lenta en el acetato I, lo que explica los hechos observados. Ahora bien, una vez disociado, el catión probablemente presente en la disolución acuosa debe de ser el trans-$|Co(tetrameen)_2|^{3+}$, pues si fuera el trans-$|Co(tetrameen)_2(H_2O)_2|^{3+}$, como en principio pudiera pensarse, los espectros v — uv de estos cationes no debieran de ser muy diferentes de los que presenta el acetato I en estado sólido, ya que las acciones perturbadoras de $CH_3 — COO^-$ y H_2O no son, como ya hemos dicho anteriormente, muy diferentes entre sí.

Un apoyo a esta interpretación se encuentra en el comportamiento espectroscópico probable que predice la teoría para los complejos planocuadrados de iones de los elementos de transición.

Un esquema de O. M. como el que presentan Gray y Ballhausen[42] para complejos planocuadrados que no tienen un sistema de orbitales π en los ligandos, daría lugar a una ordenación de los orbitales moleculares de componente principal nd en la secuencia:

$$b_{1g}\ (\sigma^*) \text{ ——— } d_{x^2-y^2}$$

$$a_{1g}\ (\sigma^*) \text{ ——— } d_{xy}$$

$$b_{2g}\ (\pi^*) \text{ ——— } d_{z^2}$$

$$e_g\ (\pi^*) \text{ ——— } d_{xz},\ d_{yz}$$

En el caso de unión d^6 (Co^{3+}), el estado fundamental, diamagnético, sería el $e^4_g\ a^2_{1g}$. Los saltos d — d correspondientes a este tipo de ión complejo trans-$|Co(tetrameen)_2|^{3+}$ p. ej., serían los $e_g \longrightarrow b_{2g}$, $a_{1g} \longrightarrow b_{2g}$, $e_g \longrightarrow b_{1g}$ y $a_{1g} \longrightarrow b_{1g}$ todos ellos sólo parcialmente permitidos. Además de estos niveles. existirán en el complejo orbitales moleculares llenos y vacíos formados por los orbitales atómicos (n + 1) s del ión central y orbitales σ y π de los ligandos, orbitales que pueden dar lugar a transferencias de carga permitidas por la regla de Laporte. Estas transferencias muchas veces estarán muy próximas a las bandas d — d.

Los datos de la Tabla II sobre los espectros en disolución del acetato II y del tricloroacetato de bis-tetrameen cobalto (III) responde a este esquema pues, en ellos, se ve una banda (ν_1) de tipo d — d y una absorción muy intensa que comienza en 23800 cm^{-1} y que, obviamente, es una transferencia de carga (ver Fig. 2) es decir, los espectros de los cationes complejos en disolución responde al tipo que uno pudiera esperar para complejos planocuadrados de Co^{3+}.

Se podría pensar también que los espectros v — uv en disolución de los iones complejos que nos ocupan se deben a la existencia en este medio de complejos pentacoordinados pero si ello fuera así, se producirían, según Ciampolini[43], espectros muy complejos con bandas de elevados coeficientes de absorción. Sin embargo, como tal cosa no sucede (al menos no suede con ν_1 según se deduce de la Tabla II) no parece demasiado aceptable esta última suposición.

Queda únicamente por comentar el caso del ión trans-$|Co(tetrameen)_2(CF_3 — COO)_2|^+$ presente en el sólido del trifluoroacetato que, de ser ciertas las suposiciones anteriores, pasa directamente al disolverse en agua a trans-$|Co(tetrameen)_2|^{3+}$. Este comportamiento, distinto al del ión trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$ existente en el acetato I sólido, está de acuerdo sin embargo con la diferencia de «dureza» que poseen las bases $CH_3 — COO^-$ y $F_3C — COO^-$, dureza que se pone de manifiesto en las constantes de disociación de los respectivos ácidos de donde proceden. Parece lógico suponer que el trans-$|Co(tetrameen)_2(F_3CCOO)_2|^+$ de disocie más fácilmente que el trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$, lo que explicaría todos los comportamientos espectrales observados al disolver en agua los complejos sólidos que nos ocupan.

Además de los datos espectroscópicos visible-ultravioleta los datos infrarrojos apoyan también la existencia de los iones complejos $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$ y trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$, iones cuya estructura es el mayor argumento en contra de la presencia de impedimentos estércios fuertes producidos por el tetrameen, causa, como se ha supuesto en la literatura, de la existencia única de iones complejos de fórmula $|Me(tetrameen)_2|^{n+}$ en el caso del Ni^{2+}.

Los datos de la Tabla III, en especial los correspondientes a la zona de 600 a 200 cm^{-1}, demuestran palpablemente que en el complejo $|Co(tetrameen)_3|Cl_3 . H_2O$ existe la agrupación atómica |Co6N|con simetría octaédrica.

Una aplicación simple de la teoría de grupos para el sistema formado por seis ligandos distribuidos octaédricamente alrededor del ión central (agrupación MeN_6), como debe suceder en el ión $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$, lleva a la conclusión de que de las 15 vibraciones presentes se reparten entre las representaciones irreducibles del grupo O_h en la forma: A_{1g}, E_g, $2T_{1u}$, $2T_{2g}$ y T_{2u}. De ellas, sólo son activos en el infrarrojo los dos modos triplemente degenerados T_{1u}. Ello se debe de traducir en la aparición de una banda de absorción correspondiente a una vibración de tensión y otra correspondiente a una vibración de deformación, ambas para los enlaces Me — N. En este sentido y en compuestos semejantes, Nakamoto[44] asigna a las vibraciones Co — N en el $|Co(NH_3)_6|^{3+}$ dos bandas situadas hacia 464 cm^{-1} y 325 cm^{-1} respectivamente. En nuestro caso, en el $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$, podría haber distorsiones de la octaedricidad, distorsiones que podrían levantar degeneraciones haciendo que las vibraciones A_{1g} y E_g puedan ser algo activas en el infrarrojo y haciendo que los modos $2T_{1u}$ se descompongan en bandas complejas y hasta en bandas separadas.

En el espectro infrarrojo del cloruro de tris-tetrameen cobalto (III), en la zona de

bajas frecuencias (600-200 cm^{-1}), aparecen dos bandas de absorción fuertes y complejas en 394 cm^{-1} y 310 cm^{-1}, bandas que son las únicas que en el espectro de su derivado deuterado se han desplazado hacia menores frecuencias y que, por ello, las asignamos a los dos modos de vibración T_{1u}. Como apoyo a estas asignaciones podemos indicar que en el espectro infrarrojo del complejo $|Ni(pn)_3|^{2+}$ aparecen también dos bandas fuertes y complejas a 440 cm^{-1} y 347 cm^{1-} respectivamente, bandas que serían las correspondientes asignaciones a los modos $2T_{1u}$. La posición de estas bandas a mayores frecuencias en el caso del $|Ni(pn)_3|^{2+}$ está de acuerdo con la mayor carga nuclear efectiva del Ni^{2+} frente a la del Co^{3+}, revelando la mayor fuerza del enlace Ni — N frente al Co — N en estos dos complejos, aunque tampoco se puede descartar la existencia de algún tipo de impedimento estérico en el $|Co(tetrameen)_3|^{3+}$.

La Figura 3, que recoge los espectros infrarrojos realizados en la zona de 600 a 200 cm^{-1} de los compuestos $|Co(tetrameen)_3|Cl_3 . H_2O$ y $|Ni(pn)_3|Cl_2 . H_2O$, pone de manifiesto claramente la forma de las bandas de vibración Me — N correspondientes a la agrupación |Me, 6N|.

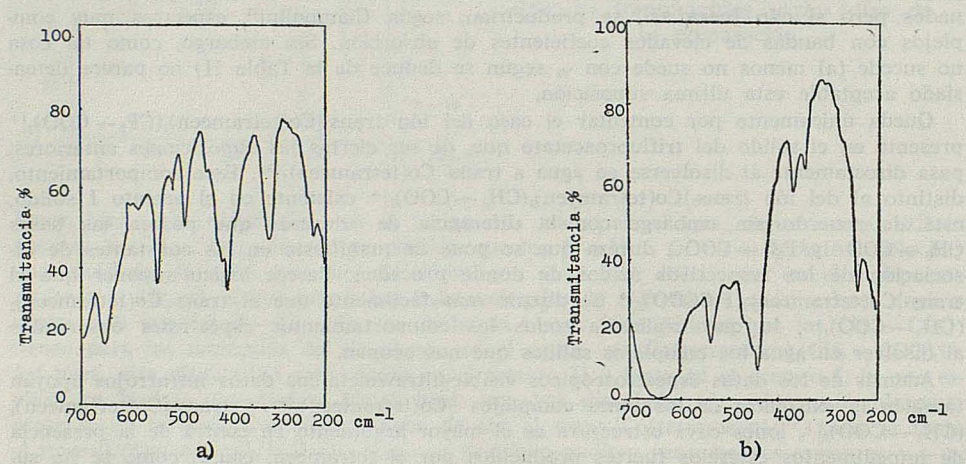


FIG. 3. — Espectros infrarrojos (70-200 cm^{-1}) de los complejos a) $Co(tetrameen)_3Cl_2 . H_2O$, b) $Ni(pn)_3Cl_2 . H_2O$.

Los espectros infrarrojos de algunos de los bis-complejos de Co^{3+} recogidos en la Tabla III corroboran también las conclusiones obtenidas anteriormente a partir de la espectroscopía visible-ultravioleta respecto al carácter trans de los iones presentes en ellos.

Tanto el $|Co(tetrameen)_2(CH_3 — COO)_2|^+$ (presente en el acetato I) como el $|Co(tetrameen)_2(F_3C — COO)_2|^+$ son trans-complejos cotaédricos y su simetría será en principio la D_{4h}. Los siete átomos formadores de la agrupación vibrante central |Co, 4N, 2O| tendrán 21 grados de libertad que, de acuerdo con la simple teoría de grupos, darán lugar al siguiente reparto de vibraciones entre las representaciones irreducibles del grupo D_{4h}: $2A_{1g}$, $2A_{2u}$, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, E_g, $3E_u$. De ellas sólo las dos A_{2u} y las tres E_u serán activas en el infrarrojo, dando lugar teóricamente a cinco bandas de vibración en que aparecerán mezclados los caracteres de tensión y de formación de los enlaces Me — N y Me — O. Sin embargo como las constantes de fuerza de estos dos tipos de enlace serán presumiblemente distintas y, además, los pesos de los átomos de O y N lo son, es posible que no exista demasiada mezcla entre las vibraciones Me — N y Me — O. Si esto es así, se podría esperar que las cinco bandas del espectro de la agrupación atómica

trans-|Me, 4N, 2O| se repartieron entre tres bandas debidas a la agrupación trans-|Me4N| de simetría D_{4h} y dos bandas debidas a la agrupación lineal |Me, 2O| es decir, el espectro de un complejo como el $|Co(tetrameen)_2(carboxilato)_2|^+$ debiera de ser una mezcla del espectro del complejo $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ y de dos bandas (una de tensión antisimétricas y otra de deformación) debidas a la agrupación O — Co — O. Esta forma de considerar el espectro es interesante porque permite asignar más fácilmente las vibraciones A_{2u} y E_u en el ión complejo $|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$, las de las vibraciones $\nu(M-O)$ en complejos con aminoácidos[45] y las de las vibraciones $\nu(M-O)$ en complejos con oxalato[46] por ej.

