

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

SERIE 2.^a

TOMO XXX

Núm. 3-4



1975

INDICE DE MATERIAS

V. VAREA. — Grupos nilpotentes con respecto a un homomorfo H . H -Fitting de un grupo finito	129
J. OTAL CINCA. — Clases de objetos residualmente cerradas	137
M. SOLER DORDA. — Un tipo de funciones que engendran topología en un espacio vectorial	141
E. DOMÍNGUEZ. — Seudobordismo con modelos admitiendo collar	145
J. BELTRÁN, J. BORRÁS y J. OLTRA. — Nota sobre compuestos del Sn(IV) con el ácido fenilarsónico	151
J. BELTRÁN y J. BORRÁS. — Reacción entre el Sn(IV) en disolución acuosa y presencia del HCl	155
J. BELTRÁN, V. BERENGUER y J. BORRÁS. — Reacción entre el Sn(II) y el Sn(IV) en disolución acuosa y en presencia de HClO_4 . Determinación espectrofotométrica de la constante de estabilidad	163
R. USÓN, L. A. ORO y F. IBÁÑEZ. — Síntesis de compuestos del tipo $[1,5 - \text{C}_8\text{H}_{12}] \text{Rh} (\text{R} - \text{COO})_2$, ($\text{R} = -\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ y CF_3)	169
R. USÓN, L. A. ORO y J. A. CUCHI. — Reacciones con monóxido de carbono de complejos binucleares de 1,5-ciclooctadieno-rodio (I) conteniendo puentes halogeno, carboxilato y alcoholato	173
F. GÓMEZ BELTRÁN y R. FLORIA SUÁREZ. — Complejos de níquel (II) con 1,2 propilendiamina y aniones carboxilato. Preparación y propiedades espectroscópicas	179
F. GÓMEZ BELTRÁN y T. ALFARO LOZANO. — Comportamiento magnético y espectroscópico infrarrojo de algunos complejos de Co(II) con α -aminoácidos	195
S. MAR y M. QUINTANILLA. — Valoración del comportamiento real de objetivos fotográficos a partir de las aberraciones de Seidel en lentes delgadas y gruesas	209
J. R. DE F. MONEO y F. ABBAD. — Estudios de criterios de optimización para el cálculo automático de sistemas ópticos	219

GRUPOS NILPOTENTES CON RESPECTO A UN HOMOMORFO \mathcal{H} \mathcal{H} - FITTING DE UN GRUPO FINITO

P O R

V. VAREA

Departamento de Algebra y Fundamentos
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

We call a group G nilpotent with respect to an homomorph \mathcal{H} , if the chief factors H/K of G with $H/K \notin \mathcal{H}$, are central. The class $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ of such groups, coincides with nilpotents, π -nilpotents, supersolubles and soluble groups when \mathcal{H} is respectively $\{1\}$, π -groups, $\{l, C_p \mid p \text{ prime}\}$, or abelian groups.

We search under what conditions the class $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ is a saturated formation and find an example where $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ is different of the proceeding ones.

Under certain conditions for \mathcal{H} , we show that $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ is a Fitting class. Then we can define, for each group G the $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ -radical, a characteristic subgroup of G which is called the \mathcal{H} -Fiting of G . We compare this radical with the $F(G)$, $F_{\pi}(G)$ and soluble radical of G , and see that it is different of these other radicals.

Several properties of the \mathcal{H} -Fiting are obtained. They provide any well know results (s. 4-8, 4-13) and also any ones not included in the standard literature on group theory; for example, a characterization of the soluble radical of a group through the centralizers of the non abelian chief factor. We think they are news.

All groups are supposed finite. We denote for \mathcal{A} , \mathcal{N} , \mathcal{S} , \mathcal{S}_{π} and $F(G)$, $F_{\pi}(G)$, $S(G)$ the class of abelians, nilpotents, solubles, π -groups and the nilpotent, π -nilpotent, soluble radical, respectively.

1. La clase $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$

1.1. Definición

Siendo \mathcal{H} un homomorfo, un grupo G se dice nilpotente con respecto a \mathcal{H} si todo factor principal H/K de G que no pertenezca a \mathcal{H} es central (es decir, $H/K \leq Z(G/K)$).

La clase de todos los grupos nilpotentes con respecto a \mathcal{H} , la denotaremos por $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$.

1.2. Ejemplos

- 1) Todo grupo nilpotente es nilpotente con respecto a cualquier homomorfo.
- 2) La clase $\mathcal{N}_{(1)}$ es la clase de los grupos nilpotentes y los grupos de $\mathcal{N}_{\mathcal{S}_{\pi}}$, son precisamente los π -nilpotentes.
- 3) Si \mathcal{H} es un homomorfo verificado $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{H} \subseteq \mathcal{S}$, entonces $\mathcal{N}_{\mathcal{H}} = \mathcal{S}$. Y si $\mathcal{H} = \{l, C_p \mid p \text{ primo}\}$ $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ son los supersolubles.
- 4) Si \mathcal{H} es un homomorfo n -cerrado, todo grupo de \mathcal{H} pertenece a $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$.

1.3. Proposición

- 1) La clase \mathcal{N}_H es una formación n -cerrada, para todo homomorfo \mathcal{H} .
- 2) Si \mathcal{H} es de resolubles entonces \mathcal{N}_H también lo es. Sin embargo el recíproco no es cierto, pero sí se tiene:
- 3) Si $H \not\subseteq S$ y $\mathcal{N}_H \subseteq \mathcal{S}$, entonces $\mathcal{N}_H \cap S = \mathcal{N}_H$.

2. Comparación de \mathcal{N}_H con otras clases

2.1. Existe un homomorfo H tal que:

- i) $\mathcal{N}_H \cap \{\pi\text{-nilpotentes}\}$ está contenida estrictamente en las dos clases, para todo π .
- ii) $\mathcal{N}_H \cap \mathcal{S}$ está también contenida estrictamente en las dos.

Demostración. — Tomemos $\mathcal{H} = \{G \mid G \text{ semi-simple}\}$.

- i) Para $p \geq 5$, p primo, el grupo alternado $A_p \in \mathcal{N}_H$ por (1-2.4) pero no es p -nilpotente.

Para $p = 2, 3$ $S_3 \in \mathcal{N}_H$ pues A_3 está en \mathcal{H} , sin embargo no es p -nilpotente.

Con esto vemos que $\mathcal{N}_H \not\subseteq \{p\text{-nilpotentes}\}$ para ningún p . Además, también se tiene $\{p\text{-nilpotentes}\} \not\subseteq \mathcal{N}_H$ para ningún p , ya que para $p \neq 2, 3$ S_4 es p -nilpotente, no tiene factores principales en \mathcal{H} y como no es nilpotente $S_4 \notin \mathcal{N}_H$. Y para $p = 2$ (3), $C_4 \not\subseteq C_2$ con $q \neq 2$ ($C_4 \not\subseteq C_3$ con $q \neq 3$), es 2-nilpotente (3-nilp.) y no está en \mathcal{N}_H , por ser resoluble y no nilpotente.

Por fin deducimos (i) de todo lo anterior y observando que los grupos D_p (con p primo), son q -nilpotentes si $q \neq p$ y no son nilpotentes con respecto a \mathcal{H} .

- ii) Es fácil ver que $\mathcal{N}_H \cap \mathcal{S} = \mathcal{N}$ y cualquier grupo simple no abeliano está en \mathcal{N}_H y no es resoluble. //

2.2. Proposición

Sea \mathcal{H} un homomorfo con las siguientes condiciones:

- i) n -cerrado, ii) extensible, iii) C_p está en H siempre que $p \mid |A|$, A un grupo simple no abeliano perteneciente a \mathcal{H} .

Entonces, son equivalentes:

- 1) G es nilpotente con respecto a \mathcal{H} .
- 2) G es extensión de un \mathcal{H} -grupo por un grupo nilpotente.
- 3) G es extensión de un \mathcal{H} -grupo por un grupo en \mathcal{H}' y nilp.
- 4) Siendo $K_i(G)$ la serie central descendente de G ($i = 1, \dots, n, \dots$). Existe un entero m tal que $K_m(G)$ es un \mathcal{H} -grupo.

Demostración. (1) \Rightarrow (3). Sea G contraejemplo minimal y $1 < G_1 < G_2 < \dots < G_n = G$ una serie principal de G , sabemos por hipótesis de inducción que existe un subgrupo normal K/G_1 de G/G_1 con K/G_1 en \mathcal{H} y $G/K \in \mathcal{H}' \cap \mathcal{N}$. Ahora, si G_1 está en \mathcal{H} , por la extensibilidad de \mathcal{H} obtenemos (3).

Luego supongamos que G_1 no está en \mathcal{H} , entonces

$$G_1 < Z(G) \text{ y por tanto } G_1 \approx C_p \text{ y } G_1 \in \mathcal{H}'.$$

Si $p \mid |K/K_1|$, p dividirá al orden de algún factor principal de K/G_1 , luego $C_p \in \mathcal{H}$ contradicción.

Hemos deducido que $(|G_1|, |K/G_1|) = 1$ y aplicando el teorema de Zassenhaus tenemos que

$$\exists L < K \quad K = L G_1 \quad \text{y} \quad L \cap G_1 = 1,$$

Pero por estar G , contenido en el centro de G , L es normal en K , además es fácil ver que L es característico en K y por consiguiente L es normal en G .

Y por fin fijándonos en que K/L es factor principal de G y que no está en \mathcal{H} , deducimos que G/L es nilpotente. (2) \Rightarrow (4). Supongamos que la serie central descendente se estaciona en $K_m(G)$. Entonces, $G^n = K_m(G)$ y como por hipótesis $\exists K \triangleleft G$, $K \in \mathcal{H}$ y $G/K \in \mathcal{N}$, tenemos que $K_m(G) \triangleleft K \in \mathcal{H}$. (Sólo ha hecho falta que \mathcal{H} es n -cerrado).

Las implicaciones que nos faltan son inmediatas. //

2.3. Observaciones

1.^a Tomando en la proposición (2-2) $\mathcal{H} = \{\pi\text{-grupos}\}$ obtenemos unas caracterizaciones ya conocidas de los grupos π -nilpotentes (ver [1], prop. (2.2), pág. 789 y [3], página 428). Basta tener en cuenta que $\mathcal{H}' = \{\pi\text{-grupos}\}$.

2.^a En general, la equivalencia de las afirmaciones de (2.2) no son ciertas, o lo que es lo mismo, solamente se puede asegurar que

$$\mathcal{N}_H \supseteq \mathcal{H} \mathcal{N} \supseteq \mathcal{H} \left(\bigcap_{H \in \mathcal{H}'} \mathcal{N} \right)$$

mientras que los contenidos inversos no siempre son ciertos. En efecto: i) Tomemos $\mathcal{H} = \{G \mid G = 1, G \approx A_3 x \dots x A_3 \text{ ó } p\text{-elemental-abeliano con } p = 2, 3, 5\}$, \mathcal{H} verifica las condiciones i) y iii) de (2-2). El grupo $C_2 \wr A_3$ está en la clase \mathcal{N}_H y no pertenece a $H \mathcal{N}$. Notemos que \mathcal{H} cumple las condiciones de (3-4) y de (4-5), que luego veremos.

ii) Tomamos \mathcal{H} como el homomorfo de los grupos perfectos, $H' = \mathcal{P}$, el grupo $A_5, X S_3 \in \mathcal{H} \mathcal{H}'$ y $A_5, X S_3 \notin \mathcal{H} (\mathcal{H}' \cap \mathcal{N}) = \mathcal{H} \mathcal{N}$.

iii) Si $\mathcal{H} = \mathcal{A}$, $\mathcal{H}' = \{1\}$ y $\mathcal{A} \mathcal{N} \neq \mathcal{A}$.

3. Sobre la saturación de la formación \mathcal{N}_H

3.1. Proposición

Dado un homomorfo \mathcal{H} , todo grupo G nilpotente con respecto a \mathcal{H} es p -nilpotente, para cualquier primo p que verifique: i) C_p no pertenece a \mathcal{H} .

ii) $p \mid |P|$, siendo P simple no abeliano y $P \in \mathcal{H}$.

Demostración. — Sea $G \in \mathcal{N}_H$, H/K p -factor principal de G . Si H/K es abeliano, por i) y por ser \mathcal{H} homomorfo, no pertenece a \mathcal{H} . Ahora si H/K no es abeliano, $H/K \approx P x \dots x P$ y por ii) no está en \mathcal{H} .

En cualquier caso, H/K es central. //

3.2. Observaciones

1.^a El recíproco de (3-1) no es cierto. En efecto:

Tomemos $\mathcal{H} = \{G \mid G = 1, G \approx A_7 \text{ ó } G \text{ } p\text{-elemental abel. con } p = 2, 3, 5, 7\}$. El grupo S_5 es p -nilpotente, para todo $p \neq 2, 3, 5, 7$ luego p verifica las condiciones de (3-1) y S_5 no es nilpotente con respecto a \mathcal{H} , puesto que A_5 no está en \mathcal{H} y no es central en S_5 .

2.^a La condición (ii) impuesta a p en (3-1) no se puede suprimir totalmente, ya que considerando la clase $H = \{G \mid \text{si } H/K \text{ es factor principal, propio, de } G, \text{ se tiene } H/K \approx C_2 x \dots x C_2 \text{ ó } H/K \approx A_3 x \dots x A_3\}$ que es formación n -cerrada y extensible, todo primo $p \neq 2$ verifica la condición (i) de (3-1), sin embargo el grupo $C_2 \wr A_3$ es nilpotente con respecto a \mathcal{H} y no es ni 3, ni 5-nilpotente.

3.3. Teorema

Sea \mathcal{H} un homomorfo verificando:

- (i) Si $C_p \in \mathcal{H}$, también están en \mathcal{H} todos los p -elementales abelianos.
- (ii) Si $P \in \mathcal{H}$ y $p \mid |P|$, entonces $C_p \in \mathcal{H}$, siendo P simple.

Siendo G un grupo arbitrario y $N \trianglelefteq G$ con $\emptyset(G) \leq N$. Entonces, $N/\emptyset(G) \in \mathcal{N}_H^p$ implica $N \in \mathcal{N}_H^p$.

Demostración

Sea G contraejemplo minimal, luego $\exists N \trianglelefteq G$ con $N/\emptyset(G) \in \mathcal{N}_H^p$. Si M_1 y M_2 son normales minimales de G , contenidos en $\emptyset(G)$, tenemos que $N/M_i \trianglelefteq G/M_i$ y

$$(N/M_i)/\emptyset(G/M_i) = (N/M_i)/(\emptyset(G)/M_i) \approx N/\emptyset(G) \in \mathcal{N}_H^p \quad (i = 1, 2),$$

de la minimalidad de G deducimos que $N/M_i \in \mathcal{N}_H^p$ ($i = 1, 2$). Ahora si M_1 y M_2 son distintos, por ser \mathcal{N}_H^p formación se sigue que N está en \mathcal{N}_H^p .

Luego podemos suponer que existe un único normal minimal de G , contenido en $\emptyset(G)$ y por tanto $\emptyset(G)$ es p -grupo, para algún primo p .

1.º caso. Si $C_p \in \mathcal{H}$, entonces todos los factores principales de N por debajo de $\emptyset(G)$ pertenecen a \mathcal{H} por (i) y N sería nilpotente con respecto a \mathcal{H} .

2.º caso. Si $C_p \notin \mathcal{H}$, entonces el primo p verifica las condiciones de (3-1) y $N/\emptyset(G) \in \mathcal{N}_H^p$, luego $N/\emptyset(G)$ es p -nilpotente. Aplicando ahora [3], VI-6.3, pág. 689, obtenemos que N es p -nilpotente y por ser $\emptyset(G)$ p -grupo, $N \in \mathcal{N}_H^p$. //

3.4. Corolario

Si \mathcal{H} es un homomorfo verificando las condiciones de (3-3), entonces, \mathcal{N}_H^p es una formación saturada.

3.5. Ejemplo

Existe un homomorfo verificando las condiciones del Teorema (3-3) de manera que la formación saturada \mathcal{N}_H^p es distinta de las clases de los π -nilpotentes, para todo π , y de los grupos resolubles.

En efecto: Consideremos la clase \mathcal{H} de todos los grupos cuyos factores principales, propios, sea p -elementales abelianos, con $p = 2, 3, 5, 7$, ó de la forma $A_7 x \dots x A_7$.

1. Supongamos que existe un conjunto de primos π tal que $\mathcal{N}_H^p = \{\pi\text{-nilpotentes}\}$. Ahora bien, como S_3 está en \mathcal{N}_H^p y no es 3-nilpotente, ni 2-nilpotente, 2 y 3 no pertenecen a π . También D_5 está en \mathcal{H} y no es 5-nilpotente, luego $5 \notin \pi$. En esta situación S_5 es π -nilpotente, y como S_5 no es nilpotente con respecto a \mathcal{H} , llegamos a una contradicción.

2. El grupo A_7 está en \mathcal{N}_H^p y no es resoluble.

4. Sobre el radical de la clase \mathcal{N}_H^p

Relación con el $F(G)$, $F_\pi(G)$ y con el $S(G)$

4.1. Proposición

Sea \mathcal{H} un homomorfo y G un grupo finito cualquiera. Entonces, el subgrupo normal de G

$F^H(G) = \bigcap \{C_G(H/K) \mid H/K \text{ es f. princip. de } G \text{ y } H/K \notin \mathcal{H}\}$
es nilpotente con respecto a \mathcal{H} .

Demostración. — Para simplificar, denotaremos aquí $F^H(G)$ por T .

Sea $1 = G_0 < G_1 < \dots < G_n$ una serie principal de G , si $T_i = T \cap G_i$, $i = 1, \dots, n$, $1 = T_0 \leq T_1 \leq \dots \leq T_n = T$ es una serie invariable de T . Consideremos un factor principal de T , H/K entre T_{i+1} y T_i , como

$$T_{i+1}/T_i = T_{i+1}/T_{i+1} \cap G_i \approx (T_{i+1} G_i)/G_i \trianglelefteq G_{i+1}/G_i,$$

si $H/K \approx Ax \dots xA$, con A simple, entonces $G_{i+1}/G_i \approx Ax \dots xA$ $s \geq r$ y por consiguiente al ser \mathcal{H} homomorfo, si $H/K \notin \mathcal{H}$, tampoco G_{i+1}/G_i está en \mathcal{H} luego $T \leq C_G(G_{i+1}/G_i)$ y esto implica que $[T, G_{i+1}] \leq G_i$.

Entonces $[H, T] \leq [T_{i+1}, T] \leq [G_{i+1}, T] \leq G_i$ y como por otra parte $[H, T] \leq T$, tenemos

$$[H, T] \leq G_i \cap T = T_i \leq K \text{ es decir } H/K \leq Z(T/K) \quad \forall H/K \notin \mathcal{H}. //$$

4.2. Corolario

Dado un homomorfo \mathcal{H} cualquiera, un grupo finito G es nilpotente con respecto a \mathcal{H} sí y sólo si $F^H(G) = G$.

4.3. Definición

Dado un homomorfo \mathcal{H} y un grupo G , al subgrupo de G que hemos denotado por $F^H(G)$, en la proposición (4.1), le llamamos \mathcal{H} -Fitting de G .

EJEMPLOS:

1.º Para $H = \{1\}$, el \mathcal{H} -Fitting de un grupo G cualquiera, es precisamente el Fitting de $F^H(G) = F(G)$.

2.º Si π es un conjunto de primos, tomando $\mathcal{H} = \{\pi\text{-grupos}\}$ obtenemos que un grupo G cualquiera, $F^H(G) = F_\pi(G)$.

En particular, si $\pi = \{p\}$ tenemos $F^H(G) = F_p(G)$.

4.4. Proposición

Sea \mathcal{H} un homomorfo cerrado para productos directos de grupos simples isomorfos, G un grupo finito arbitrario y $N \trianglelefteq G$. Entonces,

Si N es nilpotente con respecto a \mathcal{H} , $N \leq F^H(G)$.

Demostración

Supongamos que H/K es un factor principal de G y que H/K no pertenece a \mathcal{H} . Veamos que $N \leq C_G(H/K)$. Podemos suponer que $K = 1$.

1.º caso. Si $N \cap H = 1$, $[N, H] = 1$ y esto significa que $N \leq C_G(H)$, como queremos.

2.º caso. Si $N \cap H \neq 1$ implica que $H \leq N$. Consideramos un subgrupo normal R , minimal de N por debajo de H , como $H \approx Ax \dots xA \notin \mathcal{H}$ entonces es $R \approx Ax \dots xA$, $s \leq r$ deducimos que R no pertenece a \mathcal{H} por consiguiente $R \leq Z(N)$. Ahora, $1 < Z(N) \cap H \leq H$, $Z(N) \cap H \trianglelefteq G$ luego por la minimalidad de H , $H \leq Z(N)$ es decir $N \leq C_G(H)$. //

4.5. Corolario

Si \mathcal{H} es un homomorfo cerrado para productos directos de grupos simples isomorfos entonces,

1.º La clase \mathcal{N}_H^{ρ} es una formación de Fitting.

2.º En cualquier grupo G , el \mathcal{H} -Fitting de G es el radical de la clase \mathcal{N}_H^{ρ} en G , luego $F^H(G)$ es un subgrupo característico de G .

Un caso particular importante resulta al aplicar (4.5) a la clase de los grupos abelianos, puesto que se obtiene la siguiente caracterización del radical resoluble de un grupo finito.

4.6. Corolario

Si G es un grupo finito cualquiera y $S(G)$ su radical resoluble, se tiene

$$S(G) = \cap \{ C_G(H/K) \mid H/K \text{ es f. princip. de } G, \text{ no abeliano} \}$$

Demostración

Basta aplicar la parte 2.ª del corolario (4.5), a la clase de los abelianos, ya que \mathcal{N}_A^{ρ} son los grupos resolubles y entonces $F^A = S(G)$. //

4.7. Comparación entre los subgrupos. $F(G)$, $F_{\pi}(G)$ y $S(G)$ de un grupo G , con el $F^H(G)$

1.º Dado un grupo G , $F(G) \leq F^H(G)$ para todo homomorfo \mathcal{H} .

$$F^H(G) \leq F_{\pi}(G), \text{ con } \pi = \{ p \mid p \mid |P|, \text{ simple en } H \}$$

y si $\mathcal{H} \cap \mathcal{A} = 1$, $F(G) = F^H(G) \cap S(G)$.

2.º Existe un homomorfo \mathcal{H} , cumpliendo la condición de (4.5), y un grupo G en el que el subgrupo característico $F^H(G)$ es distinto de los subgrupos característicos, $F(G)$, $S(G)$ y $F_{\pi}(G)$ para todo π .

$(A_5 \int_r C_2)$, $s = |A_5|$ y al no estar G en \mathcal{N}_H^{ρ} , deducimos de (4.4) que $M = (A_5 \int_r C_2) \times \dots \times \int_r A_5$. Como $A_5 \int_r C_2$ es nilpotente con respecto a \mathcal{H} , también lo es el subgrupo de G , $M = (A_5 \int_r C_2) \times \dots \times (A_5 \int_r C_2)$, $s = |A_5|$ y al no estar G en \mathcal{N}_H^{ρ} , deducimos de (4.4) que $F^H(G) = M$. Por tanto $F^H(G)$ es distinto del $F(G)$ y del $S(G)$.

Además, M nunca puede ser un π -Fitting de G para ningún π , porque si M es π -nilpotente para algún π , M necesariamente tiene que ser un π' -grupo y entonces $(A_5 \int_r C_2) \int_r A_5$ es también π' -grupo, luego G es π -nilpotente. Por consiguiente:

$$\begin{aligned} O_{\pi'}(G) \neq F^H(G) \neq O_{\pi}(G) \quad \forall \pi; \quad F^H(G) \neq G^H \\ F^H(G) \neq F_{\pi}(G) \quad \forall \pi \quad \text{y} \quad F(G) \neq F^H(G) \neq S(G). \end{aligned}$$

4.8. Teorema

Sea \mathcal{H} un homomorfo verificando las condiciones:

- (i) Si $C_p \in \mathcal{H}$, están en \mathcal{H} todos los grupos p -elementales abelianos.
- (ii) Si un grupo simple no abeliano P está en \mathcal{H} y $p \mid |P|$.

Entonces $C_p \in \mathcal{H}$.

Para un grupo arbitrario G finito, se tiene:

$$F^H(G/\emptyset(G)) = F^H(G)/\emptyset(G).$$

Demostración

Es fácil ver que $F^H(G/\emptyset(G)) = N/\emptyset(G)$, siendo $N = \bigcap \{C_G(H/K) \mid H/K \text{ es f. princip. de } G, H/K \notin \mathcal{H} \text{ y } \emptyset(G) \leq K\}$. Además por (4-1), $N/\emptyset(G)$ es nilpotente con respecto a \mathcal{H} , luego aplicando el teorema (3-3), deducimos que N también pertenece a \mathcal{S}_H^p .

Por otra parte, consideremos un factor principal H/K de G no perteneciente a \mathcal{H} . Debe ocurrir uno al menos, de los dos casos siguientes:

1.º caso. H/K es G -isomorfo a un factor principal R/S de G con $\emptyset(G) \leq S$, entonces $N \leq C_G(H/K)$.

2.º caso. H/K es G -isomorfo a un factor principal U/V de G con $U \leq \emptyset(G)$, entonces U/V es p -elemental abeliano y por la condición (i), $C_p \notin \mathcal{H}$. Sea ahora T/V factor principal de N con $V < T \leq U$, por ser \mathcal{H} homomorfo T/V no está en \mathcal{H} y como hemos visto antes que N es nilpotente con respecto a H , $T/V \leq Z(N/V)$ y por tanto $1 < Z(N/V) \cap \bigcap (U/V)$ de aquí se deduce

$U/V \leq Z(N/V)$ equivalentemente $[U N] \leq V$, es decir $N \leq C_G(U/V) = C_G(H/K)$.

En cualquier caso, hemos demostrado que $N \leq F^H(G)$. El otro contenido es inmediato. //

4.9. Definición

Dado un homomorfo \mathcal{H} , un grupo G diremos que es resoluble con respecto a \mathcal{H} si todo factor principal de G que no pertenezca a \mathcal{H} , es resoluble.

La clase de todos los grupos resolubles con respecto a H , la denotaremos por \mathcal{S}_H .

4.10. Ejemplos

- 1) Todo grupo resoluble es resoluble con respecto a cualquier homomorfo.
- 2) La clase $\mathcal{S}_{(1)}$ es la clase de los grupos resolubles.
- 3) Dado un conjunto de primos π , los grupos de $\mathcal{S}_{(\pi\text{-grupos})}$ son precisamente los grupos π -resolubles.
- 4) Todo grupo nilpotente con respecto a un homomorfo \mathcal{H} es resoluble con respecto al mismo \mathcal{H} .

4.11. Proposición

La clase \mathcal{S}_H es una formación n -cerrada y saturada, para cualquier homomorfo H .

En [4] se prueba que existe un homomorfo H , de manera que \mathcal{S}_H es una clase de Fitting distinta de la clase de los grupos π -resolubles $\forall \pi$.

La proposición siguiente generaliza una propiedad esencial del grupo de Fitting de un grupo resoluble y del π -Fitting de un grupo π -resoluble.

4.12. Proposición

1.º Sea \mathcal{H} un homomorfo y G un grupo arbitrario. Si N es normal-minimal de G , N abeliano y no perteneciente a \mathcal{H} , entonces $N \leq Z(F^H(G))$.

2.º Sea ahora \mathcal{H} un homomorfo verificando:

- i) \mathcal{H} n -cerrado y extensible.
 - ii) Si un grupo A simple pertenece a \mathcal{H} y $p \mid |A|$, también C_p está en \mathcal{H} .
- Entonces, $F(G/G_H) = F^H(G)/G_H$ siendo G arbitrario.

3.º Sea \mathcal{H} un homomorfo cumpliendo las mismas condiciones indicadas en (2.º).

Dado un grupo G , sea C/G_H el centralizador en G/G_H de $F^H(G)/G_H$.

Entonces $G/F^H(G)$ no posee subgrupos normales, distintos del neutro, resolubles con respecto a \mathcal{H} contenidos en $(CF^H(G))/F^H(G)$.

En particular: Si G es resoluble con respecto a \mathcal{H} , entonces $C \leq F^H(G)$.

Demostración

1. Por ser N normal-minimal y no estar en \mathcal{H} ,

$$F^H(G) \leq C_G(N) \quad \text{y entonces} \quad [N, F^H(G)] \leq [N, C_G(N)] = 1.$$

Pero además N es abeliano, por consiguiente $N \leq Z(F^H(G))$.

2. En este caso \mathcal{H} cumple las condiciones de la proposición (2-2) y como $F^H(G)$ es nilpotente con respecto a $\bigcap_r F^H(G)/(G_H)$ en nilpotente luego $F^H(G)/G_H \leq F(G/G_H)$.

Además si $F(G/G_H) = N/G_H$, $N \in \mathcal{H}$ \mathcal{N} y por (2-3. 2) $N \in \mathcal{N}_H$ y por fin aplicando (4.4), tenemos que $N \leq F^H(G)$.

3. Una vez demostrado (2), podemos aplicar [3], satz 4.2, pág. 277, al grupo G/G_H y deducir que sus normales resolubles contenidos en $CF^H(G)/F^H(G)$, se reducen al elemento neutro. (También se puede demostrar directamente).

Supongamos ahora que existe un normal-minimal $K/F^H(G)$, de $G/F^H(G)$ por debajo de $CF^H(G)/F^H(G)$, en \mathcal{H} . Entonces como $K = (K \cap C)F^H(G)$, $(K \cap C)/(C \cap F^H(G)) \approx K/F^H(G) \in \mathcal{H}$ además tenemos que $[C, F^H(G)] \leq G_H$. Así se ve fácilmente que $K \cap C$ es nilpotente con respecto a \mathcal{H} , y se sigue de (4.4) que $K \cap C = C \cap F^H(G)$ y en consecuencia $K = F^H(G)$. //

4.13. Observaciones

1.^a Tomando $\mathcal{H} = \{1\}$ y $\mathcal{H} = \{\pi\text{-grupos}\}$ en la proposición anterior (4-12), obtenemos resultados ya conocidos para el $F(G)$ y el $F_\pi(G)$ de un grupo, respectivamente.

(Ver [3], satz 4.2, pág. 277 y [1], props. 2.4, 2.5, pág. 790). Basta tener en cuenta (4-3) y (4-10).

2.^a Si hacemos $\mathcal{H} = \mathcal{S}$, entonces $\mathcal{N}_s = S$, $F^s(G) = G_s = S(G)$ en un grupo G . Ahora en (4-12), obtenemos resultados inmediatos para el radical resoluble de un grupo.

3.^a Hacemos constar que la clase $\mathcal{H} = \{G \mid \text{los f. princip. de } G \text{ son del tipo } A_7, x \dots x A_7 \text{ ó } p\text{-elementales abelianos con } p = 2, 3, 5, 7 \text{ ó triviales}\}$ es una formación n -cerrada y extensible, por lo tanto verifica todas las condiciones de (4-12) y que en el grupo $G = A_7 \bigcap_r A_3$ tenemos: $F^H(G) \neq F_\pi(G)$ para todo π .

$$S(G) \neq F^H(G) \neq F(G).$$

Además, $F^H(G) = G_H$ pero sin embargo $G_H \neq O_\pi(G) \forall \pi$. (La demostración de esto es análoga a la de (4.7.2)).

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. ENGUEHARD: C. R. Acad. Sci. París, 268-Serie A, 789-791 (1969).
- [2] W. GASCHÜTZ: Math. Z. 80, 300-305 (1963).
- [3] B. HUPPERT: *Endliche Gruppen*. Springer-Verlag, Berlín (1967).
- [4] S. GONZÁLEZ-V. VAREA: (En preparación).

CLASES DE OBJETOS RESIDUALMENTE CERRADAS

P O R

J. OTAL CINCA

Departamento de Algebra y Fundamentos
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

In this note we define, in a certain category \mathcal{C} , subdirect products and classes of objects residually closed. We obtain: «A class of objects χ is residually closed if and only if subdirect products of χ -objects are χ -objects.

Introducción

Todas las nociones previas pueden encontrarse en [1]. Sólo se han introducido unos cambios mínimos; así la composición de dos morfismos α y β se denota por $\beta \alpha$ y se llama epi conormal, producto directo, a lo que en [1] se denomina epimorfismo normal, unión directa, respectivamente. En ocasiones, el objeto cociente de un ideal B de un objeto A se escribe A/B .

Con el fin de evitar problemas de tipo lógico se supone que la categoría \mathcal{C} considerada es local y colocalmente pequeña. Además posee objeto cero, productos directos, intersecciones arbitrarias y satisface las dos condiciones siguientes:

A) Todo epi conormal posee núcleo.

B) Todo morfismo α se descompone como producto de un epi conormal ε por un mono $\mu: \alpha = \mu \varepsilon$.

Es inmediato que la descomposición dada en (B) es única salvo isomorfismos. Otras consecuencias que se deducen son:

— La intersección de ideales, es un ideal. La intersección de un ideal con un subobjeto es un ideal en el subobjeto.

— Todo ideal posee conúcleo.

— La composición de epi conormales es epi conormal. Además, si $\beta \alpha$ es epi conormal, lo es β .

Ejemplos de tales categorías son, principalmente, los Ω -grupos. También distintos tipos de álgebras.