Comparando entre sí los valores de frecuencias de vibración reseñados en la Tabla III aparecen que los iones complejos trans-$|Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_2|^+$ y trans-$|Co(tetrameen)_2(F_3C-COO)_2|^+$ responden a este tipo de interpretación pues las bandas que poseen hacia 570, 480 y 420 cm^{-1} coinciden muy bien en sus posiciones con las que presenta en la misma región del espectro el ión trans$|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$ que, sin duda, posee la simetría D_{4h}[2]. Además de ellas, los iones de Co^{3+} nombrados poseen dos bandas nuevas, hacia 370 y 320-330 cm^{-1} que se podrían achacar a vibraciones de carácter preferentemente O — Me.

Es interesante decir que si los iones complejos de Co^{3+} citados tuvieran menor simetría que la D_{4h} (D_{2h} o C_{2h} p. ej., debido a distorsiones en los ángulos de los enlaces presentes en el cromoforo) el número de bandas IR debidas al grupo |Co 4N 2O| debiera de crecer en forma paulatina al ir disminuyendo la simetría (8 en D_{2h} y 9 en C_{2h}). Parece pues que el cromoformo citado es, o actúa como si fuera, preferentemente de simetría D_{4h}.

En este contexto sin embargo, el número de las bandas infrarrojas en la región de 600 a 200 cm^{-1} a que da origen el ión cis-$|Co(tetrameen)_2(CH_3-COO)_2|^+$ aparentemente presente en el Acetato II según lo discutido en páginas anteriores, no corroboran las informaciones estructurales deducidas de la espectroscopía visible-ultraviolta. Si este ión fuera verdaderamente cis, el cromoforo presente en él tendría una simetría C_{2v} y para ella, la teoría de grupos predice 13 bandas activas en el infrarrojo ($6A_1+3B_1+4B_2$). Los datos de la Tabla III no ponen de manifiesto sin embargo un espectro tan complejo para ese ión por lo que hay que concluir que las suposicoens hechas antes sobre su simetría cis pueden no ser correctas.

Por el momento no disponemos de más datos estructurales para llevar más adelante la discusión de este problema por lo que, dado que el propóstio principal de este trabajo parece suficientemente conseguido, se puede dejar el problema en este estado hasta que los datos estructurales directos (rayos X) permitan aclararlo definitivamente.

Conclusión

Como resumen de los datos presentados y de la discusión anterior podemos decir que la tetrametiletilenodiamina sería perfectamente capaz de formar iones complejos de fórmula trans-$|Ni(tetrameen)_2L_2|^{n+}$ (n = 0, 1, 2 según la carga del ligando L) y que, si no lo hace, no es por causa de los impedimentos estéricos que pueda poner en juego el tetrameen sino, fundamentalmente, porque son suficientes dos moléculas de esta diamina para «satisfacer las necesidades de carga eléctrica requeridas por el ión Ni^{2+}", lo que da lugar a un ión complejo estable de fórmula trans-$|Ni(tetrameen)_2|^{2+}$. A esta situación, que en forma comparable, no dan lugar ni la etilenodiamina, ni la 1,2 propilenodiamina, ni la meso-stilbenodiamina con Ni^{2+}, ni tampoco ninguna de estas diaminas y hasta el propio tetrameen con Co^{3+}, deben de contribuir de una parte la mayor polarizabilidad del par de electrones de los nitrógenos amínicos en el tetrameen (frente a los de las otras diaminas) y, de otro, la mayor carga nuclear efectiva del Ni^{2+} frente al Co^{3+}. El compromiso entre ambos factores es, sin duda, el que conduce a todas las situaciones estructurales distintas antes descritas.

Estos comportamientos son muy interesantes y ponen de manifiesto que variaciones constitutivas aparentemente poco relevantes en compuestos químicos funcionalmente iguales (cambios en el número de sustituyentes alguilo en los carbonos de la etilenodiamina p. ej., que no se traducen en cambios en las constantes de disociación básica de los grupos NH_2) se manifiestan a veces en cambios estructurales aparentemente muy drásticos (formación o no de complejos octaédricos con Ni^{2+} p. ej.) y hacen que los complejos formados por las etilenodiaminas C-sustituidas sean todavía una fuente fructífera de informaciones fisico-químicas sobre las peculiaridades del enlace cantión-ligando, enlace que todavía estamos lejos de haber cuantificado adecuadamente.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Gómez Beltrán, A. Larena: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *32*, 93 (1977).
2. F. Gómez Beltrán, A. Larena: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *32* (1977).
3. F. Basolo, Y. Ti Chen, R. K. Murman: J. Am. Chem. Soc., *76*, 956 (1954).
4. R. G. Wilkins: J. Chem. Soc., 4521 (1957).
5. G. R. Graybill, G. W. Wrathall, J. Ihrig: Inorg. Chem., *11*, 722 (1972).
6. R. Alcalá, J. Fernández, F. Gómez Beltrán, A. Larena: Crystal Structure Comun., *6*, 635 (1977).
7. F. Basolo: J. Am. Chem. Soc., *75*, 227 (1953).
8. R. G. Pearson, R. Boston, F. Basolo: J. Am. Chem. Soc., *74*, 2943 (1952).
9. R. G. Pearson, R. Boston, F. Basoloh J. Am. Chem. Soc., 75, 3089 (1953).
10. R. G. Pearson, P. M. Henry, F. Basolo: J. Am. Chem. Soc., 79, 5379 (1957).
11. J. Bjerrum, J. P. McReynolds: Inorg. Syntheses. V. II. John Wiley & Sons, 1940.
12. J. T. Veal, D. J. Hodgson: Inorg. Chem., *10*, 597 (1972).
13. M. Ito, F. Marumo Y. Saitoh Acta Cryst. (B), 27, 2187 (1971).
14. E. N. Dusler, K. N. Raymond: Inorg. Chem. *10*, 1486 (1971).
15. M. Iwata, K. Nakatzu, Y. Saito: Acta Cryst. (B), *25*, 2562 (1969).
16. F. Marumo, Y. Utsumi, Y. Saito: Acta Cryst. (B), *26*, 1492 (1970).
17. K. Nakatzu: Bull. Chem. Soc. Japan, *35*, 832 (1962).
18. Y. Saito. K. Kazatzu, M. Shiro, H. Kuroya. Bull. Chem. Soc. Japan, *30*, 795 (1957).
19. V. M. Padanabhan, R. Balasubramanian, K. W. Muralidharan: Acta Cryst. (B), *24*, 1638 (1968).
20. G. A. Barday, E. Goldschmied, N. C. Stephenson: Acta Cryst. (B), *26*, 1559 (1970).
21. D. A. Snyder, D. L. Weaver: J. Chem. Soc. (D), 1425 (1969).
22. K. A. Berker, G. Grosse, K. Plicth: Z. Krist., *112*, 375 (1959).
23. A. Nakahara, Y. Saito, H. Kuroya: Bull. Chem. Soc. Japan, *25*, 231 (1952).
24. Y. Saito, N. Iwasaki: Bull. Chem. Soc. Japan, *35*, 1131 (1962).
25. R. G. Gillard, N. C. Payne, G. B. Robertson: J. Chem. Soc. (A), 2579 (1970).
26. H. Shintani, S. Sato, Y. Saito: Acta Cryst. (B), 32, 1184 (1976).
27. L. N. Swink, N. Atoji: Acta Cryst., *13*, 639 (1960).
28. M. ul Haque, C. N. Caughlan, K. Emerson: Inorg. Chem. *9*, 2421 (1970).
29. Yu. I. Smolin: J. Chem. Soc. (D), 395 (1969).
30. B. W. Brown, E. C. Lingafelter: Acta Cryst., *16*, 753 (1963).
31. J. Pardo, J. M. Franco, S. García-Blanco: Molecules Structures and Dimensions, *5*, 316 (1973).
32. S. C. Nyburg, J. S. Wood: Inorg. Chem., *3*, 468 (1964).
33. F. J. Llevellyn, J. M. Watters: J. Chem. Soc., 3845 (1962).
34. M. G. B. Drew, D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman, D. Rogers: Chem. Comun., 477 (1965).
35. C. J. Ballhausen: *Introductiton to Ligand Fiel Theory*. McGraw-Hill (1962), pág. 259.
36. B. N. Figgis: *Introduction to Ligand Fields*. Interscience. (1966), pág. 164.

37. K. KOJIMA, Y. YOSHIKAWA, K. YAMASAKI: Bull. of tht Chem. Soc. of Japan, 46, 3448 (1973).
38. B. N. FIGGIS: O. C., pág. 234.
39. F. GÓMEZ BELTRÁN, R. FLORIA: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *30*, 179 (1975).
40. R. GÓMEZ BELTRÁN, R. FLORIA: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 31 161 (1976).
41. B. N. FIGGIS: O. C., pág. 27.
42. H. B. GRAY, C. J. BALLHAUSEN: J. Am. Chem. Soc., *85*, 260 (1963).
43. M. CIAMPOLINI: Structure and bonding, *6*, 52 (1969).
44. K. NAKAMOTO: *Infrared spectra of inorganic and coordination.* Wiley Interscience (1963-1970), pág. 154.
45. F. GÓMEZ BELTRÁN, T. ALFARO: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *30*, (3-4), 195 (1975).
F. GÓMEZ BELTRÁN, T. ALFARO: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *31*, (3-4), 183 (1976).
46. K. NAKAMOTO: O. c., págs. 244-247.

LAS TERRAZAS DEL RIO GALLEGO EN SU CURSO MEDIO-INFERIOR

2. ESTUDIO MINERALOGICO

POR

J. GONZÁLEZ MARTÍNEZ y F. ARRESE SERRANO

Departamento de Cristalografía y Mineralogía
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

This paper deals with the mineralogical composition of the Gallego river terraces from the Pantano de la Peña to its mouth at the Ebro river (Huesca and Zaragoza provinces).