1. Productos subdirectos

(1.1.) *Definición.* — Sea $(A_i)_{i \in I}$ una familia de objetos de \mathcal{C} . Un *producto subdirecto* de ella es un objeto A junto con una familia de epi conormales $\{q_i: A \rightarrow A_i\}_{i \in I}$ tales que:

$$q_i \alpha = q_i \beta \quad \text{para todo } i \in I \Rightarrow \alpha = \beta$$

(1.2.) *Consecuencia.* — Si A es producto subdirecto de la familia $(A_i)_{i \in I}$, es subobjeto de su producto directo (P, p_i) .

Dem.: Si $\mu: A \rightarrow P$ es el único morfismo tal que $p_i \mu = q_i \forall i$ se sigue que μ es mono. //

Conviene notar que no todo subobjeto de P es un producto subdirecto, por ejemplo el subobjeto nulo. La siguiente proposición proporciona un criterio para decidir este punto:

(1.3) *Proposición.* — Sea $(A_i)_{i \in I}$ una familia de objetos de \mathcal{C} y sea (P, p_i) su producto directo. Para un objeto A son equivalentes las siguientes afirmaciones:

(1) A es producto subdirecto de tal familia.

(2) Existe $\mu: A \rightarrow P$ mono, tal que $p_i \mu$ es epi conormal para todo $i \in I$.

Dem.: Que (1) \Rightarrow (2) se ha visto en (1.2). Recíprocamente si cada $p_i \mu$ es epi conormal, llamado $q_i = p_i \mu$ se verifica sin dificultad la condición de (1.1). //

(1.4) *Corolario.* — Si $(A, \mu) \leq (B, \sigma) \leq P$ y A es producto subdirecto, también lo es B .

Dem.: Sea $\mu = \sigma \tau$. Entonces $p_i \mu = (p_i \sigma) \tau$ de donde $p_i \sigma$ es epi conormal para todo $i \in I$. //

(1.5) *Corolario.* — La propiedad de ser producto subdirecto es transitiva. Es decir si A es producto subdirecto de $(A_i)_{i \in I}$ y cada A_i es producto subdirecto de $(A_{ij})_{j \in J_i}$, entonces A es producto subdirecto de $(A_{ij})_{\substack{j \in J_i \\ i \in I}}$.

Dem.: Sean $\{q_i: A \rightarrow A_i\}_{i \in I}$ y $\{q_{ij}: A_i \rightarrow A_{ij}\}_{j \in J_i}$ las familias de morfismos que hacen de A y de A_i productos subdirectos. Para cada $i \in I, j \in J_i$ el morfismo:

$$q_{ij} q_i: A \longrightarrow A_{ij}$$

es epi conormal. Si suponemos $q_{ij} q_i \alpha = q_{ij} q_i \beta$ para todo i, j entonces $q_i \alpha = q_i \beta$ para todo i , luego $\alpha = \beta$. //

A continuación se da el procedimiento más interesante de construcción de productos subdirectos.

(1.6) *Proposición.* — Sea $(K_i, \nu_i), i \in I$, una familia de ideales de un objeto A . Sea (K, ν) su intersección $(\theta, A/K) = \text{Coker } \nu$ y $(\theta_i, A/K_i) = \text{Coker } \nu_i$. Entonces A/K es producto subdirecto de la familia $(A/K_i)_{i \in I}$.

Dem.: Sea (P, p_i) el producto directo de tal familia. Sea ε el único morfismo de A en P tal que $p_i \varepsilon = \theta_i$ para todo i . Es fácil ver que $(K, \nu) = \text{Ker } \varepsilon$, por ser ν la intersección de los ν_i . Si $\varepsilon = \mu' \varepsilon'$ es la descomposición de ε según (B) , entonces $(K, \nu) = \text{Ker } \varepsilon'$ luego θ y ε' definen cocientes de A que son equivalentes. Se deduce entonces la existencia de un monomorfismo $\sigma: A/K \rightarrow P$ tal que $\varepsilon = \sigma \theta$.

Por tanto $p_i \varepsilon = \theta_i = (p_i \sigma) \theta$. Así $p_i \sigma$ es epi conormal y usando (1.3) sale la tesis. //

2. Clases residualmente cerradas

Entendemos que una clase de objetos de la categoría \mathcal{C} es una subcategoría plena de \mathcal{C} , χ , que contiene al objeto cero y con un objeto todos sus equivalentes. Un miembro de una clase χ se denomina χ -objeto.

(2.1) *Proposición.* — Sea χ una clase de objetos. Para un objeto A son equivalentes las siguientes afirmaciones:

(1) La intersección de todos los ideales de A que dan cociente χ -objeto, es cero.

(2) A es producto subdirecto de χ -objetos.

Dem.: Sea $(K_i, \nu_i), i \in I$, la totalidad de los ideales de A que dan cociente χ -objeto.

Si (K, ν) es la intersección de tales ideales, por (1.6) A/K es producto subdirecto de la familia de χ -objetos $(A/K_i)_{i \in I}$. Si suponemos (1) es $(K, \nu) = (O, o)$ luego en este caso A es producto subdirecto de χ -objetos. Sea ahora $(A_i)_{i \in I}$ una familia de χ -objetos de la cual A es producto subdirecto. Si (P, p_i) es el producto directo de tal familia, entonces existe $\mu: A \rightarrow P$ tal que $p_i \mu$ es epi conormal para todo i . Sea $(K_i, \nu_i) = \text{Ker } p_i^*$. Al construir la intersección de μ con cada ν_i aparece una familia de ideales de $A: (N_i, \mu_i)$, $i \in I$, tal que $(p_i \mu, A_i) = \text{Coker } \mu_i$. Sea $(N, \sigma) = \bigcap_{i \in I} (N_i, \mu_i)$. Entonces $(N, \mu \sigma) = \bigcap_{i \in I} (N_i, \mu \mu_i)$. Para cada i se tiene que $\mu \mu_i \leq \nu_i$. Luego $(N, \mu \sigma) \leq \bigcap_{i \in I} (K_i, \nu_i)$. Como esta última intersección vale cero deducimos que $\sigma = 0$. Con mayor razón la totalidad de los ideales de A que dan cociente χ -objeto posee intersección nula. //

(2.2) *Definición.* — Sea χ una clase de objetos. Un objeto A se llama χ -residual si satisface una de las dos condiciones de (2.1).

Claramente todo χ -objeto es χ -residual. El objetivo es ahora caracterizar las clases para las que las dos nociones coinciden.

(2.3) *Definición.* — Una clase de objetos χ se llama *residualmente cerrada* (o *R-cerrada*) si dada una familia de ideales de un objeto con la condición de dar cociente χ -objeto, se cumple que la intersección de tal familia da cociente χ -objeto.

(2.4) *Teorema.* — Una clase de objetos χ es residualmente cerrada sí y sólo si los objetos χ -residuales son, precisamente, los χ -objetos.

Dem.: Sea (K_i, ν_i) , $i \in I$, la totalidad de los ideales de un objeto A que dan cociente χ -objeto. Si χ es R-cerrada entonces $(A / \bigcap_{i \in I} K_i)$ es χ -objeto y si A es χ -residual se tiene que $\bigcap_{i \in I} K_i = 0$. Por consiguiente A es χ -objeto.

Recíprocamente, sea (N_i, μ_i) , $i \in I$, una familia de ideales de un objeto A que dan cociente χ -objeto. Si $N = \bigcap_{i \in I} N_i$ según (1.6) A/N es χ -residual, luego por hipótesis χ -objeto. Por lo tanto χ es residualmente cerrada. //

Dada una clase χ y un objeto A denotamos por A^χ al objeto intersección de todos los ideales de A que dan cociente χ -objeto. Con esta nomenclatura los resultados (2.1) y (2.4) pueden expresarse del siguiente modo:

(2.5) *Corolario.* — Un objeto A es χ -residual sí y sólo si sucede que $A^\chi = 0$. Una clase de objetos χ es residualmente cerrada sí y sólo si para todo objeto A el cociente A/A^χ es χ -objeto. //

El teorema (2.4) y las propiedades de los productos subdirectos sugieren la construcción de una nueva clase asociada a una clase dada χ . Llamaremos $R\chi$ a la clase de los objetos que son producto subdirecto de χ -objetos. Claramente se tienen que $\chi \subseteq R\chi$ y por (2.4) la igualdad es válida si y sólo si χ es R-cerrada.

En general la clase $R\chi$ viene caracterizada del siguiente modo:

(2.6) *Proposición.* — $R\chi$ es la menor clase residualmente cerrada que contiene a χ .

Dem.: Que $R\chi$ es R-cerrada es una consecuencia inmediata de (2.4) y de (1.5). Por otra parte si $\chi \subseteq \chi_1$ entonces es fácil ver que $R\chi \subseteq R\chi_1$, luego si χ_1 es R-cerrada $R\chi \subseteq \chi_1$. //

* Al verificarse (B) cada p_i es epi conormal (ver [1] 14.2) por lo tanto posee núcleo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] KUROSH-LIVSHITS-SHULGEIFER. Russ. Math. Surveys 15, 6 (1960), 1-46.

UN TIPO DE FUNCIONES QUE ENGENDRAN TOPOLOGIA EN UN ESPACIO VECTORIAL

P O R

M. SOLER DORDA

Departamento «Teoría de Funciones». Facultad de Ciencias. Zaragoza

Abstract

Let a vector space E over a valued field K and a multiplicative subgroup S of K . We give in this paper the conditions that must verify a mapping of E into R , absolutely homogeneous for the elements of S , in order to induce a compatible topology with the algebraic structure of E .

Sea E un espacio vectorial sobre un cuerpo valorado K . Se dice que una aplicación

$$p: E \longrightarrow R_+$$

es absolutamente homogénea si

$$p(ax) = |a| p(x) \quad \forall a \in K \quad \forall x \in E$$

Sabemos que una familia $\{p_i\}$ de funciones absolutamente homogéneas definidas sobre E engendran una topología compatible con la estructura algebraica de E si y sólo si para cada p existe una subfamilia finita $I_0 \subseteq I$ y un número real positivo α tales que

$$p(x+y) \leq \alpha \max_{i \in I_0} \{p_i(x) + p_i(y)\} \quad \forall x, y \in E$$

(véase [1]). Naturalmente, si la familia se reduce a una sola aplicación, ésta engendra topología compatible si y sólo si es una cuasiseminorma.

Vamos a estudiar aquí las condiciones que tiene que verificar una aplicación que sea homogénea en valor absoluto para los elementos de un subgrupo multiplicativo S de K^* , para engendrar una topología compatible con la estructura de E .

En lo que sigue, supondremos que S es no trivial.

1. DEFINICIÓN: Llamaremos aplicación S -homogénea a una aplicación

$$p: E \longrightarrow R$$

que verifica:

- i) $p(0) = 0 \wedge p(x) \geq 0 \quad \forall x \in E$.
- ii) $p(ax) = |a| p(x) \quad \forall a \in S \wedge \forall x \in E$.

2. DEFINICIÓN: Sea p una aplicación S -homogénea. Diremos que p engendra una topología en E si la familia

$$\mathcal{V} = \{V_{p, \varepsilon} \mid \varepsilon > 0\}, \quad V_{p, \varepsilon} = \{x \in E \mid p(x) < \varepsilon\}$$

es base de entornos de una topología compatible con la estructura algebraica de E . Diremos que esta topología es la engendrada por p .

Como uno de los conjuntos de \mathcal{Q} es precisamente

$$V_p = \{x \in E \mid p(x) < 1\}$$

vamos a empezar caracterizando el hecho de que V_p sea absorbente.

Representaremos por $A_x = \{|a| \mid a \in K \wedge p(ax) \geq 1\}$. Como este conjunto está acotado inferiormente por 0, tendrá ínfimo en \bar{R} . Sea $\beta_x = \inf A_x$.

3. PROPOSICIÓN: V_p es absorbente sí y sólo si $\beta_x = \inf A_x \neq 0, \forall x \in E$.

Demostración: Supongamos que V_p es absorbente, y sea $y \in E$. Entonces existe $\alpha_y > 0$ tal que si $|a| \leq \alpha_y$, entonces $ay \in V_p$. Por tanto $p(ay) < 1$.

Si $A_y = \emptyset$ no hay problema. Supongamos que $A_y \neq \emptyset$. Entonces existe $b \in K$ tal que $p(by) \geq 1$. Por tanto cualquiera que sea b cumpliendo lo anterior, $|b| > \alpha_y$ y por tanto $\beta_y = \inf A_y \geq \alpha_y > 0$.

Supongamos ahora que $\inf A_y = \beta_y \neq 0, \forall y \in E$. Sea $x \in E$. Si $p(ax) = 0, \forall a \in K$, resulta trivial que V_p absorbe a $\{x\}$. Consideremos, pues, el caso de que existe $a \in K$ tal que $p(ax) \neq 0$. Entonces $\exists b \in S$ tal que $p(ax) \geq |b|$. Así $p(ab^{-1}x) \geq 1$ y por tanto $|ab^{-1}| \in A_x$, con lo cual $A_x \neq \emptyset$. Sea $\beta_x = \inf A_x$ y $c \in K$ tal que $|c| \leq \beta_x$.

Como $|c| \leq \beta_x$ tiene que verificarse que $p(cx) < 1$ y por tanto V_p es absorbente. $\#$

En lo sucesivo, representaremos por [S, H.1] la condición

$$[S, H.1] \quad \beta_y \neq 0 \quad \forall y \in E.$$

4. PROPOSICIÓN: Sea $y \in K^*x$ ($K^* = K \setminus \{0\}$). Se verifica:

i) $A_x = \emptyset$ sí y sólo si $A_y = \emptyset$.

ii) Si $A_x \neq \emptyset$ y se verifica que $y = \alpha x$, entonces $A_x = |\alpha| A_y$. Por tanto $\beta_x = |\alpha| \beta_y$.

Demostración: i) $A_x = \emptyset$ es equivalente a $p(ax) = 0 \forall a \in K$, lo cual es equivalente a que $p(by) = 0, \forall b \in K$, o lo que es lo mismo, $A_y = \emptyset$.

ii) Supongamos que $A_x \neq \emptyset$ e $y = \alpha x, \alpha \in K^*$. Sea $r \in A_x$. Entonces existe $a \in K$ tal que $|a| = r \wedge p(ax) \geq 1$. Entonces $p(\alpha^{-1}ay) \geq 1$ y por tanto $|a\alpha^{-1}| \in A_y$, esto es, $|a| \in |\alpha| A_y$. Así $r \in |\alpha| A_y$ y entonces $A_x \subseteq |\alpha| A_y$.

De forma similar se ve el otro contenido. Así $A_x = |\alpha| A_y$. $\#$

Si p verifica SH.1, podemos definir una aplicación que nos va a ser muy útil, ya que será absolutamente homogénea:

5. DEFINICIÓN: Si p verifica SH.1 definimos

$$q: E \longrightarrow R$$

así:

$$\begin{aligned} q(x) &= 0 & \text{si} & \quad \text{si} & A_x = \emptyset \\ q(x) &= \beta_x^{-1} & \text{si} & \quad \text{si} & A_x \neq \emptyset \end{aligned}$$

6. PROPOSICIÓN: La aplicación q que acabamos de definir es absolutamente homogénea.

Demostración: Sea $a \in K$. Si $a = 0$

$$q(ax) = q(0) = 0 = |a| q(x)$$

Supongamos que $a \in K^*$. Si $A_x = \emptyset$, entonces $A_{ax} = \emptyset$ y por tanto

$$q(ax) = 0 = |a| q(x)$$

Si $A_x \neq \emptyset$, tenemos que $|a| A_{ax} = A_x$ y así $|\alpha| \beta_{ax} = \beta_x$. Entonces.

$$q(ax) = \beta_{ax}^{-1} = |a| \beta_x^{-1} = |a| q(x) \quad \#$$

7. PROPOSICIÓN: q engendra una topología compatible en E si y sólo si existe $M > 0$ tal que

$$\beta_{x+y}^{-1} \leq M [\beta_x^{-1} + \beta_y^{-1}] \quad \forall x, y \in E$$

Demostración: Es evidente, notando que q es una cuasiseminorma si y sólo si se verifica esa condición. $\#\#$

Representaremos por [SH.2] la condición

$$[\text{SH.2}] \exists M > 0 \text{ tal que } \beta_{x+y}^{-1} \leq M [\beta_x^{-1} + \beta_y^{-1}] \quad \forall x, y \in E$$

Sea $U_q = \{x \in E \mid q(x) < 1\}$. Podemos demostrar el siguiente contenido:

8. PROPOSICIÓN: $U_q \subseteq V_p$.

Demostración: Sea $x \in U_q$. Si $q(x) = 0$, $A_x = \emptyset$ y así $p(x) = 0$. Si $q(x) \neq 0$, entonces $q(x) = \beta_x^{-1} < 1$. En el caso de que $p(x) = 0$, $x \in V_p$. Si $p(x) \neq 0$, supongamos que $p(x) \geq 1$. Como $p(ex) = p(x) \geq 1$ resulta que $|e| \geq \beta_x > 1$. Por tanto $p(x) < 1$ y así $x \in V_p$. $\#\#$

Para demostrar un contenido en el otro sentido tenemos que imponer una nueva condición:

$$[\text{SH.3}] \quad \inf \{\beta_x \mid x \in V_p\} > 0$$

9. PROPOSICIÓN: Sea $0 < s < \inf \{\beta_x \mid x \in V_p\}$. Entonces $V_p \subseteq a U_q$ para todo $a \in K$ tal que $|a| > s^{-1}$.