Heavy minerals from the sand fraction have been studied with the aid of the petrographic microscope, whereas the clay minerals have been studied by X-ray diffraction.

Analogies and differences among the mineralogical composition of the different terraces have been stablished and they related to the rocks and soils mineralogy from the basin.

1. Introducción

Este trabajo complementa otro publicado por nosotros (1) en esta misma revista en el que se consideran los aspectos morfológicos y sedimentológicos de las terrazas del río Gállego. La localización geográfica, el marco geológico, la revisión bibliográfica general, la cartografía de los restos de las cinco terrazas, y la situación de los puntos muestrales, quedaban reseñados en dicho trabajo, por lo que los omitimos en el presente.

Por otra parte, no conocemos ningún trabajo en la bibliografía que se ocupe de la mineralogía de las terrazas del Gállego, y que complemente la revisión bibliográfica que hacíamos del tema en el trabajo anterior.

2. Técnicas utilizadas

2.1. Estudio de los minerales pesados

Se han estudiado con el microscopio de polarización los minerales pesados constituyentes de la fracción de partículas de tamaños comprendidos entre 120 y 250 micras de diámetro. Esta fracción se obtuvo por el método de análisis granulométrico descrito en nuestro trabajo antes citado.

Antes de montar las preparaciones se trató la muestra con ClH 1:1 en baño de arena durante media hora para eliminar los carbonatos y los hidróxidos de hierro que pudieran recubrir los granos. Así mismo se eliminaron los sulfuros metálicos y la materia orgánica

* Este trabajo, realizado con una beca del Plan de Formación de Personal Investigador, es parte de la tesis doctoral de J. GONZÁLEZ MARTÍNEZ.

por la acción de NOH_3 1:1 durante media hora en baño de arena. Este tratamiento se hizo necesario para obtener granos suficientemente limpios para su identificación, aún a riesgo de eliminar total o parcialmente otros minerales como el apatito, la augita titanífera, el olivino, etc. que eventualmente pudieran estar presentes en la muestra.

La separación de los minerales pesados se hizo con bromoformo, y en el estudio al microscopio se contaron e identificaron cien granos transparentes de cada muestra. Para la identificación óptica de los distintos minerales hemos utilizado fundamentalmente las obras de PARFENOFF et al. (2); PÉREZ MATEOS (3) y TRÖGER (4).

2.2. Estudio de los minerales de la arcilla

La fracción arcilla, partículas de tamaños inferiores a 2 micras, obtenida al final del análisis granulométrico, fue estudiada con un equipo Philips de difracción de rayos X provisto de un generador PW 1130/00. Se utilizó la radiación K_α del Cu empleando un filtro de Ni.

2.2.1. *Obtención de agregados orientados*

Como las reflexiones basales son las más características de los minerales de la arcilla, se obtuvieron agregados orientados de todas las muestras para favorecer dichas reflexiones.

La obtención de estos agregados orientados se simplificó con respecto al método clásico. Para ello vertimos sobre una cápsula de fondo plano sobre la que habíamos colocado un portamuestras de vidrio, el contenido de la extracción realizada con una pipeta de Robinson inmediatamente después de la correspondiente a la que nos da la fracción de tamaños inferior a 2 micras para el análisis granulométrico. (Ver trabajo anteriormente citado). Se dejó evaporar a temperatura ambiente y en reposo el contenido de la cápsula, obteniendo sobre el portamuestras excelentes agregados orientados.

2.2.2. *Tratamiento de los agregados orientados con etilenglicol*

La presencia de máximos de difracción en la zona de 14 Å en los diagramas, nos llevó a emplear esta técnica auxiliar, descrita por MARTIN VIVALDI y MAC EWAN (5), y MARTIN VIVALDI y RODRÍGUEZ GALLEGO (6), para la identificación de clorita hinchable y montmorrillonita; por formar estos minerales complejos con el etilenglicol, los máximos de difracción se desplazan hacia la región de ángulos menores, si se encuentran presentes en la muestra estudiada.

Los agregados orientados obtenidos según se ha descrito en el apartado anterior, se trataron con etilenglicol agregando una gota del reactivo sobre el agregado orientado normal.

2.2.3. *Tratamiento con dimetilsulfóxido*

Los máximos de difracción correspondientes a espaciados próximos a 7 Å presentes en los diagramas, podrían interpretarse como debidos a la reflexión (002) de la clorita, ya que también apareció la reflexión (001) de 14 Å de este mineral. Pero teniendo en cuenta que la caolinita presenta su reflexión (001) a 7 Å, quedaría la indeterminación de saber si el máximo de 7 Å encontrado se debía a clorita o a clorita y caolinita.

Para resolver este problema tratamos la muestra con dimetilsulfóxido, dada la posibilidad que tiene la caolinita de formar un complejo con él, que se pone de manifiesto en el difractograma por la presencia de un máximo de difracción a 11, 19 Å [WEISS et al. (7); GONZÁLEZ GARCÍA et al. (8)].

Se preparó dicho complejo mezclando la muestra con un exceso de dimetilsulfóxido en una ampolla de vidrio que se cerró y mantuvo en estufa a 80° C durante tres días

[ORTH (9)]. Posteriormente se vertieron unas gotas de esta suspensión sobre un portamuestras, dejando secar a temperatura ambiente, y obteniendo así un agregado orientado del posible complejo.

3. Exposición de resultados

3.1. Minerales pesados

3.1.1. *Lecho mayor*

Los resultados del estudio de los minerales pesados de las muestras del lecho mayor están recogidos en la tabla 1.

La hornblenda es el mineral claramente dominante, llegando a tomar el valor 71 sobre 100 granos transparentes contados en la muestra 002. La muestra 005 presenta el menor contenido, aunque llega al 43 %. Los valores más frecuentes se encuentran entre 50 y 60 %.

Siguen en importancia la andalucita y la turmalina, con valores medios de un 10 %, si bien hay que hacer constar que el contenido en turmalina se mantiene más constante frente a las variaciones más bruscas que se observan en el porcentaje de andalucita.

En proporciones parecidas se encuentra el granate, con un valor medio del 9 %; presenta importantes fluctuaciones, ya que frente al 3 % que tiene la muestra 004, la 008 alcanza 22 %.

La epidota se encuentra en cantidades menores, con valores más constantes en las distintas muestras.

Otros minerales frecuentes son silimanita, circón y distena, y más escasos zoisita, clinozoisita, titanita y otros.

3.1.2. *Terraza inferior*

La tabla 1 recoge los minerales pesados de esta terraza.

La hornblenda sigue siendo el mineral predominante, aunque con valores menores que los que presentan las muestras del lecho mayor, ya que varían entre 33 % para la muestra 116 y 65 % para la muestra 108. Además se aprecia un descenso en el porcentaje en el sentido de la corriente del río. En las muestras en que se ha hecho la distinción entre hornblendas verdes y hornblendas marrones, se comprueba que el porcentaje de las primeras es aproximadamente el doble del que presentan las segundas.

El menor contenido en hornblenda lleva consigo un aumento en el porcentaje de granate y andalucita. En efecto, el granate alcanza un valor medio del 14 %, con valores extremos de 5 % para la muestra 103, y 23 % para la 116. La andalucita presenta un valor medio del 13 %, con un mínimo de 3 % para la muestra 108 y un máximo de 26 % para la muestra 114.

La turmalina presenta un ligero descenso, llegando incluso a estar ausente en las muestras 103 y 104, aunque alcance un máximo del 22 % en la muestra 113. El porcentaje medio es del 8 %. También la epidota se encuentra en un porcentaje medio, 5 %, más bajo que en el lecho mayor del río, con muestras como la 103 y la 110 en las que no se ha contado ningún grano. El contenido máximo es de un 14 % para la muestra 106.

Hay que destacar también el mayor contenido en silimanita y distena, que alcanzan cada una un porcentaje medio del 3 %, y valores máximos del 9 % en la muestra 123 para la primera, y en la 119 para la segunda.

Siguen en orden de abundancia circón y zoisita, y en menores cantidades, espinela, titanita, diópsido, estaurolita y clinozoisita, así como otros aún más escasos.

Muestra	Hornblenda verde	Hornblenda marrón	Total hornblenda	Turmalina	Andalucita	Epidota	Granate	Clinozoisita	Silimanita	Disteana	Diopsido	Circón	Zoisita	Estaurolita	Titanita	Rutilo	Hiperstena	Espinela	Anatasa	Clorita	Brooquita	Berilo	Topacio	Apatito	Augita
001			49	14	10	6	5	3							1	4		4	1					3	
002			71	4	1	4	7		1'		2	1	1		1		2	3							
003	43	19	67	9	7	8	4		1	4									1						
004	34	14	48	12	25	5	3		3	1		3													
005			43	8	9	5	20	3	3			2	2	2				1							2
006	40	11	51	7	20	2	12		2	3		1								2					
007	43	19	62	8	14	4	5		4			1								2					
008			54	9	7	3	22			2		1				1			1						
010			53	14	5	6	10	1	1			4	1	1	1	1		1	1						
011			51	13	15	9	6		1			3		2											
012			55	14	4	9	5	2	1						1			8							1
013			53	13	6	12	10						1		2				1'						
014	43	12	55	7	12	5	10				1	1	2		2										
101	23	27	50	6	20	4	8		2	1	2	5	2												
102	33	11	44	9	17	5	14		7	1		1	2												
103	48	9	57		23		5	1	1	5		5		3											
104	43	14	57		19	3	7		1	6		5		1	1										
105	27	16	43	10	17	5	12		3	4	3	2	1												
106			46	11	5	14	17						2		1	3		1							
107	30	20	50	8	13	7	15		2	2		2				1									
108			65	6	3	3	10		4			2	3					4							
109	32	10	42	17	4	3	19		6	5		1				1		1	1						
110			61	6	13		14				2			2				2							
111			42	10	7	5	20	1	5	5		2	1	1		1									
112			34	14	8	11	18	2	2	1		2			5	2		1							
113			37	22	7	6	11	3	2	1		4			7										
114	38	10	48	3	26	3	8		2		5		4							1					
116			33	14	13	5	23	2				2	3	1		3		1							
117	32	11	43	16	10	6	17		3	3	1			1											
118			50		14	5	19	6					2		2						2				
119	35	10	45	3	15	4	17	1	4	9	1														
120	35	19	52	3	13	3	14		3	4		4	1			3									
123	25	9	34	7	18	9	11		9	3			4	2	1				1			1			
125	31	16	47	5	9	4	15		5	6		2		2	1		1			1			2		
126	27	14	41	11	13	6	13	3	4	4			2	2											
127	28	9	37	7	21	7	8		6	7	3			3										1	
201	32	30	62	5	18	1	5		5	2		2													
202	37	16	53	4	19	1	8	1	3	3	2	4		2											
203	28	25	53	8	20	1	11		2	1			1	1		2									
204	42	14	56	5	17	4	7		7	3				1											
205	29	25	54	2	17		15		5		2			3	1						1				
206	40	17	57	1	22	2	13		3	1	1														
207			30	15	12	6	17	10	2	1	2		4			1									
208		46		11	13	2	22			3						3									
209	32	14	46	6	22	3	9		2	1	3	4		1						3					
210	21	10	31	18	23	4	10			4	2		3	1	2					2					
212	35	24	59	2	15	2	10		2	7			1						1			1			
213	34	19	53	13	15	3	11			2		3													
214	29	10	39	7	13	10	20		1	2	3	2	1		1						1				
215	33	18	51		18	3	17		1	1	3	3		2	1										
216	35	18	53	8	15	4	12		3	1		1		1					1		1				
217	30	19	49	5	22	4	12		3	1		3		1											
218	31	6	37	8	27		14	1	6	3	1						1		1			1			
301	29	23	52	4	10	4	22		2	1		5													
302	27	22	49	5	10	2	25		3	1		5													
303	31	19	50	10	9		18		3	2		4			3										1
304	28	17	45	14	10		19		4	2		4			2										
305	27	16	43	13	10	1	20		3	3		5			2										
306	23	16	39	6	18	3	23			5	1	2			2		1								
307	29	20	49	5	18	1	16		2			5			2		1		1						
308	30	20	50	7	13		17		3	2		6			2										
401	27	10	37	12	18	1	21		3	1		5			2										
402	29	12	41	10	19	1	20		1	2		3			3										
403	25	17	42	5	11	2	26		2	1		7			2	2									
404	26	19	45	6	13	1	22		3			5			3	1	1								
A-1	4	5	9	17	13	7	26		6	9		4	6	3											
501	27	18	45	1	9	2	27		3	3	1	3			3	1						2			
502	25	18	43		11	3	25		2	2	3	5	2	3								1			
503	32	23	55	1	13		19		2	2		4		2	1	1									
504	29	20	49	2	15	1	21		2	2		5		2		1									

TABLA 1. MINERALES PESADOS DE LAS DISTINTAS TERRAZAS.

3.1.3. *Terraza media inferior*

Los resultados de las muestras de esta terraza están recogidos en la tabla 1.

Continúa la hornblenda como mineral predominante, en proporciones parecidas a las que se encuentran en la terraza inferior; los valores extremos son 30 % para la muestra 207, y 62 % para la muestra 201; la hornblenda verde sigue siendo más abundante que la marrón.

Un dato a destacar es el aumento que experimenta la andalucita, que alcanza valores medios del 18 %, con un mínimo del 12 % para la muestra 207, y un máximo del 27 % para la muestra 218.

La turmalina se encuentra en proporciones sensiblemente parecidas a las que presenta en la terraza inferior. Está ausente en la muestra 215, y toma el valor más alto, de un 18 %, en la muestra 210. Su contenido varía bastante a lo largo de toda la terraza.

El granate se presenta en un porcentaje medio del 13 %, variando desde un 5 % para la muestra 201, hasta un 22 % para la muestra 208.

La epidota disminuye notablemente, llegando a estar ausente en las muestras 205 y 218, y alcanzando el 10 % en la muestra 214. El contenido medio es de un 3 %.

En proporciones parecidas se encuentran la silimanita, y algo menos la distena y el circón. Con cifras más bajas aparecen el diópsido, la clinozoisita, la estaurolita y otros.

3.1.4. *Terraza media*

La tabla 1 recoge los resultados del estudio de las muestras de esta terraza.

La hornblenda se presenta con valores parecidos a los de otras terrazas. Se observa un aumento de la honrblenda marrón, aunque sigue siendo menos abundante que la hornblenda verde.

Hay un aumento notable en el contenido del granate, que llega a tomar valores medios del 20 %, variando entre 16 % en la muestra 307, y 25 % en la 302.

El aumento de granate se hace a expensas de una disminución en la andalucita, que alcanza un valor medio del 12 %, variando entre el 9 % de la muestra 303, y el 18 % de las muestras 306 y 307.

La turmalina se mantiene con un porcentaje medio del 8 % con valores extremos de 4 % y 13 % para las muestras 301 y 305 respectivamente.

Un aumento importante se presenta en el circón, que pasa a un contenido medio del 5 % con valores muy próximos a esta media en casi todas las muestras.

Siguen silimanita, distena y estaurolita, que en esta terraza empiezan a estar en cantidades apreciables.

La epidota se encuentra en menor cantidad, con una notable disminución con respecto a las terrazas inferiores, ya que en ésta alcanza un valor medio próximo al 1 %.

3.1.5. *Terraza media-superior*

Tanto en esta terraza como en la superior es difícil sacar conclusiones precisas, dado el bajo número de muestras estudiadas, consecuencia de la pequeña extensión en que se conservan ambas terrazas. La cartografía de nuestro trabajo antes citado ilustra claramente esta idea.

Los resultados del estudio de las muestras de esta terraza quedan reflejados en la tabla 1.

El mineral predominante sigue siendo la hornblenda, aunque en porcentajes menores que en las terrazas inferiores. Se mantiene la relación 2:1 entre la hornblenda verde y la hornblenda marrón. Los valores extremos son 37 y 45 %, y la media 41 %.

El granate es un poco más abundante que en las terrazas inferiores, variando entre el 20 % y el 26 % con un valor medio del 22 %.

También se observa un ligero aumento de la andalucita, cuyo contenido varía entre el 11 % y el 19 %.

El circón se mantiene en porcentajes parecidos a los que presenta en la terraza media, así como la estaurolita. Con valores menores se encuentran silimanita, epidota, distena y otros.

La muestra A-1 está tomada por encima de la Academia General Militar, cerca de Zaragoza, en lo que BOMER (10) dice ser la terraza media superior (4.ª) del Gállego. [Ver cartografía de nuestro trabajo citado (1)], y que nosotros creemos que se trata de un glacis que enlaza con la terraza superior del Ebro. Su mineralogía notablemente distinta a la de las otras muestras de esta terraza confirma nuestra opinión de que no se trata de una terraza del Gállego.

3.1.6. *Terraza superior*

La tabla 1 recoge los resultados de las muestras de esta terraza.

La hornblenda es el mineral predominante en sus dos variedades verde y marrón, estando el porcentaje medio de ambos en relación 3 a 2. El contenido medio es del 48 %.

El granate alcanza el valor medio más alto de todas las terrazas (23 %).

La andalucita presenta valores comprendidos entre el 9 % y el 15 %.

El circón se mantiene en valores próximos al 5 %.

Alrededor del 2 % se encuentran estaurolita, silimanita y distena, y, con valores inferiores, turmalina, epidota, diópsido y otros.

3.1.7. *Estudio comparativo de las distintas terrazas*

La variación de la composición media queda representada gráficamente en la figura 1. Hemos incluido en «otros» aquellos minerales que no se citan específicamente en la terraza considerada, aunque en otra terraza puedan tener un porcentaje que haga aconsejable su representación. Si en el lecho mayor no se representa la distena, por ejemplo, que aparece en los signos convencionales de la leyenda, no es porque esté ausente, sino porque dado su bajo porcentaje se incluye en otros minerales. Sólo se han representado aquellos minerales que se encuentran en un porcentaje igual o superior al 2 %.

Podemos observar que la hornblenda, que es el mineral predominante, desciende en porcentaje a medida que consideramos terrazas más altas excepto en la superior, en que vuelve a subir.

La andalucita presenta los porcentajes más altos en la terraza intermedia.

La turmalina se mantiene en porcentajes parecidos, excepto en la terraza superior, en la que presenta un bajo contenido.

El porcentaje de granate aumenta muy sensiblemente a medida que consideramos terrazas más altas, mientras que el de la epidota disminuye en este sentido.

El contenido en circón aumenta al considerar terrazas más antiguas; silimanita y distena presentan pequeñas variaciones, y la estaurolita aparece con valores apreciables en las tres terrazas superiores.

3.1.8. *Características de los minerales*

La hornblenda se presenta en cristales poco rodados, alargados, prismáticos, con los extremos rotos irregularmente; aparece en coloraciones verde y marrón.

La andalucita se presenta en granos muy irregulares, incoloros, y bastante alterada superficialmente, lo que hace que a veces los bordes sean poco nítidos; son muy abundantes los granos con inclusiones de carbón, hasta el extremo de que a veces es difícil su identificación, pudiendo pasar como opacos.

La turmalina presenta hábito prismático, casi siempre con los extremos rotos; predominan las de color marrón, aunque aparecen algunas verdes, y, muy pocas, azuladas.

Los granates se presentan en granos muy angulosos, poco rodados; los de tonos amarillentos (espesartina y andradita) son los más abundantes, siendo más escasos los de color verde (uvarovita).

La epidota se encuentra en granos más o menos redondeados, con un color verde amarillento, y presentando casi siempre la típica figura de interferencia de una sola rama por orientarse de modo que la luz se propaga casi por la dirección de uno de los ejes ópticos.

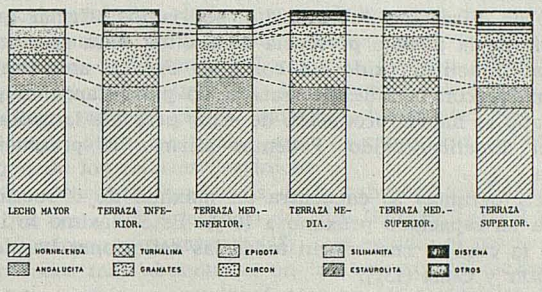


FIG. 1. VARIACION DE LA COMPOSICION MEDIA DE LAS DISTINTAS TERRAZAS EN MINERALES PESADOS.

El circón se presenta en cristales de pequeño tamaño y con formas ovoideas.

La estaurolita se presenta en granos de contorno muy anguloso, y, casi siempre, de color amarillo ámbar.

La distena aparece en grandes cristales prismáticos incoloros, y la silimanita en cristales alargados fibrosos y de aspecto sucio.