Demostración: Sea $x \in V_p$. Si $A_x = \emptyset$, entonces $q(x) = 0$, luego $x \in U_q$. Si $A_x \neq \emptyset$, entonces $\beta_x > s$ y por tanto

$$q(x) = \beta_x^{-1} < s^{-1} \leq |a|$$

Así $x \in \{x \mid q(x) < |a|\} = a \{x \mid q(x) < 1\} = a U_q$. $\#\#$

Las condiciones que hemos ido imponiendo no son todas independientes. Así se verifica que:

10. PROPOSICIÓN: SH.3 \Rightarrow SH.1.

Demostración: Sea $x \in E^*$. Existe $b \in S \ni p(x) < |b|$ y por tanto $p(b^{-1}x) < 1$. Así $b^{-1}x \in V_p$ y por tanto $\beta_{b^{-1}x} > 0$. Así $\beta_x > 0$. $\#\#$

Ahora ya estamos en condiciones de demostrar el resultado que buscábamos.

11. PROPOSICIÓN: Sea p una aplicación S -homogénea definida sobre un espacio E . La aplicación p engendra una topología compatible con la estructura algebraica y localmente acotada si y sólo si verifica SH.2 y SH.3.

Demostración: Supongamos que se verifican SH.2 y SH.3. Por verificarse SH.3, se cumple SH.1, y podemos definir, como en 5, una aplicación q absolutamente homogénea. Por verificarse SH.2, q es una cuasiseminorma, por lo cual engendra una topología localmente acotada. Basta aplicar 8. y 9. para ver que p engendra la misma topología que q . Por tanto p engendra una topología localmente acotada.

Recíprocamente, supongamos que no se verifica SH.3. Entonces $\inf \{\beta_x \mid x \in V_p\} = 0$. Así, para todo $\varepsilon > 0$, existe $x \in V_p$ tal que $\beta_x < \varepsilon$. Por tanto, existe $a \in K$ tal que $p(ax) \geq 1$ y $|a| \leq \varepsilon$. Como el espacio es localmente acotado, se ve fácilmente que V_p es acotado. Por tanto, dado $b \in S$, $|b| < 1$, bV_p absorberá a V_p y así, existe $\alpha > 0$ tal que $|c| \leq \alpha$ implica $cV_p \subseteq bV_p$. Tomemos $\varepsilon = \alpha$. Tenemos que $|a| \leq \varepsilon \wedge p(ax) \geq 1$, pero como $|a| \leq \varepsilon = \alpha$, entonces $aV_p \subseteq bV_p$, esto es $ax \in bV_p$, luego $p(ax) < |b| < 1$, en contra de que $p(ax) \geq 1$. Así resulta que $\inf \{\beta_x \mid x \in V_p\} > 0$.

Por verificarse SH.3, podemos definir una aplicación q como hicimos en 5., que es

absolutamente homogénea, y que engendra la topología de p . Entonces q tiene que ser una cuasiseminorma, y por tanto, existe $M > 0$ tal que

$$q(x + y) \leq M [q(x) + q(y)] \quad \forall x, y \in E$$

Por tanto p verifica SH.2. $\#$

BIBLIOGRAFIA

- [1] CUARTERO, B.: *Una caracterización de las topologías compatibles en un espacio vectorial sobre un cuerpo valorado mediante familias de funciones homogéneas en valor absoluto*. Segundas Jornadas Matemáticas Hispano-Lusitanas. Madrid, 1973.
- [2] MONNA, A. F.: *Analyse non-archimédienne*. Springer-Verlag, 1970.
- [3] SOLER, M.: *Topologías engendradas en un espacio vectorial por familias de funciones homogénea respecto de un subgrupo de R* . Tesis Doctoral. Zaragoza, 1974.

SEUDOBORDISMO CON MODELOS ADMITIENDO COLLAR

P O R

E. DOMÍNGUEZ

Facultad de Ciencias. Universidad de Valencia (España)

Abstract

In [1] I was an ordinary geometric homology theory which is a singular bordism of singular pseudomanifolds. In this paper it is show that this theory is the same as the bordism of singular pseudomanifolds which bords are collared.

Una n -seudovariedad cerrada es un poliedro euclídeo que admite una triangulación finita K de forma que todo símplice principal de K es de dimensión n y cada símplice de dimensión $n-1$ es cara de dos n -símplices exactamente. Una n -seudovariedad con borde es un poliedro euclídeo P que admite una triangulación finita K de forma que todo símplice principal de K es de dimensión n , todo símplice de dimensión $n-1$ es cara de dos n -símplices como máximo y el conjunto de los que son cara de un n -símplice exactamente constituyen una seudovariedad cerrada de dimensión $n-1$ (se le llama el borde de P , ∂P). Diremos que dichas seudovariedades están orientadas si cada n -símplice tiene una orientación de forma que si dos de ellos tienen una $(n-1)$ -cara común, las orientaciones que inducen sobre ellas son opuestas. Si P es una seudovariedad orientada, por $-P$ representaremos a dicha seudovariedad con la orientación opuesta. Una n -seudovariedad singular sobre un par de espacios topológicos (X, Y) es un par (P, f) , siendo P una n -seudovariedad orientada con borde ∂P y $f: (P, \partial P) \rightarrow (X, Y)$ una función continua. Dos n -seudovariedades singulares (P_1, f_1) y (P_2, f_2) sobre (X, Y) son seudobordantes si existe un par (Q, F) siendo Q una $(n+1)$ -seudovariedad orientada con borde $Q_0 \cup P_1 \cup -P_2$ de tal forma que $P_1 \cap P_2 = \emptyset$ y $F: (Q, Q_0) \rightarrow (X, Y)$ es una función continua cumpliendo que $F|_{P_i} = f_i$ para $i = 1$ y 2 . Las clases de n -seudovareidades singulares sobre (X, Y) , bajo la relación de seudobordismo, con la reunión disjunta forman un grupo conmutativo, $S\Omega_n(X, Y)$, llamado el n -grupo de seudobordismo singular orientado. Si prescindimos de las orientaciones obtenemos el n -grupo de seudobordismo singular no orientado $S\eta_n(X, Y)$. En [1] se demuestra que, dichos grupos, constituyen teorías de homología singular con coeficientes en Z y Z_2 respectivamente.

Si (P, Q) es un par de poliedros euclídeos, un collar de Q en P es una pI -inmersión $c: Q \times I \rightarrow P$ de forma que su imagen es un entorno topológico de Q en P y $c(x, 0) = x$ para todo $x \in Q$ (para los detalles ver [2]). Es fácil observar que el borde de una seudovariedad no tiene por qué admitir collar; por ejemplo, el cono sobre dos símplices disjuntos de la misma dimensión. Por otra parte, la exigencia de existencia de collar para el borde de una seudovariedad no cambia el tipo de singularidad; por ejemplo, el cono sobre el borde de dos símplices disjuntos de la misma dimensión. Así pues, la clase de las n -seudovariedades con borde admitiendo collar contiene estrictamente a las n -seudovariedad en el sentido clásico; es decir, aquellas que además cumplen que para todo par

de $(n-1)$ -símplices A y A' existe una cadena de n -símplices $\{B_1, \dots, B_r\}$ de forma que: 1) B_i y B_{i+1} tienen una $(n-1)$ -cara común para todo $i \in \{1, \dots, r-1\}$, 2) A es cara de B_1 y A' es cara de B_r .

El objeto de este trabajo consiste en demostrar que los grupos de pseudobordismo se pueden definir tomando como modelos geométricos, pseudovariedades con borde admitiendo collar, para lo cual bastará realizarlo solamente en el caso orientado. Por comodidad prescindiremos de las palabras singular y orientada.

1. *Nota.* — En [3] se demuestra que toda célula poliedral C admite una triangulación sin introducir nuevos vértices. Para ello se ordenan los vértices de dicha célula; cada cara de C se considera como un cono $A = xB$, donde x es el primer vértice de A y B la reunión de las caras de A que no contienen a x . Entonces el resultado se deduce por inducción sobre la dimensión creciente de las caras de C .

2. *Lema.* — Dados dos símplices orientados A y B , sobre $|A| \times |B|$ existe una orientación canónica, llamada orientación producto, inducida por las orientaciones de A y B .

Demostración. — Dados $A = (a_0, \dots, a_m)$ y $B = (b_0, \dots, b_{n+1})$, representantes de las orientación de dichos símplices, vamos a determinar una triangulación $R(A, B)$ de la célula $|A| \times |B|$ sin introducir nuevos vértices. Sobre los vértices de dicha célula definimos la ordenación: $(a_i, b_j) \leq (a_k, b_l)$ si $b_j < b_l$ o bien $b_j = b_l$ y $a_i \leq a_k$. Observemos que $|A| \times |B|$ es el cono con vértice (a_0, b_0) sobre

$$|(a_1, \dots, a_m)| \times |B| \cup |A| \times |(b_1, \dots, b_{n+1})|$$

Entonces basta demostrar por inducción sobre $m+n+1$, lo que es una simple comprobación (ver [1]-I-7), que los símplices de $R(A, B)$ de dimensión $m+n+1$ son de la forma

$$R(m; i_0, \dots, i_n) = (c_0^0, c_1^0, \dots, c_{i_0}^0; c_{i_0+1}^1, \dots, c_{i_n}^n, c_{i_n}^{n+1}, \dots, c_m^{n+1})$$

donde $c_i^j = (a_i, b_j)$. Entonces, si sobre dichos símplices consideramos las orientaciones

$$(-1)^{i_0 + \dots + i_n} R(m; i_0, \dots, i_n)$$

es obvio que obtenemos una orientación compatible sobre $R(A, B)$, teniendo en cuenta que los $(m+n)$ -símplices que son cara de dos $(m+n+1)$ -símplices exactamente son los que se obtienen a partir de $R(m; i_0, \dots, i_n)$ prescindiendo de un vértice $c_{i_h}^h$ para $h \geq 1$ o un $c_{i_h}^{h+1}$ para $h \leq n$.

Veamos que dicha orientación es independiente de las ordenaciones escogidas en los símplices A y B ; por lo tanto, bastará considerar los casos en que $\dim A \geq 2$ o $\dim B \geq 2$. Supongamos que $\dim B \geq 2$ y sea $B' = (b_1, b_0, b_2, \dots, b_{n+1})$. Consideremos los símplices orientados

$$(c_0^0, c_1^0, c_2^0, \dots, c_0^{n+1}, c_1^{n+1}, \dots, c_m^{n+1})$$

en $R(A, B)$ y

$$(c_1^1, c_0^0, c_2^0, \dots, c_0^{n+1}, c_1^{n+1}, \dots, c_m^{n+1})$$

en $R(A, B')$. Puesto que se trata de un mismo símplice con orientaciones opuestas, se deduce que las orientaciones inducidas en $|A| \times |B|$ por (A, B) y (A, B') son opuestas. Como dos ordenaciones de un símplice que definen la misma orientación difieren en un número par de transposiciones, el resultado se deduce de lo anterior. En el caso en que $\dim A \geq 2$, se considera $A' = (a_1, a_0, a_2, \dots, a_m)$ y la demostración es análoga tomando los símplices orientados

$$(c_0^0, c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0, c_m^1, \dots, c_m^{n+1})$$

en $R(A, B)$ y

$$(c_1^0, c_0^0, c_2^0, \dots, c_m^0, c_m^1, \dots, c_m^{n+1})$$

en $R(A', B)$

3. *Nota.* — Por $A \times B$ representaremos la célula $|A| \times |B|$ con la orientación producto. Si C es una $(m+n)$ -cara de $A \times B$, por $[A \times B : C]$ representaremos la orientación inducida por $A \times B$ sobre C .

4. *Lema.* — Para todo par de simplices orientados A y B se cumple que

$$A \times (-B) = -(A \times B) = (-A) \times B$$

Demostración. — Si $\dim A \geq 2$ o $\dim B \geq 2$, el resultado se deduce de la demostración del lema anterior. Supongamos que $B = I = [0, 1]$, el intervalo unidad de los números reales con la orientación determinada por su orden natural. Entonces

$$[A \times (-I) : A \times 0] = -A$$

$$[A \times I : A \times 0] = A$$

(ver [1]-I-7) de donde se deduce que $A \times (-I) = -(A \times I)$. Si $A = I$

$$[(-I) \times B : 1 \times B] = -B$$

$$[I \times B : 1 \times B] = B$$

de donde se deduce que $(-I) \times B = -(I \times B)$.

5. *Lema.* — Sean $R = (a_0, \dots, a_m)$ y $B = (b_0, \dots, b_n)$ dos simplices orientados. Entonces:

a) Si B' es una $(n-1)$ -cara de B .

$$[A \times B : A \times B'] = A \times [B : B']$$

b) Sea A' una $(m-1)$ -cara de A . Si n es par

$$[A \times B : A' \times B] = [A : A'] \times B$$

y si n es impar

$$[A \times B : A' \times B] = -[A : A'] \times B$$

Demostración a) Sea $B' = (-1)^k (b_0, \dots, \hat{b}_k, \dots, b_n)$. Un $(m+n)$ -simplex de $R(A, B)$ pertenece a $R(A, B')$ si y sólo si es de la forma

$$R(m; i_0, \dots, i_{n-2}) = (c_0^0, c_1^0, \dots, c_{i_0}^0, c_{i_0}^1, \dots, c_{i_0}^1, \dots, c_{i_{k-1}}^{k-1}, c_{i_{k-1}}^{k+1}, \dots, c_{i_{n-2}}^{n-1}, c_{i_{n-2}}^n, \dots, c_m^n)$$

que es cara de

$$(-1)^{i_0 + \dots + i_{k-2} + i_{k+1} + \dots + i_{n-2}} R(m; i_0, \dots, i_{k-1}, \dots, i_{k-1}, i_{k+1}, \dots, i_{n-2})$$

La orientación que induce sobre él es

$$(-1)^{i_0 + \dots + i_{k-2} + i_{k-1} + i_{k+1} + \dots + i_{n-2} + k} R(m; i_0, \dots, i_{n-2})$$

Pero, según el lema 2, ella es la orientación de

$$R(m; i_0, \dots, i_{n-2}) \text{ en } R(A, B').$$

B) Sea $A' = (-1)^k (a_0, \dots, \hat{a}_k, \dots, a_m)$. Un $(m+n)$ -simplex de $R(A, B)$ pertenece a $R(A', B)$ si y sólo si es de la forma

$$R(m-1, i_0, \dots, i_{n-1}) = (c_0^0, \dots, c_{i_r}^r, c_{i_r}^{r+1}, \dots, c_{i_{k-1}}^{r+1}, c_{i_{k-1}}^{r+1}, \dots, c_{i_{r+1}}^{r+1}, c_{i_{r+1}}^{r+2}, \dots, c_m^n)$$

que es cara de

$$(-1)^{i_0 + \dots + i_{n-1}} R(m; i_0, \dots, i_{n-1})$$

La orientación que induce sobre él es

$$(-1)^{i_0 + \dots + i_{n-1} + k + r + 1} R(m-1; i_0, \dots, i_{n-1})$$

y su orientación en $R(A', B)$ es

$$(-1)^{i_0 + \dots + i_{n-1} + k + r + 1 + n} R(m-1; i_0, \dots, i_{n-1})$$

de donde se deduce que dichas orientaciones coinciden o son opuestas según que n sea par o impar respectivamente.

6. *Proposición.* — Para $i = 1$ y 2 , sea P_i unaseudovariiedad orientada de dimensión n_i y con borde ∂P_i . Entonces $P_1 \times P_2$ es unaseudovariiedad orientable, de dimensión $n_1 + n_2$, con borde $P_1 \times \partial P_2 \cup \partial P_1 \times P_2$ y de forma que admite una orientación canónica inducida por las de P_1 y P_2 .

Demostración. — Según el teorema de caracterización I-2 de [1], existe un subpoliedro SP_i de P_i , de dimensión $n_i - 2$, tal que: a) $P_i = Cl(P_i - SP_i)$, donde $Cl(-)$ representa la clausura topológica; b) $P_i - SP_i$ es una n_i -variedad con borde $\partial P_i - SP_i$; c) ∂P_i es una $(n_i - 1)$ -seudovariiedad cerrada con conjunto singular $\partial P_i \cap SP_i$.