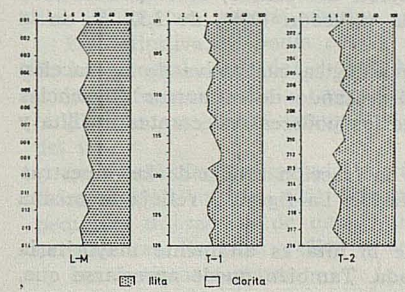


FIG. 2. — Análisis semicuantitativo de la fracción arcilla del lecho mayor, terraza inferior, y terraza media-inferior.

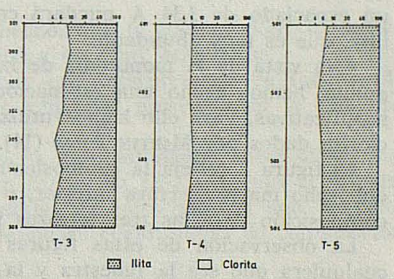


FIG. 3. — Análisis semicuantitativo de la fracción arcilla de las terrazas media, media-superior, y superior.

3.2. Minerales de la arcilla

En los diagramas de todas las muestras hemos encontrado un máximo de difracción en la región de 2 θ correspondiente a un espaciado de 14 Å. Este máximo puede corresponder a clorita, clorita hinchable, vermiculita o montmorillonita. Los diagramas obtenidos con los agregados orientados tratados con etilenglicol, tal com se expone anteriormente, presentan dicho máximo en la misma posición. Esto descarta la presencia de montmorillonita y clorita hinchable en las muestras, pues ambos minerales forman complejo con el etilenglicol, con aumento en el espaciado basal. Quedarían clorita y vermi-

culita como posibles responsables del máximo de difracción considerado. BRINDLEY (11), propone el estudio detenido de las intensidades de las reflexiones basales de estos minerales para la identificación. En efecto, mientras que en la vermiculita la reflexión (001) es muy intensa, y las subsecuentes reflexiones basales bastante débiles, en la clorita ocurre lo contrario. De acuerdo con esto el mineral presente en las muestras, responsable de los máximos de difracción próximos a 14 Å, es la clorita, encontrándose además en los diagramas las reflexiones basales más características de este mineral [BROWN, (12)].

Como el primer máximo de difracción a 7,16 Å de la caolinita no se puede separar del segundo máximo de difracción de la clorita, podríamos afirmar que hay clorita pero nada podríamos decir de la posible presencia de caolita. Para resolver este problema se trató la muestra con dimetilsulfóxido tal como se expone anteriormente. Los nuevos difractogramas obtenidos con la muestra tratada no presentaron ningún máximo de difracción, a 11,18 Å, que se habría producido de estar presente la caolinita, al formar ésta un complejo con el dimetilsulfóxido. Podemos afirmar la presencia de clorita y la ausencia de caolinita.

En todos los difractogramas se encuentra un máximo de difracción en la región de 2 θ correspondiente a un espaciado próximo a 10 Å. Este máximo lo interpretamos como debido a la ilita, de la cual se encuentran todas las reflexiones basales correspondientes a este mineral [BRADLEY y GRIM (13)].

En cuanto al aspecto de los picos correspondientes a los máximos de difracción, podemos decir que, en general, los debidos a la clorita son bajos y anchos, lo que, en principio quiere decir que hay baja cantidad de clorita presente en la muestra, y con bajo grado de cristalinidad. En cambio los debidos a ilita son bastante más altos y estrechos.

En los difractogramas de algunas muestras del lecho mayor y de las dos terrazas inferiores, aparecen pequeños máximos de difracción a 4,26 Å, que interpretamos como originados por pequeñas cantidades de cuarzo en las muestras correspondientes. Hay que hacer constar que el segundo máximo de difracción del cuarzo, correspondiente a un espaciado de 3,34 Å quedará enmascarado por la reflexión (006), de 3,32 Å, de la ilita, que es muy abundante.

A la vista de la monotonía de la composición mineralógica cualitativa de la fracción arcilla, hemos hecho una estimación semicuantitativa tratando de encontrar diferencias significativas. Para ello hemos utilizado los valores de los poderes reflectantes de ilita y clorita dados por MARTIN POZAS (14).

La figura 2 refleja la composición mineralógica de la fracción arcilla de las muestras del lecho mayor, terraza inferior, y terraza media-inferior. La figura 3 refleja la misma composición para las tres terrazas más altas.

La observación de estas figuras nos muestra que la ilita es altamente mayoritaria cualquiera que sea la muestra y la terraza considerada. También puede apreciarse que, aunque los valores fluctúan dentro de una misma terraza, y de una terraza a otra, parece ser que la relación se va haciendo mayor a medida que consideramos terrazas más antiguas. La tabla 2 recoge los valores medios de la relación ilita: clorita de las dis-

TABLA 2

Valores medios de la relación ilita/clorita en las distitnas terrazas

	Ilita	*Clorita*
L_m	8,71	1
T_1	11,85	1
T_2	14,29	1
T_3	14,62	1
T_4	16,25	1
T_5	15,75	1

tintas terrazas. El aumento de dicha relación desde el lecho mayor hasta la terraza media superior es evidente, y, aunque en la terraza superior baja un poco su valor con respecto a la terraza media superior, todavía alcanza un valor mayor que el que presenta la terraza media.

4. Discusión

A partir de las numerosas publicaciones que estudian la geología pirenaica, RIBA et al. (15) hacen una síntesis evolutiva de la que se deduce que los relieves hercínicos constituyen el área fuente para la sedimentación detrítica mesozoica, y los relieves mesozoicos formados a expensas de materiales hercínicos, los que alimentan la sedimentación detritíca cenozoica. Podemos asegurar que los minerales detríticos que encontremos en las terrazas del Gállego vendrán de los materiaels hercínicos, bien directamente, bien a través de la erosión de otros materiales meso o cenozoicos formados a partir de los productos de erosión de los relieves hercínicos.

La litología de los materiales hercínicos de la cabecera del Gállego ha sido estudiada por WENSINK (16), que trata del Paleozoico del alto Gállego, LINGEN (17), que se ocupa de una zona al N. de Canfranc, y LANDEWIJK (18), que estudia el macizo de Panticosa.

Los minerales pesados más abundantes en las terrazas del Gállego, hornblenda, andalucita y granates, son también muy abundantes en los materiales que afloran en la cabecera del río. En efecto, la hornblenda es un mineral importante en la cuarzodiorita hornbléndica del W. del Balneario de Panticosa [LANDEWIJK (18)], y aunque en otras zonas del batolito no es un mineral tan importante, siempre se encuentra presente. La andalucita es el mineral más importante de las corneanas formadas por el metamorfismo de contacto del batolito de Panticosa sobre las series paleozoicas arcillosas [WENSINK (16)], y los granates están principalmente presentes en los materiales calizos afectados por este metamorfismo [LANDWIJK (18)]. Los demás minerales pesados encontrados en las terrazas también están presentes en los materiales de la cabecera del río, según los estudios de los tres autores citados.

En definitiva, se podía prever, como así es de hecho, que la composición cualitativa de los minerales pesados de las distintas terrazas iba a ser muy semejante.

Las diferencias en la composición cuantitativa hay que interpretarlas en función de la distinta estabilidad comparada de los diferentes minerales presentes en la cabecera del río.

La estabilidad comparada de distintos minerales ha sido estudiada, entre otros, por GOLDICH (19), PETTIJOHN (20), DRYDEN y DRYDEN (21), y SINDOWSKI (22). Dejando al margen pequeñas diferencias de detalle, los esquemas generales de estos autores son bastante coincidentes. En base a ellos se comprenden las diferencias cuantitativas de composición de las distintas terrazas.

Así, el circón, que es un mineral altamente persistente, aún siendo escaso en las terrazas, se presenta en mayor cantidad en las más antiguas. Otro tanto ocurre con el granate, que además es más abundante que el circón en las distintas terrazas. Hornblenda y andalucita, aunque muy abundantes en los materiales de nuestro estudio, son minerales poco estables, por lo que presentan los porcentajes más altos en las terrazas más modernas. De un modo más acusado se puede afirmar lo mismo de la epidota. La estaurolita, relativamente estable, dentro de los bajos valores que presenta, destaca en las terrazas antiguas. En cambio, no hemos podido interpretar el hecho de que la turmalina, a pesar de ser un mineral muy estable, mantenga su contenido medio en las distintas terrazas.

En cuanto a la fracción arcilla, MILLOT (23 y 24), afirma que las arcillas transportadas y depositadas por los ríos provienen fundamentalmente de los suelos de la cuenca; es decir son arcillas heredadas por el río, que apenas han sido afectadas en su transporte y deposición. Las posibles alteraciones posteriores al depósito vendrán definidas por las condiciones climáticas.

ALBAREDA et al. (25) estudian los suelos del Valle del Ebro en las provincias de Huesca y Zaragoza, encontrando en los perfiles situados geográficamente y geológicamente más próximos al río Gállego, que la ilita es el mineral predominante, seguida de la clorita. En algunos casos se encuentran además pequeñas cantidades de caolinita, montmorillonita u óxido de hierro. Estos datos concuerdan con los nuestros, por lo que podemos concluir que la mineralogía de la «fracción arcilla» de las terrazas del Gállego puede suponerse derivada fundamentalmente de las arcillas de los suelos del área fuente.

En cuanto a las posibles alteraciones posteriores al depósito hay que deducir que debieron ser poco importantes. Ya hemos visto anteriormente que la fracción arcilla de las distintas terrazas está constituida fundamentalmente por ilita, teniendo además cantidades menores y variables de clorita. Así mismo observábamos una disminución relativa del contenido en clorita a medida que considerábamos terrazas más antiguas. Se pueden invocar dos causas posibles para interpretar esta disminución. La primera posibilidad sería suponer que el río depositó en sus estadios más antiguos menor cantidad relativa de clorita que en las épocas más recientes. La otra alternativa sería suponer que la disminución relativa de clorita se debe a cambios post-deposicionales que habrían incidido con mayor intensidad en las terrazas más antiguas, ya que son las que habrían sufrido durante un lapso de tiempo mayor las posibles causas de estos cambios.

Según MILLOT (24) tanto la clorita como la ilita son minerales detríticos comunes, heredados en muchos suelos y sedimentos; ambos son bastante estables frente a alteraciones de tipo físico, como ocurre con suelos de débil drenaje y con acciones químicas discretas, pero son atacados en medio ácido, siendo la clorita mucho más vulnerable. Teniendo en cuenta estas ideas, se puede pensar en un origen postdeposicional para la disminución del contenido relativo de clorita en las terrazas más antiguas. En efecto, la ligera acidez típica de las aguas continentales pudo atacar débilmente las cloritas haciendo disminuir su contenido relativo en las terrazas más antiguas, que estuvieron sometidas durante mayor tiempo a este ataque. Así se explicaría, no sólo la disminución del contenido en clorita, sino también la débil cristalinidad de ésta, puesta de manifiesto por la notable anchura del pico del diagrama de rayos X correspondiente al máximo de difracción de 14 Å.