1) Veamos que $P_1 \times P_2$ es una $(n_1 + n_2)$ -seudovariiedad con borde $P_1 \times \partial P_2 \cup \partial P_1 \times P_2$. Si consideramos

$$\begin{aligned} S(P_1 \times P_2) &= SP_1 \times P_2 \cup P_1 \times SP_2 \\ \partial(P_1 \times P_2) &= \partial P_1 \times P_2 \cup P_1 \times \partial P_2 \end{aligned}$$

entonces es obvio que cumplen las condiciones a) y b). Por otra parte, podemos suponer por inducción que $\partial P_1 \times P_2$ y $P_1 \times \partial P_2$ sonseudovariiedades de dimensión $n_1 + n_2 - 1$, con borde $\partial P_1 \times \partial P_2$. Por lo tanto, $\partial(P_1 \times P_2)$ es el pegamiento de dichasseudovariiedades por sus bordes. Luego $\partial(P_1 \times P_2)$ es unaseudovariiedad cerrada de dimensión $n_1 + n_2 - 1$ (ver I-6 de [1]).

2) Para $i = 1$ y 2 sea K_i una triangulación orientada de P_i . Si sobre las $(n_1 + n_2)$ -células de $K_1 \times K_2$ consideramos las orientaciones producto, según los dos lemas anteriores, se deduce que si dos células principales de $K_1 \times K_2$ se cortan en una $(n_1 + n_2 - 1)$ -cara, las orientaciones que inducen sobre ella son opuestas. Por lo tanto, la orientación producto induce sobre cada subdivisión simplicial de $K_1 \times K_2$ una orientación compatible; es decir, $P_1 \times P_2$ es unaseudovariiedad orientable que admite una orientación canónica inducida por las de P_1 y P_2 .

7. *Nota.* — Laseudovariiedad orientada $P \times I$ definida en [1] es, según las definiciones de este trabajo, laseudovariiedad producto de P por $-I$.

8. *Teorema.* — Toda n -seudovariiedad (P, f) sobre (X, Y) esseudobordante a una n -seudovariiedad (P', f') de forma que $\partial P'$ admite collar.

Demostración. — Consideramos un simple orientado $B = (b_0, b_1, b_2)$ y sea J el intervalo unidad de los números reales con la orientación opuesta a la determinada por su orden natural. Entonces $P \times J$ es una $(n + 1)$ -seudovariiedad orientada, que según el lema 5 tiene un borde orientado.

$$\partial P \times (-J) \cup P \times 0 \cup (-P) \times 1$$

(ver [1]-I-7), donde consideramos sobre ∂P la orientación inducida por la de P . Además, $\partial P \times B$ es una $(n + 1)$ -seudovariiedad orientada con borde orientado.

$$\partial P \times (b_1, b_2) \cup (-\partial P) \times (b_0, b_2) \cup \partial P \times (b_0, b_1)$$

Entonces, según [1]-I-6, el pegamiento de $P \times J$ con $\partial P \times B$ según la identificación

$$\begin{aligned} h: \partial P \times I &\longrightarrow \partial P \times (b_0, b_2) \\ (x, t) &\longrightarrow (x, (1-t)b_0 + t b_2) \end{aligned}$$

es una $(n+1)$ -seudovariedad orientada Q con borde

$$P' \cup (-P) \times 1 \cup \partial P \times (b_1, b_2)$$

siendo P' el pegamiento inducido sobre $P \times 0 \cup \partial P \times (b_0, b_1)$.

Observemos que $P' \cap P \times 1 = \emptyset$ y que el borde de P' admite collar. Definimos la función continua

$$F: (Q, \partial P \times B) \longrightarrow (X, Y)$$

de la siguiente forma

$$\begin{aligned} F(x, t) &= f(x) & \text{si } (x, t) \in P \times J \\ F(y, a) &= f(y) & \text{si } (y, a) \in \partial P \times B \end{aligned}$$

entonces (Q, F) es un pseudobordismo entre (P, f) y una seudovariedad $(P', F|_{P'})$ cuyo borde admite collar.

9. *Teorema.* — Sean (P, f) y (P', f') dos n -seudovariedades pseudobordantes sobre (X, Y) de forma que sus bordes admiten collar, entonces existe un pseudobordismo (Q', F') entre dichas seudovariedades de forma que $\partial Q'$ admite collar.

Demostración. — Sea (Q, F) un pseudobordismo entre dichas seudovariedades. Dada la orientación sobre ∂Q inducida por la Q , consideramos sobre $\partial Q \times I$ la orientación producto (lema 2). Sea Q' el pegamiento de Q con $\partial Q \times I$ según la identificación

$$\begin{aligned} h: \partial Q &\longrightarrow \partial Q \times 0 \\ x &\longrightarrow (x, 0) \end{aligned}$$

y $F': Q' \rightarrow X$ la función continua definida por

$$\begin{aligned} F'(x) &= F(x) & \text{si } x \in Q \\ F'(y, t) &= F(y) & \text{si } (y, t) \in \partial Q \times I \end{aligned}$$

entonces (Q', F') es el pseudobordismo deseado.

BIBLIOGRAFIA

1. E. DOMÍNGUEZ: *Grupos de pseudobordismo*. Real Acad. Ciencias Zaragoza, 30 (1975), 5-16.
2. C. P. ROURKE and B. J. SANDERSON: *Introduction to Piecewise Linear Topology*. Springer-Verlag, 1972.
3. E. C. ZEEMAN: *Seminar on Combinatorial Topology*. I. H. E. S. París, 1963.

NOTA SOBRE COMPUESTOS DEL Sn(IV) CON EL ACIDO FENILARSONICO

P O R

J. BELTRÁN, J. BORRÁS y J. OLTRA

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

Abstract

The stoichiometry of the precipitates formed when solutions of 3 fenylarsonic acid (FA) are added to Sn(IV) aqueous solutions depends from the precipitation temperature. Below 27.8°C is Sn(IV):FA, 1:2, above 30.5°C, 1:1.

The formulas of the Sn(IV)/FA precipitates are proposed.

Introducción

Los precipitados que forma el Sn(IV) con el ácido 4 hidroxí-3 nitrofenol arsónico (4H3NFA) poseen una composición diferente según la temperatura a que se verifica la reacción, como demostramos en un trabajo anterior (1).

Este hecho nos indujo a realizar el estudio de la precipitación de Sn(IV) con ácido fenilarsonico (FA). Los resultados de que damos cuenta en esta comunicación, confirman que también con este ácido sucede lo mismo.

Parte experimental

Si sobre una disolución de tetracloruro de estaño 0.1 M que sea 0.6 M en HCl, a temperatura ambiente, se añade una disolución de FA 2×10^{-2} M en exceso, se forma al cabo de un cierto tiempo un precipitado de aspecto cristalino blanco. Dejado en reposo durante una hora, se filtra y lava hasta desaparición de la reacción de cloruros. Se deseca a 100°C y se mantiene en desecador sobre H₂SO₄, hasta peso constante.

Realizado el análisis como indicaremos más adelante, el precipitado posee la estequiometría Sn(IV):FA = 1:2, que coincide con la del producto obtenido por Portnov (2) en las mismas condiciones.

Si procediendo en las mismas condiciones, una vez formado el precipitado, se calienta a ebullición, procediendo después como se ha detallado antes, la composición del precipitado (que tiene el mismo aspecto que el antes descrito) es la correspondiente a Sn(IV):FA = 1:1. Siendo este resultado igual al que se observó con el 4H3NFA procedimos a determinar la temperatura a partir de la cual cambia la composición de los precipitados.

Para ello utilizamos métodos conductimétricos (conductímetro Radiometer CDM3 y celda Philips PP1042), manteniendo la constancia de la temperatura durante cada experiencia con un ultratermostato Colora NB 34598.

Análisis de los precipitados

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad r. a. El Sn se determinó gravimétricamente como SnO₂, obteniendo por pirólisis cuidadosa (pues el producto deflagra en torno a 300°C si la calefacción es demasiado rápida), llevando la temperatura a 1075-1100°C (horno Heron modelo MBM).

El As se determinó disgregando una muestra por fusión con K₂CO₃ + Na₂O₂. En el extracto acuoso se determinan los iones arseniato y yodimétricamente.

Los resultados fueron:

	% Sn	% As	Sn(IV)/ Ac. FA
Compuesto obtenido a 20°C	22.7	28.9	1 : 2
Compuesto obtenido en caliente.	35.7	22.3	1 : 1

Determinación del intervalo de temperaturas en que se forman los compuestos

Los métodos conductimétricos permiten determinar con más rapidez que el análisis, la estequiometría de los compuestos formados a distintas temperaturas.

En la gráfica siguiente se reproducen los resultados de dos conductimetrías realizadas en las siguientes condiciones: se determinan las variaciones de conductividad producidas por la adición de FA 1.9×10^{-2} M sobre disoluciones de Sn(IV) 10^{-3} M de 100 cc. La única diferencia es que la experiencia I corresponde a la precipitación a 18.2°C mientras que la II se realiza a 45.2°C.

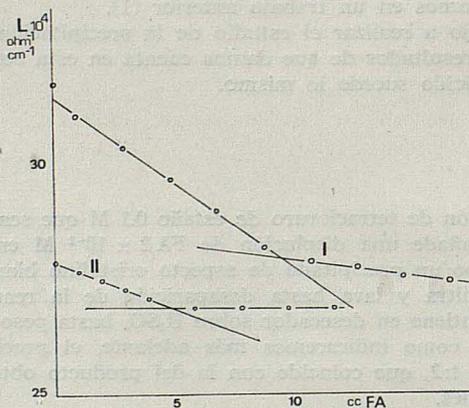


FIG. 1. — Variación de conductividad por adición de FA 1.9×10^{-2} M.
I = temperatura de 18.2 °C
II = temperatura de 45.2 °C

Los puntos angulares señalan las estequiometrías 1:1.9 y 1:0.98 respectivamente para los dos casos.

COMPUESTOS DEL Sn(IV) CON EL ACIDO FENILARSONICO

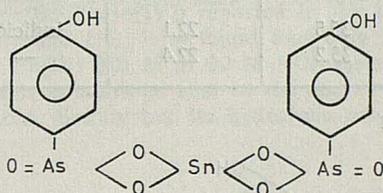
Confirmada la validez del método conductimétrico se obtuvieron los siguientes resultados a otras temperaturas

Temperatura	45.2	30.5	29.1	27.8	18.2
Sn(IV)/FA	1 : 1	1 : 1	1 : 1.4	1 : 2	1 : 2

Por tanto la temperatura de transición de una a otra estequiometría está comprendida entre 27.8 y 30.5°C.

Fórmulas correspondientes a los compuestos

El compuesto cristalizado a temperaturas inferiores a la zona de transición coincide con el descrito por Pornov, el cual propuso la fórmula

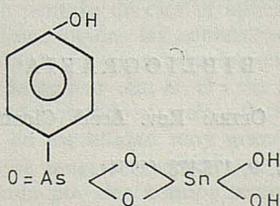


para el mismo.

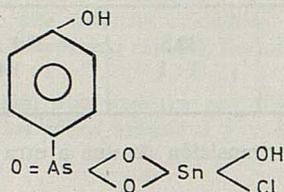
Para estudiar el precipitado obtenido por encima de la zona de transición se obtuvo una muestra abundante. Se dividió en dos porciones. Una de ellas se lavó reiteradamente con agua y después con dioxano, manteniéndola 15 días sobre CaCl₂, dando su análisis los siguientes resultados

% Sn	% As	% Cl
33.3	21.2	0.98
33.5	21.1	1.8

Por tanto se aproxima en su composición a la del compuesto



de composición 33.6 y 21.2 en Sn y As respectivamente. Este compuesto es procedente de la hidrólisis casi completa de un compuesto de fórmula

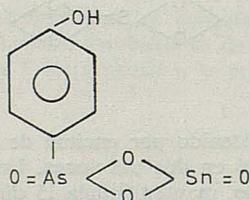


lo que explica el contenido en cloruros. (Ver (1)).

La otra porción, se lavó igualmente con agua y dioxano y se desecó en estufa a 100°C hasta constancia de peso. Su análisis dio

% Sn	% As	% Cl
35.5	22.1	indicios
35.2	22.4	—

que conducen a la fórmula



de composición 35.2 y 22.2 en Sn y As respectivamente.

Conclusiones

Los precipitados que se forman por la reacción entre el ac. FA y el Sn(IV) tienen estequiometrías que dependen de la temperatura de precipitación. Hasta 27.8°C se obtiene la especie descrita por Portnov.

Por encima de 30.5°C se forman compuestos de estequiometría 1:1, no descritos en la bibliografía, cuyas fórmulas proponemos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. BELTRÁN, J. BORRÁS y J. OLTRA: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXIX, núm. 3-4, pág. 353 (1974).
- (2) I. PORTNOV: Zur. Anal. Chim. 9, 175-178 (1954).

REACCION ENTRE EL Sn(II) Y EL Sn(IV) EN DISOLUCION ACUOSA Y PRESENCIA DE HCl

P O R

J. BELTRÁN y J. BORRÁS

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

Abstract

Of the stoichiometric ratios (Sn(II)/Sn(IV)) reported in the literature for the Sn(II)-Sn(IV) interaction product (1:1 and 1:4), it is found that only the first is true for the adduct formed by Sn(II) and Sn(IV) 0.01 M in 0.2 M HCl aqueous solutions. These discrepancies can be explained, if it is admitted that in the adduct formation don't participate the Sn(II) and Sn(IV) ions directly but its hydrolysis products, as experimentally proved.

Introducción

Cuando el Sn(II) reacciona con el Sn(IV) en disolución ácida se forman productos de interacción de color amarillo en ciertas condiciones (1). La bibliografía contiene datos contradictorios acerca de la estequiometría de estos productos. Así, N. Davidson y col. (2) estudiando disoluciones de Sn(II) y Sn(IV) de concentraciones entre 0.1 y 0.5 M en presencia de HCl 3 y 10 M, llegan a la conclusión de que la especie responsable de la coloración anormalmente intensa, es un complejo dímero formado por un átomo de Sn(II) y otro de Sn(IV).

Posteriormente, A. D. Paul y col. (3) en condiciones experimentales algo diferentes, con concentraciones de Sn total del orden 0.01 M y para una acidez en HCl entre 0.1 y 0.2 M, determinan una estequiometría algo diferente, Sn(II)/Sn(IV) = 1:4, aplicando el método de Job de las variaciones continuas.

Esta discrepancia nos llevó a realizar nuestros estudios, en los que primeramente, aplicando el método de Job en las mismas condiciones que A. D. Paul, llegamos a la misma conclusión. Sin embargo, trabajando en identidad de condiciones, pero aplicando el método de Asmus (4) se llega a la conclusión de que la estequiometría es 1:1. El método de Asmus o de las rectas, tiene la ventaja de que es aplicable en aquellos casos en que por cualquier circunstancia sean desconocidas las concentraciones de las disoluciones que se utilizan. En cambio en el método de Job es necesario conocer las concentraciones. Otra ventaja de aquél es de que se puede aplicar aún en el caso de que no se cumplan las condiciones ideales para la aplicación del método de Job, consistentes en la formación de un sólo complejo con una constante de estabilidad muy grande.

En el caso de que los complejos tengan constantes de disociación grandes, la representación de Job no está constituida por dos tramos rectos, sino que presenta una curvatura continua y en lugar de un punto de intersección se obtiene solamente un máximo, lo que puede dificultar el establecimiento de la estequiometría real.

Como demostraremos en la parte experimental, la discrepancia entre los resultados obtenidos aplicando el método de Asmus y el de Job se debe a que el proceso de interacción Sn(II)-Sn(IV) no se produce directamente entre los iones sino que requiere la intervención de productos de hidrólisis de los mismos. La concentración de estos productos de hidrólisis depende no sólo del pH del medio, sino también del tiempo transcurrido desde la preparación de las disoluciones, tiempo que a veces puede ser muy largo.

Sin previa hidrólisis no se produce la interacción, y además siendo tan extraordinariamente lento el proceso de hidrólisis en las condiciones de acidez señaladas no puede considerarse que entre el Sn(IV) y los productos de hidrólisis exista un estado de equilibrio que relacione la concentración de ambas especies. En estas condiciones para obtener resultados válidos por el método de variaciones continuas se deben considerar no las concentraciones de Sn(II) y de Sn(IV) sino las de Sn(II) y productos de hidrólisis del Sn(IV). Esta concentración de producto de hidrólisis de Sn(IV) es desconocida. Aún así, es posible aplicar el método de Asmus que no requiere conocer las concentraciones de las especies reaccionantes, pero no es posible aplicar el método de Job.

Ya A. D. Paul había sugerido que «siendo máxima la intensidad del color en las disoluciones de percloratos y para todos los aniones tanto mayor cuanto menor es la acidez del medio, ello indica que el color puede ser debido a polímeros de hidrólisis de Sn(II)-Sn(IV) en que los iones Sn(II) y Sn(IV) se encuentran enlazados por puentes oxo e hidroxilo».

Nuestros resultados demuestran que la hidrólisis debe preceder a la formación del aducto coloreado y que ello invalida la aplicación del método de variaciones continuas.

Parte experimental

Se preparan disoluciones de Sn(II) a partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ r.a. Merck y UCB, y su disolución en HCl diluido.

Las disoluciones de Sn(IV) se obtienen a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ r.a. UCB y su disolución en agua o en HCl diluido.

El análisis de la disolución de Sn(II) se realizó mediante adición de I_2 en exceso y valoración posterior de éste con disolución de tiosulfato. También se ha determinado siguiendo el método de Donaldson y Moser (5).

El análisis de la disolución de Sn(IV) se realizó colorimétricamente con ácido 4 hidroxil 3 nitrofenolarsónico (6) o mediante el método de Donaldson y Moser.

La absorbancia se midió en un espectrofotómetro Beckman DU y en un PYE Unicam. Las medidas de pH se realizaron en un PHmetro PHM 22 de la casa Radiometer.

Resultados

Aplicando el método de variaciones continuas de Job usando disoluciones de Sn(II) y Sn(IV) 0,01 M y de acidez 0,24 M, trabajando fuera del contacto del aire, se obtienen los resultados que se representan en la gráfica I.

Las medidas en el espectrofotómetro se realizaron inmediatamente después de mezcladas las disoluciones. El punto de intersección señala la estequiometría 1:4 para Sn(II)/Sn(IV) coincidente con los resultados de A. D. Paul.

Seguidamente se aplica en las mismas condiciones el método de Asmus. Manteniendo constante la concentración de Sn(II), se hacía variar la de Sn(IV). Las disoluciones de Sn(II) y de Sn(IV) eran ambas de 0,1 M. Tomando 1 cc. de la disolución de Sn(II) y de 2 a 99 cc. de la de Sn(IV) y enrasando a 100 cc. con HCl de modo que la concentración final en ácido sea 0,24 M, las medidas de absorbancia dieron los siguientes resultados para 350 nm.

REACCION ENTRE EL Sn(II) Y EL Sn(IV) EN DISOLUCION ACUOSA Y PRESENCIA DE HCl

Sn(IV) 0,1 M	2	5	10	20	30	40	50	60	80
Absorbancia	0.082	0.130	0.185	0.300	0.354	0.417	0.461	.493	.555
	99								
	0,578								

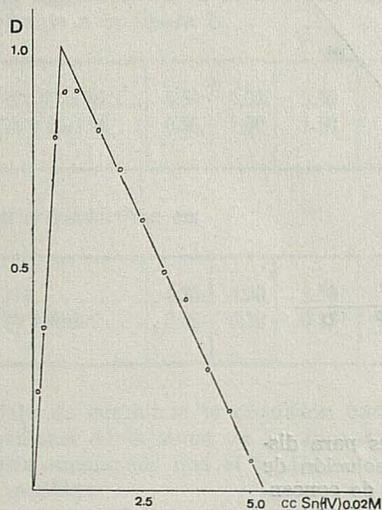


FIG. 1. — Método de variaciones continuas. Sn(II) 0,01 M y 0,24 M en HCl; Sn(IV) 0,01 M y 0,24 M en HCl

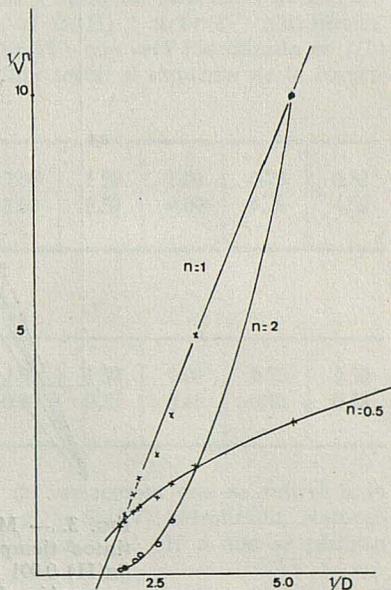


FIG. 2. — Método de Asmus. Sn(II) 1 cc 0,1 M HCl 0,24 M Sn(IV) de 2 a 99 veces mayor

Estos resultados se representan de acuerdo con el método de Asmus, obteniéndose la gráfica II.

Puede apreciarse que la relación estequiométrica obtenida es Sn(II)/Sn(IV) = 1:1, es decir la misma que obtuvieron N. Davidson y col. en condiciones diferentes de concentración y acidez.

Dada la participación de los procesos de hidrólisis en la formación del aducto creímos interesante comprobar si la estequiometría del producto de interacción variaba en función de la intensidad de la hidrólisis de las disoluciones de Sn(IV).

Aplicando el método de Asmus a disoluciones mantenidas hasta 144 horas, se demostró que la estequiometría permanece constante, como puede apreciarse en la figura III.

Puede apreciarse cómo las líneas correspondientes a $n = 1$ se mantienen rectas en el intervalo de 144 horas.

El método de Asmus puede aplicarse manteniendo constante la concentración de Sn(IV) y haciendo variar la de Sn(II). Mezclando 1 cc. de la disolución de Sn(IV) 0.1 M con cantidades crecientes de Sn(II), manteniendo constante e igual a 0.24 M la concentración de

HCl y el volumen de las muestras constante a 50 cc. se obtienen los resultados que se dan en la tabla, midiendo las absorbancias para 350 nm.

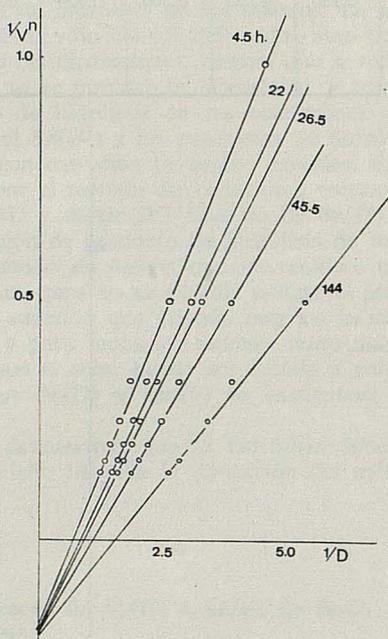


FIG. 3. — Método de Asmus para distintos tiempos con una disolución de Sn(II) 0.001 M y de Sn(IV) de concentración de 2 a 99 veces mayor.
HCl 0.24 M

ccSn(II) 0.2 M . .	1	5	10	15	20	25	30	35	40	49
Absorbancias . .	—	—	0.002	.002	.006	.010	.010	.019	.020	.025

Es sorprendente, en principio, que a pesar de que la suma de las concentraciones de Sn(II) y de Sn(IV) es la misma que cuando se añade a un volumen constante de disolución de Sn(II) cantidades crecientes de Sn(IV), los valores de las absorbancias son tan bajos que el método resulta inaplicable. Esto demuestra claramente que la interacción tiene lugar no entre el Sn(II) y el Sn(IV) sino entre el Sn(II) y un producto de hidrólisis del Sn(IV). Al tomar un volumen de Sn(IV) relativamente pequeño, la concentración de producto de hidrólisis es tan baja que no aparece una coloración observable con precisión. El Sn(II) está tan poco hidrolizado en medio 0.24 M de HCl que la presencia de un exceso del mismo no aporta los necesarios productos de hidrólisis. Debemos admitir por tanto que en las disoluciones de Sn(IV) sólo una parte pequeña que se encuentra hidrolizada tiene capacidad para reaccionar inmediatamente con el Sn(II) para formar el aducto coloreado.

Crítica de la aplicación del método de variaciones continuas

Si admitimos esta hipótesis, y además que el proceso de hidrólisis es lento en las condiciones de trabajo para el Sn(IV), resultará que el Sn(IV) y el Sn(IV) hidrolizado se comportarán como especies independientes en el sentido de que si el Sn(IV) hidrolizado es consumido por la formación del aducto, el Sn(IV) tardará en restablecer la concentración del producto de hidrólisis. Al aplicar el método de Job no podrá utilizarse la concentración de Sn(IV), sino la del Sn(IV) hidrolizado y tanto las relaciones de concentración como la suma de concentraciones se referirán al Sn(II) y al Sn(IV) hidrolizado. Así, si admitimos por ejemplo, que la proporción de Sn(IV) que está hidrolizado es 1/10 de la concentración de Sn(IV) una experiencia construida según el esquema de la correspondiente a la figura I.

Sn(II) 0.02 M . .	4.50	4.00	3.50	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	0.75	0.50
Sn(IV) 0.02 M . .	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.25	4.50

pasa a convertirse en

Sn(II)	4.50	4.00	3.50	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	0.75	0.50
Sn(IV) hidr. . . .	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.42	0.45

y deja de cumplirse la condición básica del método de variaciones que se refiere a la constancia de la suma de la concentración de Sn(II) y de Sn(IV) hidrolizado. Naturalmente suponemos que el Sn(II) no se hidroliza prácticamente al pH a que se realizan las medidas.

Desconociendo la concentración de Sn(IV) hidrolizado no es posible aplicar el método de variaciones continuas. Sin embargo, admitiendo que el contenido de Sn(IV) hidrolizado es proporcional al contenido en Sn(IV) total, pueden realizarse experiencias en que se mezclen los volúmenes de Sn(II) con volúmenes de Sn(IV) de la misma concentración tales que la relación Sn(IV) hidrolizado/Sn(II) pueda llegar a valer 1 (relación deducida por el método de Asmus) y así, admitiendo la mencionada hipótesis Sn(IV)/Sn(IV) hidrolizado = 10, tendríamos que mezclar

Sn(II)	4.50	4.00	3.50	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	0.75	0.50
Sn(IV) hid.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.25	4.50
Sn(IV) to.	5.00	10	15	20	25	30	35	40	42.5	45

Así procedimos a aplicar el método de variaciones, mezclando volúmenes de Sn(II) con los volúmenes de Sn(IV) total calculados suponiendo una sucesión de valores Sn(IV)-Sn(IV) hidrolizado = $a_1, a_2 \dots a_i$ (por ejemplo, 4.88, 7.3, 11 y 20), observando que hasta que no se alcanzó la relación Sn(IV)/Sn(IV) hidrolizado = 20, los resultados de la aplicación, desde luego incorrecta, del método de Job no dieron el valor 1:1, desplazándose el máximo de las curvas progresivamente hasta obtener esa relación.

Esa relación nos indica que la proporción de Sn(IV) hidrolizado con respecto al Sn(IV) total es 1/20, para disoluciones de pH igual a 1.60.

Naturalmente cuando el pH del medio es distinto, la proporción debe variar, como se aprecia comparando las líneas de la gráfica siguiente que corresponden a disoluciones de Sn(II) y Sn(IV) 0.02 M y para valores de pH 1.60 y 1.25, siendo el factor Sn(IV)/Sn(IV) hidrolizado igual a 4.88.

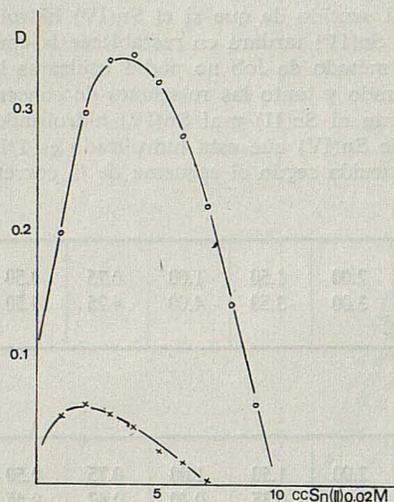


FIG. 4. — Método de variaciones para disoluciones de Sn(II) 0.02 M Sn(IV) 0.02 M, factor 4.88 y distintos valores de pH.

x pH = 1.25 o pH = 1.60

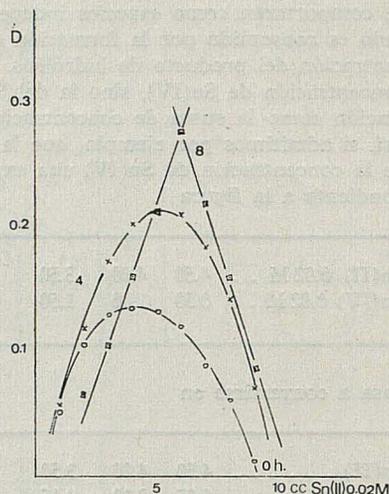


FIG. 5. — Variación con el tiempo de las muestras, del método de Job para disoluciones de Sn(II) 0.02 M, factor 7.3, pH de la disolución 1.60

Puede apreciarse a partir de la gráfica que el máximo de la curva de Job en el caso de las muestras más ácidas se encuentra desplazado hacia la zona de mayor concentración de Sn(IV) total, lo que era esperado puesto que un aumento de acidez disminuye la proporción de Sn(IV) hidrolizado.

Mediante la interpretación dada al sistema, es posible también explicar la evolución de la curva de Job con el tiempo. En la figura siguiente se observa dicha variación cuando las concentraciones de Sn(II) y de Sn(IV) eran 0.02 M, siendo el factor Sn(IV)/Sn(IV) hidrolizado 7.3 y el pH del medio se mantuvo a 1.60.

Cuando hay una pequeña cantidad de Sn(II) tal que la de Sn(IV) hidrolizado exceda a la correspondiente al equilibrio de formación de la interacción, ésta adquiere la concentración de equilibrio que le corresponde y no se observa variación posterior. Por el contrario, en la zona donde hay un gran exceso de Sn(II), se va produciendo paulatinamente Sn(IV) hidrolizado, con lo cual la absorbancia de la disolución aumenta considerablemente.

Finalmente, para confirmar nuestra hipótesis quedaba realizar el método de Asmus cuando la concentración de Sn(IV) se mantiene constante. De acuerdo con las características del sistema, se aplica el método teniendo en cuenta que la proporción de Sn(IV) hidrolizado es muy pequeña frente a la concentración de Sn(IV) total. Para ello se colocaron en matraces de 25 cc., 20 cc. de Sn(IV) 0.02 M y cantidades de Sn(II) 0.02 M variables, pequeñas frente al Sn(IV) total pero no frente al Sn(IV) hidrolizado; estas cantidades de Sn(II) aumentaban de 0.3 a 1.5 cc. El pH de las disoluciones se mantenía a 1.60 y las medidas de absorbancia se realizaron inmediatamente después de preparadas las

muestras. La gráfica que se obtiene operando de acuerdo con el método de Asmus es la siguiente:

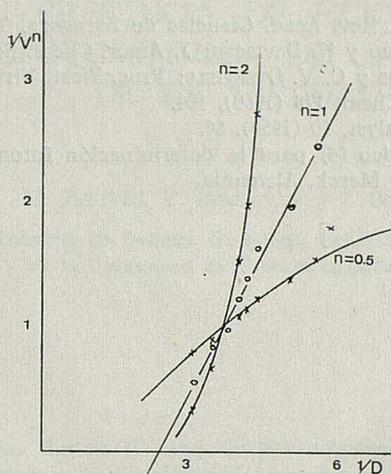


FIG. 6. — Método de Asmus. 20 cc de Sn(IV) 0.02 M y de 0,4 a 1.5 cc de Sn(II) 0.02 M. Volumen total de 25 cc. pH = 1.60.

El resultado obtenido confirma de nuevo la hipótesis realizada, en cuanto a que sólo una parte del Sn(IV) total, la del Sn(IV) hidrolizado, interviene en la formación del aducto Sn(II)-Sn(IV) que presenta coloración amarilla.

Conclusiones

La estequiometría de la interacción Sn(II)-Sn(IV) en medio acidificado con HCl es 1:1.

La interacción requiere la participación de productos de hidrólisis del Sn(II) o del Sn(IV) o de ambos.

La lentitud de los procesos de hidrólisis invalida la aplicación del método de Job para la determinación de la estequiometría.

Una modificación del sentido del método de Job permite determinar la concentración de Sn(IV) hidrolizado presente en una disolución de acidez determinada y en un momento dado, a partir del de su preparación.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de Joaquín Borrás, que expresa su gratitud a la Fundación Juan March por la ayuda económica recibida durante la realización del mismo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. BELTRÁN y J. BORRÁS: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXIX, 2 (1974), 241.
- (2) C. I. BROWNE, R. P. CRAIG y N. DAVIDSON: J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951), 194.
- (3) A. D. PAUL, K. I. ROBBINS y C. V. OVERFIELD: Proc. West. Virg. Acad. Sci. 38 (1966), 237.
- (4) E. ASMUS: Zeit. Anal. Chem. 178 (1960), 104.
- (5) DONALDSON y MOSER: Analyst, 10 (1959), 84.
- (6) Acido 2-nitrofenol-arsónico (4) para la determinación fotométrica del estaño. — Publicación de la casa E. Merck. Alemania.

REACCION ENTRE EL Sn(II) Y EL Sn(IV) EN DISOLUCION ACUOSA Y EN PRESENCIA DE HClO₄. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD

P O R

J. BELTRÁN, V. BERENGUER y J. BORRÁS

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

Abstract

The reaction between the Sn(II) and Sn(IV) solutions acidified by HClO₄ acid, is studied. The stoichiometric ratio Sn(II)/Sn(IV) for the interaction product is 1:1 and the stability constant 9.5 liter. mol⁻¹ in HClO₄, 6 M aqueous solution.