No hay, en cambio, razones objetivas para poder afirmar que el río transportara menor cantidad relativa de clorita en épocas antiguas que en las posteriores.

5. Conclusiones

En base a los anteriores resultados y discusiones, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) La «fracción pesada» de las arenas de las terrazas del río Gállego está constituida fundamentalmente por hornblenda, turmalina, andalucita y granates.

b) Las terrazas superiores presentan un enriquecimiento relativo en los minerales más resistentes, principalmente granates, circón y estaurolita.

c) Los minerales pesados provienen de los relieves hercínicos del Pirineo axial, en la cabecera de la cuenca del Gállego.

d) La fracción arcilla está constituida fundamentalmente por ilita, con pequeñas y variables cantidades de clorita.

e) La relación ilita/clorita disminuye al considerar terrazas más antiguas.

f) Los minerales arcillosos son minerales detríticos heredados, que provienen fundamentalmente de los suelos del área fuente.

g) Con posterioridad al depósito, los minerales arcillosos han sufrido un débil ataque de tipo ácido, que se ha traducido en una alteración de la clorita, lo que justifica el menor contenido de ésta en las terrazas más antiguas.

BIBLIOGRAFIA

(1) J. González Martínez y F. Arrese Serrano: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *32* (1977).
(2) A. Parfenoff, C. Pomerol y J. Tourenq: *Les minéreaux en grains. Méthodes d'étude et détermination.* Masson (1970).
(3) J. Pérez Mateos: *Análisis mineralógico de arenas.* Patronato Alonso de Herrera, C. S. I. C. (1965).
(4) W. E. Tröger: *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Schweizerbart'* sche-Verlagsbuchhandlung (1959).
(5) J. L. Martin-Vivaldi y D. M. C. Mac Ewan: Clay Min. Bull. *4,* 173 (1960).
(6) J. L. Martin-Vivaldi y M. Rodríguez Gallego: Clay Min. Bull. *4,* 293 (1961).
(7) A. Weiss, W. Thielepape y H. Orth: Proc. Int. Clay Conf. Jerusalén, *1,* 277 (1966).
(8) S. González García y M. Sánchez Camazano: An. Edaf. Agrob., *27,* 581 (1968).
(9) H. Orth: *Neue Kaolinit Einlagerungsverbindungen.* Diplomarbeit (1965).
(10) B. Bomer: Livret-guide Exc. Pyre. V Congr. Internat. INQUA, 101 (1957).
(11) G. W. Brindley: *Chlorite minerals.* En *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals,* 242. Mineralogical Society (1961).
(12) G. Brown: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals.* Mineralogical Society (1961).
(13) W. F. Bradley y R. E. Grim: *Mica clay minerals.* En *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals.* Mineralogical Society (1961).
(14) J. M. Martin Pozas: *Análisis cuantitativo por difracción de rayos X de filosilicatos de la arcilla.* Tesis Universidad de Granada (1968).
(15) O. Riba Arderiu et al.: *Mapa geológico 1:200.000 y memoria explicativa de la hoja número 23 (Huesca).* I. G. M. E. (1972).
(16) H. Wensink: Est. Geol., 18, 1 (1962).
(17) G. J. Lingen: Est. Geol. *16,* 205 (1960).
(18) J. E. Landewijk: Est. Geol. 16, 25 (1960).
(19) S. S. Goldich: Jour. Geol., *46,* 17 (1938).
(20) F. J. Pettijohn: Jour Geol., *49,* 610 (1941).
(21) L. Dryden y C. Dryden: J. Sediment. Petrol. *16,* 91 (1946).
(22) F. K. H. Sindowski: J. Sediment. Petrol. 19, 3 (1949).
(23) G. Millot: XIX Congr. Internat. Alger. C. I. P. E. A., 163 (1953).
(24) G. Millot: *Géologie des argiles.* Masson (1964).
(25) J. M. Albareda et al.: *Study of the soils of the Ebro Valley: Pronvinces of Huesca and Zaragoza.* Inst. Edaf. y Fis. Vegetal. C. S. I. C. (1960).

NUEVOS DATOS SOBRE LA MINERALOGIA Y GENESIS DEL YACIMIENTO DE MAGNESITAS DEL PUERTO DE VELATE (NAVARRA)

POR

J. M. GOGZÁLEZ LÓPEZ, C. FERNÁNDEZ-NIETO, J. GONZÁLEZ MARTÍNEZ y F. ARRESE SERRANO

Departamento de Cristalografío y Mineralogía
Universidad de Zaragoza, España

Abstract

This paper studies the mineralogical composition and genesis of the magnesite deposit, which it is placed at Puerto de Velate (Navarra). The magnesites form a part of the carbonates serie of the Muschelkalk of that area. The techniques used have been the following: x-ray diffraction, chemical analysis and petrographic microscopy.

The principal minerals are dolomite and magnesite and the accessory ones are calcite, quartz and illite. There are two sequences, in which the magnesium content increases from both sides towards the center of the deposit. On the other hand, it has been observed the presence of irregular rests of dolomite in magnesite crystals, some of them are placed following rombohedral cleavage lines.

From the results obtained it is suggested as the origen of the magnesite deposit, the action of hydrothermal solution with high content of CO_2 at temperatures lower than 350° C on earlier dolomite.

Introducción y antecedentes

En la revisión bibliográfica efectuada al estudiar las magnesitas de Asturreta (Navarra), GONZÁLEZ y ARRESE (1), observamos que se citaba la presencia de un afloramiento de estos carbonatos en el Puerto de Vetale (N. de la provincia de Navarra) que, a diferencia de las primeras, situadas en una serie paleozoica, se localizaban en una serie carbonatada del Muschelkalk.

Igual que en el caso de la de Asturreta, también existían discrepancias entre los autores que habían tratado el tema de la génesis de estas magnesitas, y ésta fue la razón que nos indujo a efectuar un estudio mineralógico que pudiese aportar nuevos datos, basándonos en los conocimientos adquiridos sobre la problemática de las magnesitas en nuestro anterior estudio.

Como resumen de los antecedentes sobre las magnesitas del Puerto de Velate citaremos las obras de los autores que más se han interesado en este tema: GÓMEZ DE LLARENA (2 y 3) y DESTOMBES (4).

GÓMEZ DE LLARENA (2) hace referencia a un trabajo de LAMARE (5) en el que señala que el Muschelkalk de los Pirineos Vascos se presenta en forma de lentejones aislados de dimensiones reducidas, de 50 a 500 metros de espesor, y a la asociación caótica del Keuper con el Muschelkalk en el que éste parece embutido en las arcillas irisadas o incluso en la ofita, indicando que entre los kilómetros 34 y 36 de la carretera del Puerto de Velate se pueden reconocer varios episodios de este tipo, en uno de los cuales se encuentran las magnesitas.

En este afloramiento, la ofita se encuentra en contacto anormal, por falla, con el Muschelkalk que consta, según GÓMEZ DE LLARTNA, de calizas gris oscuro en medio de las cuales y alternando con ellas, aparecen dos series de capas de magnesitas. Cada serie tiene un espesor de 6 metros, constando de capas subverticales de dirección N 15° E y buzando de 70° a 80° al SE.

Este mismo autor en un trabajo posterior (3) realizó junto con LLOPIS un perfil detallado del afloramiento de magnesitas, y cita en él la presencia de dos tramos magnesíticos de 4 y 9 metros respectivamente, intercalados entre dolomías, y estando todo el conjunto en contacto, por falla, con la ofita. Indica que las magnesitas, en capas de 2 a 8 cms. constan de menudos cristales romboédricos de 2 mm. de lado, de color gris oscuro, con textura sacaroidea grosera, sin orientación especial y con bastante homogeneidad, señalando que la separación entre estratos es manifiesta. Reconoce la presencia de varios tipos de riplemarks en algunos estratos de dolomías. Finalmente, cree que estas magnesitas deben su formación al depósito por precipitación cristalina en medio marino, bajo condiciones todavía ignoradas, de régimen lagunar, acaso de tipo manglar tropical.

DESTOMBES (4) por el contrario, las considera metasomáticas y hace también referencia a la descripción que de ellas efectúa LAMARE (5) que las cita como «horizontes de caliza en bancos superpuestos a dolomías negras y que comprende mármoles blancos, grises y rosas», y más adelante señala que «el Muschelkalk se encuentra más cristalino que de ordinario», indicando finalmente que «la recristalización parece poder ser atribuida a fenómenos de contacto con las ofitas de origen paramórfico».

Para DESTOMBES (4), las rocas madres fueron calizas debido a su mayor solubilidad relativa a las circulaciones hidrotermales. Considera que la existencia de macizos de rocas verdes es un punto de partida para la investigación de sales magnésicas y ferrosas que se pueden derivar de la disolución de sus iones metálicos por aguas cargadas de gas carbónico. Insiste en la ubicación post-tectónica de las magnesitas vascas, las ofitas y fenómenos volcánicos posteriores al Trías Superior. Finalmente señala la existencia en el País Vasco de una fracturación profunda de zócalo ordovícico-cuarcítico, dirigida de E a W, a través de la cual han podido caminar las soluciones para alcanzar las calizas de diferentes edades superpuestas a este zócalo; esta dirección de fracturación es. por otra parte, perpendicular a la de los pliegues hercinianos.

Como vemos, los dos autores mantienen hipótesis contradictorias y ambos se basan esencialmente en observaciones efectuadas sobre el terreno y correlaciones con otros afloramientos existentes en diversas localidades del Pirineo Vasco-Francés.

Métodos de trabajo

Nuestro trabajo se ha basado en un muestreo detallado del perfil existente en la carretera del Puerto de Velate entre los kilómetros 35 y 36 de dicha ruta, poniendo especial énfasis, en el estudio mineralógico de las muestras recogidas para observar las variaciones que presentaban. Dicho perfil se ha efectuado teniendo como referencia el ralizado por GÓMEZ DE LLARENA (3), y se ha limitado al tramo carbonatado del Muschelkalk del Puerto de Velate que se encuentra en contacto anormal, por falla, con las ofitas.

Las técnicas utilizadas para el estudio mineralógico de las muestras han sido: análisis por difracción de rayos X, análisis químicos y estudio óptico de láminas delgadas.