The differences between interaction product in HCl and HClO₄, aqueous solutions are studied.

Introducción

En trabajos anteriores (1,2) se ha estudiado la formación de productos de interacción Sn(II) - Sn(IV) en medio clorhídrico. En dicho medio, la presencia de clorocomplejos y sus correspondientes productos de hidrólisis dificulta los equilibrios de hidrólisis de los iones que dan lugar a la formación de la especie de coloración amarilla. Ya A. D. Paul (3) había observado que uno de los factores que modifica la formación de los productos de interacción Sn(II) - Sn(IV) era la naturaleza de los aniones presentes en la disolución. Con el fin de evitar la presencia de especies que dificultan los equilibrios de formación de la interacción, realizamos el estudio con disoluciones de perclorato estannoso y perclorato estánnico.

En primer lugar, comprobamos que la interacción Sn(II) - Sn(IV) absorbe en la misma zona de longitud de onda en un medio y otro por lo que podemos suponer que se trata de la misma especie y que el anión sólo va a presentar efectos secundarios. Nuestro trabajo va dirigido a establecer la estequiometría de la interacción en medio acidificado con HClO₄, así como a observar las diferencias de la formación de la interacción entre el medio acidificado con HCl y HClO₄, y a obtener la constante de estabilidad del producto de interacción formado.

Parte experimental

Existen varios métodos de preparación de las disoluciones de perclorato estannoso y perclorato estánnico.

Para el perclorato estannoso hemos utilizado, entre otros, el método de Noyes y Toabe (4) aunque presenta el inconveniente de ser lento y la dificultad que supone la filtración del cobre coloidal.

También se ha utilizado el tratamiento directo del óxido estannoso con ácido perclórico (5) que es mucho más rápido pero exige partir de un óxido exento de cloruros, si se quiere excluir totalmente a éstos.

Normalmente, hemos utilizado el método consistente en disolver el hidróxido estannoso recién preparado con HClO_4 en caliente. La obtención del hidróxido estannoso se realizó añadiendo una disolución saturada de Na_2CO_3 a una disolución de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ r. a. Merck hasta conseguir un pH entre 4 y 5. La eliminación de los iones cloruro se realizó por repetidos lavados con agua destilada seguidos de separación del precipitado por centrifugación. Si no se demora mucho el proceso, la disolución del precipitado con HClO_4 concentrado y caliente es prácticamente instantánea.

Finalmente se utilizó un procedimiento electroquímico. Aplicando una tensión de 0.4 V entre el ánodo de estaño y un cátodo de platino, sumergidos en HClO_4 (1:1), se llegan a alcanzar fácilmente concentraciones de Sn(II) del orden de 0.01 M.

Las disoluciones de perclorato estannoso se guardaron en atmósfera inerte y protegida de la luz.

Las disoluciones de Sn(II) se valoraron yodimétricamente y las de Sn(IV) gravimétricamente con cupferrón o yodimétricamente previa reducción a Sn(II) .

Para las medidas de densidad óptica se han utilizado un espectrofotómetro Beckman DU y un PYE Unicam: modelo SP 700 A.

Resultados

Se ha trabajado siempre con disoluciones de perclorato estannoso y de perclorato estánico, y no a partir de sólidos. Por lo tanto, no podemos establecer la influencia de los procesos de envejecimiento inicial de las disoluciones, como ya se hizo con disoluciones de cloruro estannoso y cloruro estánico.

Cuando se trabaja con disoluciones de perclorato estannoso y de perclorato estánico, la aparición del color se produce inmediatamente y dentro de un campo de acidez mucho mayor que en el caso de las disoluciones clorhídricas de Sn(II) y de Sn(IV) . Es inmediata cuando se mezclan disoluciones con concentraciones en Sn(II) y Sn(IV) desde 10^{-4} M a 0.5 M y para acidez 6 M en HClO_4 . La formación del aducto se deduce de la comparación de los espectros de absorción correspondientes a las disoluciones de perclorato estannoso y perclorato estánico en presencia de HClO_4 y el espectro correspondiente a una mezcla de perclorato de Sn(II) y de perclorato de Sn(IV) , como se aprecia en la figura siguiente.

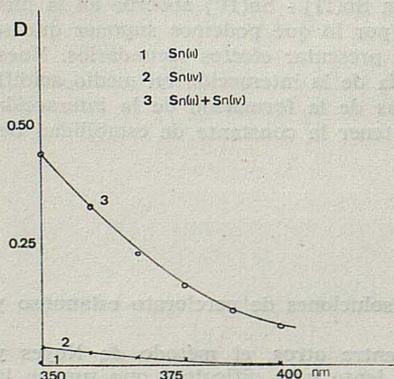


FIG. 1. — 0.3 cc. Sn(II) 0.02 M + 5.4 cc. HClO_4 70 % en 10 cc.
 2. — 2 cc. Sn(IV) 0.5 M + 5.4 cc. HClO_4 70 % en 10 cc.
 3. — 0.3 cc. Sn(II) 0.02 M + 2 cc. Sn(IV) 0.5 M + 5.4 cc. HClO_4 70 % en 10 cc.

REACCION ENTRE EL Sn(II) Y EL Sn(IV) EN DISOLUCION ACUOSA Y EN PRESENCIA DE HClO₄

La absorción se da en la misma zona de longitudes de onda que en medio acidificado con HCl como se comprueba comparando con el espectro dado por N. Davidson y col. (6) Suponemos, por tanto, que es la misma especie responsable del color amarillo en un medio y en otro, no dependiendo de los aniones presentes. Este hecho se confirma porque los resultados de la aplicación del método de Job (7) y del método de Asmus (8) (éste a concentración de Sn(IV) constante) son los mismos que en medio acidificado con HCl (ver (2)).

La gráfica representada en la fig. 2, corresponde a los resultados de la aplicación del método de variaciones (en las condiciones indicadas) con muestras recién preparadas.

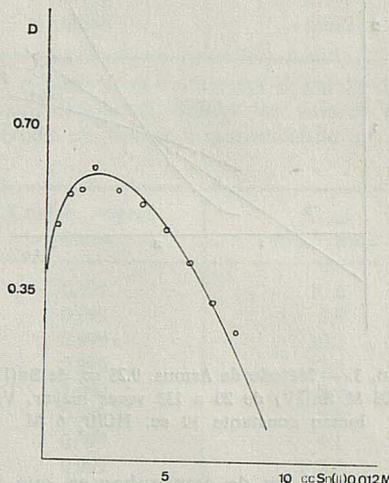


FIG. 2. — Método de variaciones. Sn(ClO₄)₂ 0.012 M
Sn(ClO₄)₄ 0.012 M. HClO₄ 6 M 350 nm.

Los resultados en medio acidificado con HClO₄ coinciden con los obtenidos en medio acidificado con HCl y aunque parecen señalar la estequiometría Sn(IV)/Sn(II) = 4:1, deben interpretarse como se indicó en (2).

Para aplicar el método de Asmus manteniendo constante la concentración de Sn(IV) se prepararon muestras que contenían 0.25 cc. de Sn(IV) 0.01 M y volúmenes crecientes de Sn(II) 0.5 M enrasando a 10 cc. manteniendo la acidez 6 M en HClO₄. Las medidas vienen dadas en la tabla siguiente.

Sn(II) 0.5 M	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
Absorb. (350 nm)	0.116	0.116	0.145	0.135	0.152	0.155

Como puede apreciarse los valores obtenidos son del mismo tipo que los que se obtienen en medio clorhídrico y deben interpretarse del mismo modo: sólo una parte del Sn(IV) presente intervienen en la formación de la interacción.

Aplicando el método de Asmus, manteniendo la concentración de Sn(II) constante y variando la de Sn(IV) en las condiciones señaladas en la fig. 3, que reproduce los resultados de la experiencia, se deduce que la estequiometría Sn(II)/Sn(IV) es 1:1.

Para poder aplicar el método de Asmus manteniendo constante la concentración de Sn(IV) se ha de partir de cantidades mucho mayores de Sn(IV), porque sólo una parte pequeña, tiene capacidad de reacción. Así se confirma mediante la experiencia reproducida en la fig 4. que conduce también a la estequiometría 1:1.

Aunque no hay diferencias entre los resultados en medio clorhídrico y en medio perclórico, debemos señalar sin embargo que, la evolución del sistema en medio perclórico presenta valores de absorbancia que están mucho más estabilizados, lo que constituye una ventaja importante para el estudio experimental.

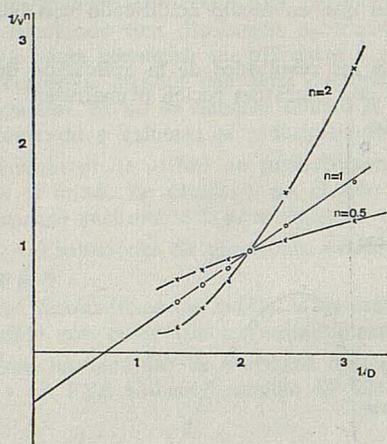


FIG. 3. — Método de Asmus. 0.25 cc. de Sn(II) 0.03 M Sn(IV) de 20 a 133 veces mayor. Volumen constante 10 cc. HClO₄ 6 M

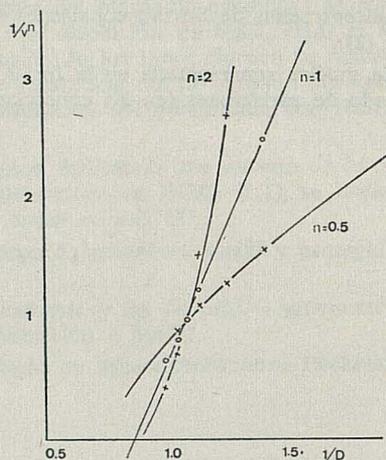


FIG. 4. — Método de Asmus. 2 cc. de Sn(IV) 0.2 M HClO₄ 6 M Sn(II) 0.02 M de 0.2 a 1.5 cc. Volumen constante 10 cc.

Con el fin de comprobar en qué zona de acidez es mayor la estabilidad del producto de interacción se realizó la experiencia siguiente:

0.25 cc. de Sn(II) 0.1 M, 1 cc. de Sn(IV) 0.21 M y cantidades de HClO₄ para obtener en 10 cc. las concentraciones de ácido que se especifican en la tabla. Medida a 350 nm.

Tiempo (min.) HClO ₄	15	60	90	120	160
1 M	0.986	0.954	0.984	0.986	0.960
2 M	0.751	0.788	0.788	0.796	0.778
4 M	0.483	0.515	0.526	0.529	0.518
6 M	0.375	0.400	0.401	0.410	0.415

Los resultados muestran una mayor estabilidad en la zona de mayor acidez. Destaca la mayor estabilidad de este sistema frente a la que se da en medio clorhídrico.

La permanencia de las medidas de absorbancia durante intervalos de tiempo grandes permite obtener la constante de estabilidad de la interacción siguiendo el método de Asmus (8). Salvo con disoluciones de Sn(II) de concentraciones menores de 10⁻⁴ M, los valores de las absorbancias son bastante estables con el tiempo, al menos durante dos o tres horas. Normalmente las lecturas se realizaron al cabo de una hora después de mezclar los reactivos.

La buena reproducibilidad de los resultados puede apreciarse en la tabla siguiente donde se dan las medidas de absorbancia de tres experiencias distintas a 350 nm. Estas disoluciones presentaban una concentración final de 8.8 × 10⁻⁴ M de Sn(II) y Sn(IV) de 11,4 a 114 veces mayor, siendo la acidez 6 M en HClO₄.

REACCION ENTRE EL Sn(II) Y EL Sn(IV) EN DISOLUCION ACUOSA Y EN PRESENCIA DE HClO₄

Sn(IV)/Sn(II)	Absorbancias (350 nm.)		
11.4	0.154	0.154	0.148
22.8	0.277	0.264	0.269
45.6	0.458	0.465	0.473
57.0	0.575	0.540	0.545
68.4	0.642	0.616	0.628
91.2	0.750	0.730	0.739
114.0	0.845	0.835	0.825

A continuación resumimos los resultados de 9 experiencias realizadas a partir de soluciones de perclorato estannoso de distintas concentraciones, dando los valores de la constante de estabilidad, obtenida a partir del método de Asmus y manteniendo en todas las muestras una acidez de HClO₄, 6 M.

Sn(II) (M) × 10 ⁻⁴	Sn(IV)/Sn(II)	Cofic. regres. recta	K _{estab.} litros . mol ⁻¹
8.0	de 40 a 100	0.999	10.6
8.2	de 10 a 50	0.999	8.9
8.8	de 10 a 100	0.999	10.2
8.8	de 10 a 100	0.999	11.4
8.8	de 10 a 100	1.000	9.6
11.0	de 10 a 100	0.999	8.8
14.0	de 10 a 70	0.999	9.1
14.0	de 10 a 70	0.999	8.3
18.0	de 10 a 80	0.999	8.6

La constante de estabilidad obtenida a partir de estas experiencias es 9.5 con una desviación estándar del 11 %.

La precisión de los resultados obtenidos está de acuerdo con la permitida por el método a un nivel de probabilidad del 90 %, de acuerdo con el tratamiento matemático del método del modelo de bandas de confianza de una función lineal (9).

Conclusiones

La estequiometría de la interacción es Sn(IV)/Sn(II) = 1:1, como en medio clorhídrico.

La constante de estabilidad del producto de interacción es 9.5 litr. mol⁻¹ obtenida por el método de Asmus.

En la reacción entre el Sn(II) y el Sn(IV) en medio perclórico sólo interviene el Sn(IV) hidrolizado, como en medio clorhídrico por lo que el método de Job no es aplicable.

Las absorbancias en medio acidificado con HClO₄, en condiciones semejantes de acidez y concentración, son más estables que en medio acidificado por HCl, lo que implica la intervención de los iones cloruro en procesos de hidrólisis que interfieren con los de formación del producto de interacción.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de Joaquín Borrás que expresa su gratitud a la Fundación Juan March por la ayuda económica recibida durante la realización del mismo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. BELTRÁN y J. BORRÁS: Rev. Acd. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXIX 2 (1974), 241.
- (2) J. BELTRÁN y J. BORRÁS: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXX, 3-4 (1975), 155.
- (3) A. D. PAUL, K. I. ROBBINS y C. V. OVERFIELD: Proc. West. Virg. Acad. Sci. 38 (1966), 104
- (4) NOYES y TOABE: J. Amer. Chem. Soc. 39, 1537.
- (5) KIRK-OTHEMER: Vol. XIV, 1.ª edc., p. 163. John Wiley, New York.
- (6) C. I. BROWNE, R. P. GRAIG y N. DAVIDSON: J. Amer. Chem. Soc. (1951), 194.
- (7) P. JOB: Ann. Chim. Phys. 9 (1928), 113.
- (8) E. ASMUS: Zeit. Anal. Chem. 178 (1960), 104.
- (9) P. D. LARCK, B. R. CRAVEN y R. C. L. BOSWORTH: *The Handling of Chemical Data*, 1.ª Edc., p. 147. Pergamon Press, New York.

SINTESIS DE COMPUESTOS DEL TIPO [[1,5 - C₈H₁₂) Rh (R - COO)]₂, (R = - CH₃, - C₆H₅ y - CF₃)

P O R

R. USÓN, L. A. ORO y F. IBÁÑEZ

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

Abstract

In this paper we report the preparation of carboxilato rhodium compounds of the type [(1,5 - C₈H₁₂) Rh (R - COO)]₂, (R = - CH₃, - C₆H₅ and - CF₃). These compounds can be made by reaction of [(1,5 - C₈H₁₂) RhCl]₂ or [Rh (1,5 - C₈H₁₂)₂] ClO₄ with sodium carboxilates or either by reaction of [(1,5 - C₈H₁₂) RhCl]₂ with silver carboxilates, with yields in the last two cases better than 90 %. The infrared and nuclear magnetic resonance spectra have been recorded.

Introducción

La capacidad del 1,5-ciclooctadieno (COD) de formar complejos con metales del grupo VIIIa fue particularmente estudiada por Chatt et al. (1), siendo el primer compuesto sintetizado, [COD RhCl]₂ interesante compuesto diamagnético y dímero que permitió la preparación de otros complejos binucleares o mononucleares por reacciones de sustitución o ruptura de los átomos puente, pudiéndose incluir dentro de ellos el complejo [COD Rh (CH₃ - COO)]₂, compuesto en el que los grupos acetato forman puentes simétricos a través de los dos átomos de oxígeno que se enlazan con dos átomos de rodio y que puede ser preparado a través de la reacción de bis (1,5-ciclooctadieno)-μ μ'-diclorodirodio con acetato potásico.

Resultados y discusión

a) Preparación de los compuestos

En este artículo, describimos la preparación de complejos carboxilatos de rodio (I) del tipo [COD Rh (R - COO)]₂ para los que tres posibilidades pueden utilizarse (ver esquema 1).