El análisis por difracción de rayos X se utilizó para el estudio cualitativo de la totalidad de las muestras recogidas, empleándose el método del polvo cristalino. Las muestran fueron primero sometidas a molienda en mortero mecánico, homogeneizadas y tamizadas por el tamiz 270 de la serie A. S. T. M .que corresponde a un tamaño de partícula inferior a 53 μ. Los difractogramas se efectuaron en un equipo de difracción de rayos X PHILIPS, provisto de un generador PW 1130/00. Se utilizó la radiación K_α

del cobre, con filtro de níquel. En general, se ha trabajado a 20 mA y 40 Kv. La velocidad de exploración fue en todos los casos de 2°/min., la rendija de 0,1 mm., la constante de tiempo 2 segundos. El intervalo de exploración fue siempre de 2° a 70°. Para la interpretación de los diagramas se ha consultado la obra de BROWN (6) y las fichas A. S. T. M.

Los análisis químicos se han limitado a la determinación cuantitativa del CO_2, CaO y MgO contenido en las muestras tomadas, efectuándose las dos últimas determinaciones con valoraciones complexométricas, y la primera con el carbonímetro.

El estudio óptico consistió en investigar con el microscopio de polarización las láminas delgadas de la totalidad de las muestras recogidas. Para este estudio y teniendo en cuenta la dificultad de identificación que presentan los carbonatos de calcio y/o de magnesio, hemos tenido presente la similtud que tenían muchos de los casos observados con los estudiados anteriormente en Asturreta, GONZÁLEZ y ARRESE (1), con la ayuda del microscopio electrónico de barrido junto a análisis dispersivos de energías de rayos X, medios con los que no nos ha sido posible contar en la realización de este trabajo.

Resultados

En el perfil levantando en la serie carbonatada del Muschelkalk, cuyo esquema está representado en la figura 1, hemos distinguido la siguiente sucesión de estratos a partir de su contacto anormal con las ofitas:

A. — Calizas replegadas de color amarillento, con sílex blancuzco en algunos niveles. Muestra V — 1.

B. — Un metro de dolomía gris con pátina crema, de tamaño de grano fino. V — 2.

C. — Un metro de dolomía parecida a la anterior, pero con tamaño de grano mayor. V — 3.

D. — Un metro de dolomía color tostado. V — 4.

E. — Dos metros de magnesitas microcristalinas, color gris oscuro y brillantes, con algunas manchas blancas. V — 5.

F. — Siete metros de magnesitas en las que se observan variaciones de tamaño de grano, grises en general con alguna mancha blanca, con pátinas tostadas o crema en algunos niveles. En este tramo se tomaron las muestras siguientes:

V — 6. Parecida a V — 5 pero con tamaño de grano mayor.

V — 7. Disposición en bandas de cristales grises y blancos. Tamaño de grano grueso.

V — 8. Relleno de unas diaclasas irregulares que cruzan las magnesitas.

V — 9. Magnesitas de color más claro que las anteriores.

V — 10. Relleno de otra diaclasa.

V — 11. Magnesita gris y blanca de grano grueso.

G. — Un metro de magnesitas grises de grano más fino que la anterior. V — 12.

H. — Siete metros de dolomías masivas, muy grises y duras. Al ir cortando sucesivos niveles parece que el grano disminuye de tamaño. En los últimos niveles tomamos la muestra V — 13.

I. — A continuación sigue un coluvión que cubre los diez o doce metros siguientes a la última muestra recogida.

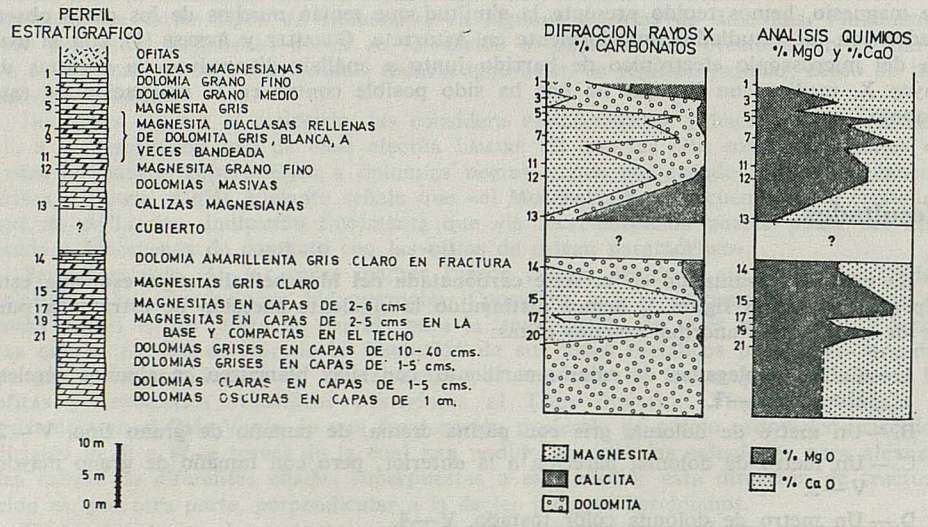
J. — Dos metros de dolomías amarillentas en capas de 4 a 8 cms. de espesor, de color gris claro en fracturas y con zonas pardas. V — 14.

K. — Cinco metros de dolomías grises masivas. Al final de este paquete tomamos la V — 15.

L. — Un metro y medio de magnesitas en capas de 2 a 8 cms., grises y de grano más grueso que las anteriores dolomías. V — 16.

LL. — Cuatro metros de magnesitas en capas finas de 2 a 5 cms., y luego masivas, de grano medio. Tomamos las muestras V — 17 y V — 18 en las capas finas, que son más claras que las masivas, en donde recogemos V — 19 y V — 20, grises oscuras y a veces con manchas blancas.

M. — Siguen unos 10 a 12 metros de dolomías grises con pátinas amarillentas y en capas de distinto espesor. V — 21.



Análisis por difracción de rayos X

Con los resultados obtenidos con este método, partiendo de los 6 difractogramas efectuados a cada una de las muestras, se ha deducido un valor medio de las proporciones relativas en que aparecen los carbonatos en cada una de ellas, siguiendo el método propuesto por AYLLON (7). Estos valores, situados en la gráfica adjunta al perfil estratigráfico en la figura 1, si bien no son exactos cuantitativamente hablando, pensamos que pueden ser ilustrativos. Las muestras estudiadas no presentan gran variedad en cuanto a su mineralogía, siendo las especies siguientes las que se encuentran normalmente: Dolomita, Magnesita, Calcita, Cuarzo e Ilita.

Para la exposición de los resultados vamos a dividir la serie carbonatada en dos tramos que corresponden al superior e inferior del perfil estratigráfico separados por la zona cubierta del mismo.

El primer tramo está constituido por la serie de muestras que van de V — 1 a V — 13. En él vemos que en la composición de V — 1 y de V — 13 el mineral dominante es la calcita y como minoritarios están dolomita, cuarzo e ilita. En las muestras V — 2, V — 3 y V — 4 se observa un claro predomino de la dolomita sobre calcita, cuarzo e ilita. y en la V — 3 además aparece, también como minoritario, la magnesita. La zona central de este primer tramo es la comprendida entre las muestras V — 5 y V — 12, ambas inclusive, en las que están presentes como minerales mayoritarios dolomita y

magnesita, con variación en su proporción relativa, y como minoritarios cuarzo e ilita.

En V — 11 y V — 12 sólo hay un ligero predominio de la mganesita sobre la dolomita; en V — 9 predomina la dolomita sobre la magnestia, mientras que V — 5 y V — 7 muestran un mayor porcentaje relativo de magnesita sobre dolomita. Las muestras V — 8 y V — 10 no están representadas en la gráfica debido a que pertenecen a diaclasas, y en su composición mineralógica predomina la dolomita y contiene como minoritarios calcita y cuarzo.

El segundo tramo está integrado por el resto de la serie carbonatada, es decir, el lote de muestras que va desde V — 14 a V — 21 inclusive. La composición mineralógica de los términos extremos de este tramo nos indica que aquí existe otro ciclo parecido al primer tramo. En efecto, tanto en V — 14 como en V — 21 existe un predominio casi absoluto de la dolomita sobre el resto de los minerales que la acompañan: cuarzo e ilita en ambas, y además calcita en V — 14. En el resto de las muestras aparece la asociación dolomita-magnesita como constituyentes principales y en proporciones diversas, generalmente acompañadas de cuarzo e ilita, y en ocasiones calcita, como minerales minoritarios. Destacan por ser casi exclusivo el predominio de la magnesita las muestras V — 15, V — 16 y V — 19,y por la misma razón, pero referida a la dolomita las V — 17 y V — 18, mientras que en V — 20, las proporciones de ambos minerales están más equilibradas.

Análisis químicos

Al estudiar la variación del contenido en calcio y en magnesio, expresados en porcentajes de CaO y MgO, de los niveles carbonatados, se puede comprobar que los resultados obtenidos están en concordancia con los datos aportados por el análisis semi-

TABLA 1

Número muestra	*% CO_2*	*% CaO*	*% MgO*
V — 1	42	44,1	7,01
V — 2	47	35	18,07
V — 3	45	22,4	25,20
V — 4	37	32,2	11,07
V — 5	49	8,4	39,31
V — 6	51,5	22,4	31,17
V — 7	46	5,6	38,3
V — 8	45	28,7	21,05
V — 9	45	21	26,58
V— 10	46	29,4	21,15
V — 11	47	14,01	33,26
V — 12	47	14	32,25
V — 13	45,5	47,6	7,04
V — 14	28,5	14	16,11
V — 15	32	3,5	27,07
V — 16	44	5,6	36,27
V — 17	43	25,9	21,05
V — 18	47	23,8	26,19
V — 19	47	8,4	37,29
V — 20	47	19,6	29,3
V — 21	45	26,6	22,16

cuantitativo por difracción de rayos X. Con los valores obtenidos por medio de los análisis químicos se ha construido una gráfica situada junto al perfil estratigráfico en la figura 1. Por otra parte en la Tabla 1 se recogen todos los datos que nos ha suministrado este método de investigación.

En la tabla citada se puede observar que el porcentaje en CO_2 de las muestras estudiadas oscila en general entre el 40 % y el 50 %. No obstante, en algunos casos los porcentajes se salen de estos límites, como por ejemplo V — 14 con un 28,5 % y V — 15 con un 32 %.

En cuanto a las oscilaciones de los valores correspondientes a CaO y MgO vemos que los términos extremos están marcados por una parte por las magnesitas correspondientes a las muestras V — 5 (39,31 % de MgO y 8,4 % de CaO) y V — 7 (38,3 % de MgO y 5,6 % de CaO) en el primer tramo de la serie carbonatada, y por V — 15 (27,7 % de MgO y 3,5 % de CaO), V — 16 (36,27 % de MgO y 5,6 % de CaO), y V — 19 (37,29 % de MgO y 8,4 % de CaO) en el segundo tramo, mientras que por otra parte las muestras V — 1 (7,01 % MgO y 44,1 % de CaO) y V — 13 (7,04 % de MgO y 47,6 % de CaO) indican que su composición es fundamentalmente cálcica. Los términos dolomíticos de la serie están reflejados por valores más equilibrados entre estos dos compuestos.

Estudio óptico

Se ha realizado teniendo en cuenta los resultados de los análisis por difracción de rayos X y los análisis químicos, con los que sabíamos de antemano las proporciones relativas de los carbonatos presentes en cada muestra. Además nos apoyamos en los conocimentos adquiridos en el estudio de carbonatos similares con ayuda del microscopio electrónico de barrido y de análisis dispersivos de energías de rayos X.

En la descripción de los resultados de este estudio seguiremos el orden establecido en anteriores apartados, dividiendo así la serie carbonatada en dos tramos.

El primer tramo, que comprende desde la lámina V — 1 hasta la V — 13 inclusive, observamos que los términos extremos son micritas y que el tamaño de grano va creciendo gradualmente al ir cortando niveles sucesivamente más próximos al centro de esta secuencia. Así, V — 1 y V — 13 son micritas que sólo localmente presentan cristales de mayor tamaño, manchadas por óxidos de hierro y con cuarzo criptocristalino y micas. En V — 1 se observa una sutura estilolítica remarcada por óxidos de hierro, y en V — 13 existen vetas rellenas de cristales mayores de dolomita.

En las láminas pertenecientes a niveles más próximos a aquellos que tienen mayor proporción de magnesita observamos que están constituidas fundamentalmente por doloesparitas que presentan cristales con líneas de exfoliación romboédrica, cuarzo anhedral intersticial, a veces euhedral, así como algunas moscovitas. En general, estas láminas están muy manchadas por óxidos de hierro y en ellas se observa la presencia de menas metálicas esparcidas, concretamente piritas. En esta descripción se pueden incluir las láminas V — 2, V — 3 y V — 4.

La zona central de este primer tramo la componen las láminas comprendidas entre V — 5 y V — 12, ambas inclusive, y en ellas se presentan asociadas en proporciones diversas dolomita y magnesita. De éstas, V — 8 y V — 10, muestras tomadas en diaclasas, son doloesparitas con heterometría de grano, que presentan cristales en general subhedrales y con agrupaciones de cristales anhedrales de cuarzo, algunas moscovitas, menas metálicas diseminadas y manchadas por óxidos de hierro. En el resto de las láminas de esta zona central se observa que la asociación dolomita-magnesita coincide siempre con la presencia de cristales de carbonato que presentan restos irregulares, también de carbonato, esparcidos en su interior, adquiriendo texturas poikilotópicas. En ocasiones, estos restos irregulares siguen líneas de exfoliación romboédricas, disponiéndose análogamente a las pseudomaclas descritas por FONTEILLES y col. (8) al estudiar dolomitas de otra región pirenaica. Estos hechos son similares a los observados anteriormente en nuestro estudio sobre las magnesitas de Asturreta. Además, se da la circunstancia de

que las láminas de las muestras en que las proporciones de magnesita y dolomita están aproximadamente equilibradas (V — 6, V — 9, V — 11 y V — 12) presentan gran profusión de esos restos irregulares diseminados en el interior de cristales mayores, mientras que las láminas de muestras en que la proporción de magnesita es dominante (V — 5 y V — 7) existe menor cantidad de restos irregulares dentro de los cristales grandes, generalmente anhedrales, de carbonato. Localmente se presentan geodas de dolomitas con cristales limpios y sin restos en su interior. Otras características comunes a la mayoría de estas láminas son la presencia de cuarzo intersticial, ilitas, menas metálicas, fundamentalmente piritas y manchas de óxidos de hierro que a veces remarcan las líneas de exfoliación de los cristales de carbonato.

El segundo tramo considerado está constituido por las láminas que van desde V — 14 hasta V — 21. En esta secuencia sucede también que los términos extremos son de grano fino. Así, tanto V — 14 como V — 21 son dolomicritas con sílice intersticial, algunas ilitas y menas metálicas diseminadas. El tamaño de grano vuelve a crecer al considerar láminas pertenecientes a niveles sucesivamente más próximos al centro del tramo, en donde de nuevo aparece la asociación dolomita-magnesita en diversas proporciones. Dentro de la zona central, en las láminas de las muestras V — 15, V — 16 y V — 19, en las que existe claro predominio de la magnesita sobre la dolomita, existen menos restos irregulares esparcidos en el interior de los cristales de carbonato que en V — 20, donde son muy abundantes. En una zona de V — 19 se observa una disposición de cristales de magnesita en empalizada, que nos recuerda a las magnesitas de Asturreta. Otras características que son comunes a estas láminas son otra vez el cuarzo intersticial, las ilitas, menas metálicas diseminadas (piritas) y manchas de óxidos de hierro.

Discusión y conclusiones

Después de comparar los resultados obtenidos anteriormente se puede establecer que en la serie carbonatada del Muschelkalk del Puerto de Velate, en contacto por falla con las ofitas, existen dos secuencias en las que se repite el hecho de la existencia de un gradiente en magnesio a escala del perfil, ya que al ir cortando niveles sucesivos se pasa de términos más cálcicos a más magnésicos y posteriormente se vuelve a términos gradualmente más cálcicos de nuevo.

La primera secuencia está formada por los niveles situados entre la ofita y el tramo cubierto del perfil. Sus términos extremos son micritas que pasan gradualmente a doloesparitas y finalmente a niveles con magnesitas y mayor tamaño de grano hacia el centro de la secuencia.

La segunda secuencia, situada a continuación del tramo cubierto del perfil, presenta la misma transición, con la salvedad de que los términos extremos de la misma no son cálcicos sino dolomíticos, concretamente dolomicritas, que sucesiva y gradualmente van pasando a términos con mayor tamaño de grano y más ricas en magnesio.

En el estudio óptico de las láminas delgadas se ha podido apreciar que el tamaño de grano de las dolomitas es mayor en los niveles en que se presenta asociada a las magnesitas y decrece gradualmente al alejarse de estos niveles.

Por otra parte, la presencia de restos irregulares de carbonato en el interior de otros cristales mayores, también de carbonato, en muestras que contienen mayor proporción de magnesita que de dolomita, nos induce a pensar que los cristales mayores son de magnesita y los restos irregulares de dolomita, disposición que no constituye novedad para nostros, ya que este hecho lo hemos podido comprobar repetidamente en el estudio anterior que hicimos sobre las magnesitas de Asturreta, con ayuda del microscopio electrónico de barrido junto a análisis dispersivos de energías de rayos X.

Para REDLICH (9), la presencia de restos irregulares de dolomita en el interior de cristales de magnesita constituye un criterio claro de que se ha producido un reemplazamiento de dolomita por magnesita.

Además se ha observado en algunas láminas que los restos irregulares se disponen siguiendo líneas de exfoliación romboédrica, de manera similar a las pseudomaclas descritas por FONTEILLES y col. (8) para el que tal disposición es evidencia de que se ha producido reemplazamiento hidrotermal.

En ninguno de los niveles estudiados hemos hallado magnesita de grano fino, primaria, sino esparítica y en ocasiones formando empalizadas, aunque no tan buenas como las de Asturreta. En cambio sí hemos visto micritas y dolomicritas.

Las asociaciones minerales son las mismas o muy parecidas a las vistas en Asturreta: magnesita, dolomita, calcita, cuarzo, piritas, ilitas. En esta paragénesis se nota la ausencia del talco, tan frecuentemente citado como asociado a la magnesita en los yacimientos de ésta en otras regiones del mundo, lo que nos lleva a la idea, de acuerdo con JOHANNES (10) y GREENWOOD (11) de que la temperatura de formación fue relativamente baja, no sobrepasándose los 350°. Tampoco hemos observado la presencia de minerales evaporíticos que normalmente acompañan a las magnesitas cuando se forman en medios supersalinos y de evaporación alta.

Carecemos de criterios, tanto de campo como microscópicos, que evidencien la existencia de metamorfismo, por lo que estamos de acuerdo con G. de LLARENA en la nula influencia, en este sentido, de la ofita sobre la serie carbonatada.

A la vista de todo lo anteriormente expuesto, nos inclinamos a pensar que las magnesitas del Puerto de Velate se han originado por procesos similares a los que dieron lugar a la formación del yacimiento de Asturreta: reemplazamiento metasomático de dolomías por magnesitas producido por soluciones hidrotermales ricas en CO_2 a temperaturas que no han sobrepasado los 350°C.

Como mecanismo de remplazamiento proponemos el expuesto por ROSENBERG y MILLS (12) basado en el ataque por soluciones ricas en CO_2 sobre dolomita preexistente a temperatura inferior a 200° C, produciendo soluciones en las que la relación Ca : Mg = 1. Con posterior calentamiento a temperatura superior a 200° C se produce el reemplazamiento de dolomita por magnesita.

BIBLIOGRAFIA

(1) J. M. GONZÁLEZ y F. ARRESE: Est. Geol. *33*, 2 (1977).
(2) J. GÓMEZ LLARENA: Not. y Com. del I. G. M. E., *26*, 3 (1952).
(3) J. GÓMEZ DE LLARENA: Bol. R. Soc. Esp. Hist Nat., *65*, 131 (1967).
(4) J. P. DESTOMBES: Bull. Soc. Geol. France, *6*, 461 (1956).
(5) P. LAMARE: Mem. Soc. Geol. France (N. S.), 12 (27), (1936).
(6) G. BROWN: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals.* Mineralogical Society. London (1961).
(7) M. AYLLON: *Análisis cuantitativo por difracción de rayos X de algunos minerales accesorios de la arcilla, según el método de Standard interno.* Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1974).
(8) M. FONTEILLES, G. GUITARD y J. HALFON: Bull. Soc. Fr. Min. Crist. *96*, 123 (1973).
(9) K. A. REDLICH: Forts. Min. Bd., *4*, *9* (1914).
(10) W. JOHANNES: N. Jb. Min. Moh, 305 (1966).
(11) H. J. GREENWOOD: Research in Geochem., *2*, 542 (1967).
(12) P. E. ROSENBERG y J. W. MILLS: Econ. Geol., 61, 582 (1966).