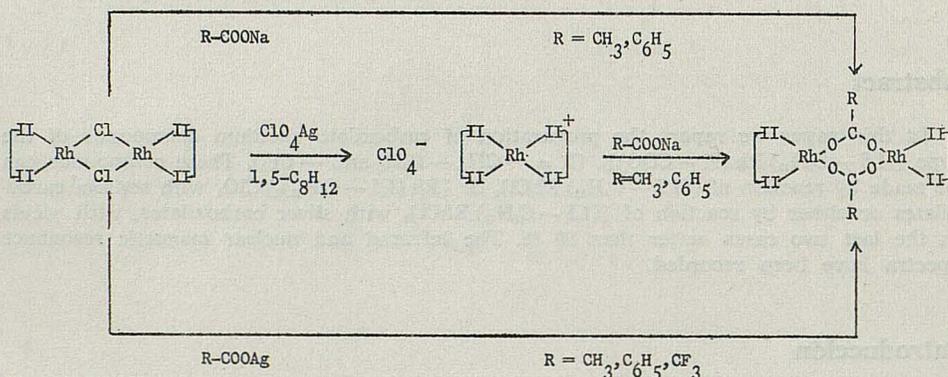
La primera posibilidad es la reacción directa de bis(1,5-ciclooctadieno)-μ μ'-diclorodirodio con benzoato o acetato sódico, siguiendo el procedimiento de Chatt y Venanzi (1) para dar lugar a la formación de bis(1,5-ciclooctadieno)-μ μ'-diacetato o dibenzoatodirodio (I).

El segundo método utilizado es la reacción de [COD RhCl]₂ con los correspondientes carboxilatos de plata. Tras filtrar el precipitado insoluble de cloruro de plata, queda una solución transparente de la que por evaporación se obtienen con rendimiento prácti-

camente cuantitativo los compuestos $[\text{COD Rh}(\text{R}-\text{COO})]_2$ donde R es $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ o $-\text{CF}_3$.

El tercer método es a través de la formación del compuesto catiónico perclorato de bis (1,5-ciclooctadieno) rodio (I)*, preparado directamente a través de la reacción de una solución en diclorometano de bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicloro-dirodio (I) con perclorato de plata en presencia de un exceso de 1,5-ciclooctadieno. Una vez filtrado el precipitado de cloruro de plata, se añade a la solución éter etílico para dar lugar a la formación de $\text{ClO}_4^-[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$ que ha mostrado ser uniuivalente en acetona y que presenta las bandas típicas del perclorato iónico, bajo simetría Td (3). Disoluciones de este compuesto en diclorometano reaccionan con acetato o benzoato sódico, produciéndose un sensible

Esquema 1



cambio de color de naranja a amarillo tras lo cual se añade éter etílico y se procede a la filtración con lo que se obtienen soluciones de los correspondientes carboxilatos, de las que pueden separarse por evaporación con rendimientos superiores al 90 %.

Intentos de obtener carboxilatos iónicos del tipo $(\text{R}-\text{COO})^-[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$ operando con carboxilatos de plata en presencia de 1,5-ciclooctadieno de un modo semejante al descrito en el perclorato iónico de bis(1,5-ciclooctadieno) rodio (I) conducen siempre a la formación de los carboxilatos neutros ya comentados.

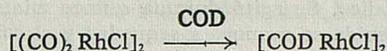
b) Espectroscopia infrarroja

Podría pensarse que la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ de las olefinas coordinadas proporcionará información acerca de la robustez del enlace metal-olefina. De hecho, durante los últimos años ha habido controversia acerca de la asignación de dichas frecuencias de tensión (4, 5, 6, 7). De acuerdo con las observaciones de Powell (8), puede decirse que las dos bandas de 1,5-ciclooctadieno más afectadas por coordinación son las bandas de 1658 cm^{-1} , en el infrarrojo (Banda I) y la banda de 1280 cm^{-1} en el Raman (Banda II), que al coordinarse descienden para el complejo bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicloro-dirodio (I) a 1475 cm^{-1} (infrarrojo) y 1241 (Raman), mostrando además que la Banda I, visible en el infrarrojo, es fundamentalmente debida a la tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$, de modo que para una serie de complejos isoestructurales de 1,5 ciclooctadieno, cuanto mayor es el enlace metal-olefina menores son las frecuencias de tensión de dichas olefinas. En consecuencia los datos de la Tabla I revelan pocas diferencias en el enlace metal-olefina, con valores muy

* El catión $[\text{Rh}(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})_2]^+$ ha sido previamente descrito (2).

similares para los complejos con acetato y benzoato, y un valor de $\nu(C=C)$ algo menor para el complejo trifluoroacetato que implicaría un enlace algo más robusto. Por otra parte las diferencias entre las frecuencias de tensión asimétrica y simétrica de los grupos carboxilato son compatibles (9) con carboxilatos puente, como lo corroboran las determinaciones de pesos moleculares.

Tratamiento con monóxido de carbono del perclorato de bis(1,5-ciclooctadieno) rodio (I) no conduce a sustitución de la diolefina. Esto mismo sucede para el compuesto bis(1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicloro-dirodio (I), aunque en este caso la reacción inversa es viable, de modo que el ciclooctadieno es capaz de desplazar al monóxido de carbono (1):



Finalmente es conveniente destacar que no se observan notables diferencias en el comportamiento de los tres carboxilatos estudiados, a pesar de las características tan distintas que presentan sus ácidos carboxílicos.

TABLA I. — Datos infrarrojos (cm^{-1})

Compuesto	Banda I	ν_{as} (COO)	ν_{sim} (COO)
COD	1658 (8)	—	—
$[COD RhCl]_2$	1475 (8)	—	—
$[COD Rh(CF_3 - COO)]_2$	1474	1677	1448
$[COD Rh(CH_3 - COO)]_2$	1478	1572	1424
$[COD Rh(C_6H_5 - COO)]_2$	1479	1566	1400

Parte experimental

Preparación de los compuestos

El material de partida bis(1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicloro-dirodio (I) se preparó según el procedimiento previamente establecido (1).

Las preparaciones según el primer método se realizaron de un modo similar al método usado por Chatt y Venanzi (1) para la formación de $[COD Rh(CH_3 - COO)]_2$ pero utilizando benzoato y acetato sódico (en lugar de potásico).

Como ejemplo de preparaciones a través del segundo método relataremos el siguiente compuesto:

Bis(1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -ditrifluoroacetato-dirodio (I):

0,20 gramos de $[COD RhCl]_2$ se disolvieron en una pequeña cantidad de cloroformo, añadiendo a continuación 0,18 gramos de $CF_3 - COOAg$, manteniéndolo en agitación, en ausencia de la luz, durante una hora. A continuación se filtró y la solución se evaporó a sequedad dando un sólido amarillo de composición $C_{20}H_{24}O_4F_6Rh_2$ (encontrado: C, 37,7 %; H, 3,9 %; Calculado: C, 37,04 %; H, 3,70 %). Su espectro de resonancia magnética protónica muestra resonancias en 5,68 τ (ocho hidrógenos metilénicos) y 8,08 τ (restantes ocho hidrógenos metilénicos).

El tercer método utilizado implica la preparación previa del complejo catiónico:

Perclorato de bis(1,5-ciclooctadieno) rodio (I):

0,29 gramos de $[COD RhCl]_2$ se disolvieron en diclorometano, adicionando a continuación 0,7 mls. de $1,5-C_8H_{12}$ y 0,25 gramos de ClO_4Ag . Se agitó durante quince minutos, se filtró el cloruro de plata precipitado, quedando así una solución roja a la que se le añadió éter etílico que precipitó el complejo, que fue separado por filtración. $C_{16}H_{24}O_4ClRh$

(encontrado: C, 45,5 %; H, 5,6 %; calculado: C, 45,87 %; H, 5,73 %). Δ (acetona) = $132 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ ml}^{-1}$. Su espectro de resonancia magnética nuclear muestra ocho hidrógenos olefínicos en $4,62 \tau$ y dieciséis hidrógenos metilénicos en $7,42 \tau$, mientras que el grupo perclorato iónico presenta sus dos bandas infrarrojas características en 1091 y 618 cm^{-1} (espectro en diclorometano).

A partir de este compuesto puede procederse a la preparación de los carboxilatos puente. Así:

Bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dibenzoato-dirodio:

A una solución en diclorometano de $\text{ClO}_4^- [\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$ (0,16 gramos) se le añadieron 0,66 gramos de benzoato sódico. Se agitó durante quince minutos, se añadió éter etílico, y se filtró. La solución obtenida se evaporó a sequedad y el compuesto residual se purificó por precipitación al añadir éter de petróleo a soluciones clorofórmicas. $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (encontrado: C, 51,8 %; H, 5,1 %; calculado: C, 50,60 %; H, 5,12 %). Peso molecular determinado en solución bencénica: Encontrado 680, calculado para el dímero 664. El espectro de resonancia protónica muestra resonancias en $2,08 \tau$ (cuatro hidrógenos en posición α al grupo carboxilato) $2,66 \tau$ (restantes seis hidrógenos aromáticos) $5,67 \tau$ (ocho hidrógenos olefínicos) $7,17 \tau$ (ocho hidrógenos metilénicos) y $8,14 \tau$ (restantes ocho hidrógenos metilénicos).

Medidas físicas

Los espectros infrarrojos se realizaron en un espectrofotómetro Beckman IR20A, en fase dispersa (nujol y hexaclorobutadieno) o en disolución de diclorometano o benceno. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un Perkin-Elmer R-12B, 60MHz, en CDCl_3 , estando los desplazamientos químicos referidos a tetrametilsilano como standard. Las conductividades se realizaron sobre disoluciones aproximadamente $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, en un conductímetro Metrohm A. G., y las determinaciones de peso molecular en soluciones bencénicas con un aparato Hitachi-Perkin Elmer 115.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. CHATT y L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 4735 (1957).
- (2) M. GREEN, T. A. KUC y S. H. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 2334 (1971).
- (3) J. PEONE y L. VASKA, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 10, 511 (1971).
- (4) A. A. BABOUSHKIN, L. A. GRIBOV y A. D. GELMAN, *Dolk. Akad. Nauk. USSR*, 123, 461 (1958).
- (5) D. M. ADAMS y J. CHATT, *Chem. Ind. (London)*, 149 (1960).
- (6) M. J. GROGAN y K. NAKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 918 (1968).
- (7) J. HIRAIISHI, *Spectrochimica Acta*, 25 A, 749 (1969).
- (8) D. B. POWELL y T. J. LEEDHAM, *Spectrochimica Acta*, 28 A, 337 (1971).
- (9) T. A. STEPHENSON, E. BANNISTER y G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 2538 (1964).

REACCIONES CON MONOXIDO DE CARBONO DE COMPLEJOS BINUCLEARES DE 1,5-CICLOOCTADIENO-RODIO (I) CONTENIENDO PUENTES HALOGENO, CARBOXILATO Y ALCOHOLATO

P O R

R. USÓN, L. A. ORO y J. A. CUCHI

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

Abstract

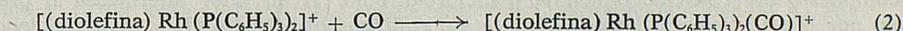
In this paper we report the reaction with carbon monoxide of several binuclear compounds of the type $[(1,5-C_8H_{12}) Rh X]_2$ ($X = Br, I, R-COO$ and OR).

In these compounds, the 1,5-cyclooctadiene is easily expelled by bubbling carbon monoxide through its solutions. Interestingly the presence of water induces reduction of the binuclear compounds with carboxylato and alcohoxy bridges with formation of $Rh_4(CO)_{12}$ and $Rh_6(CO)_{16}$. A new method for the preparation of $Rh_6(CO)_{16}$ is proposed.

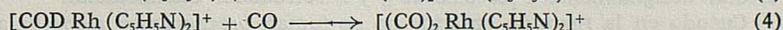
Introducción

Ha sido descrito (1) que la interacción de diolefinas cíclicas con complejos cisdicarbonyl-rodio (I) puede producir tres distintos tipos de compuestos: formación de un aducto pentacoordinado, desplazamiento de un solo grupo carbonilo y desplazamiento de ambos carbonilos. En cuanto a la reacción inversa, es decir desplazamiento de la diolefina por monóxido de carbono sobre complejos de rodio (I), es algunas veces viable, presentándose dos de estas posibilidades:

a) Formación de aductos pentacoordinados. Por ejemplo:



b) Sustitución de la diolefina por grupos carbonilo. Así:

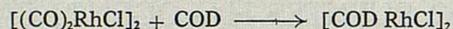


Hasta el momento y para complejos de rodio (I) conteniendo diolefinas han sido realizados estudios sobre reacciones de monóxido de carbono con especies mononucleares y de tipo catiónico (2, 3, 4, 5, 6), pero no con especies dímeras. Por este motivo hemos estudiado la interacción con monóxido de carbono de complejos dímeros de 1,5-ciclooctadieno (COD) con diversos grupos puente.

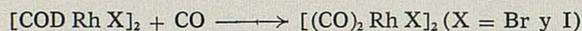
Resultados y discusión

a) Reacción con CO de compuestos $[(\text{COD RhX})_2]$ ($X = \text{Cl, Br y I}$)

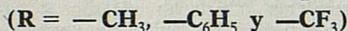
Es conocido (7) que el 1,5-ciclooctadieno desplaza fácilmente el monóxido de carbono del compuesto bis (dicarbonil)- μ, μ' -diclorodirodio (I):



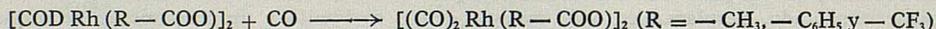
Sin embargo la reacción inversa, tratamiento con monóxido de carbono de bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicloro-dirodio (I), no produce modificación alguna. Admitiendo como hipótesis que el efecto *trans* puede ser operativo en complejos de rodio (I) (7), debería esperarse que la sustitución de átomos de cloro por átomos de bromo o yodo hiciera más factible el desplazamiento de la diolefina por monóxido de carbono. Efectivamente, esto es así, de modo que borboteo de monóxido de carbono a través de disoluciones de bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dibromo o diiodo-dirodio (I) conducen a la sustitución de 1,5-ciclooctadieno y formación de los correspondientes derivados dicarbonilados, de acuerdo con la creciente influencia *trans* de los halógenos al aumentar su tamaño, entendiéndose como influencia *trans* el grado en que un ligando debilita el enlace *trans* a sí mismo (8).



b) Reacción con CO de compuestos $[\text{COD Rh (R-COO)}]_2$



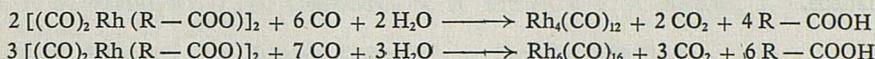
Dentro de esta misma línea, simple borboteo de CO a través de disoluciones bencénicas de $[\text{COD Rh (R-COO)}]_2$ produce un rápido cambio de color de las disoluciones inicialmente amarillas a tonalidades rojizas, de modo que al cabo de veinte minutos toda la diolefina ha sido sustituida por grupos carbonilo, formándose así los compuestos dicarboxílicos $[(\text{CO})_2 \text{Rh (R-COO)}]_2$ que habían sido preparados previamente por Lawson y Wilkinson (9) a través de reacciones metatéticas de $[(\text{CO})_2 \text{Rh Cl}]_2$ con R-COO Ag . Es conveniente resaltar que debe de tenerse especial cuidado en que los disolventes utilizados sean secos previamente y que el monóxido de carbono utilizado sea lavado con SO_4H_2 , para evitar trazas de humedad.



Teniendo en cuenta las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ de los compuestos $[\text{COD Rh (R-COO)}]_2$, ya conocidas (10), y dado que éstas pueden utilizarse como una medida de la robustez del enlace metal-olefina (11), es de destacar que a pesar de presentar $\nu(\text{C}=\text{C})$ en el compuesto bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicloro-dirodio (I) un valor intermedio al presentado por bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -diacetato o dibenzoato-dirodio (I) y bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -ditrifluoroacetato-dirodio (I), el monóxido de carbono es capaz de desplazar la diolefina de los tres carboxilato puente, siendo una posible explicación que la influencia *trans* del grupo carboxilato puente y del cloro puente es lo suficientemente distinta para afectar desigualmente a los enlaces σ y π retrodonor olefina-metal.

Cuando en la reacción anterior no se toman precauciones respecto a la humedad los espectros infrarrojos de las disoluciones ponen de manifiesto la aparición de bandas correspondientes a carbonilos puente, produciéndose además la formación de los correspondientes ácidos carboxílicos. Con objeto de separar los compuestos formados se realizaron cromatografías en columna de gel de sílice, sobre el residuo de evaporación, pudiéndose comprobar que la banda más rápida en la elución estaba constituida por mezclas de $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ cuando los tiempos de paso del monóxido de carbono no

habían sido muy largos o prácticamente $Rh_2(CO)_{16}$, cuando el borboteo de CO se realizaba durante varias horas. Estos hechos nos demuestran que la humedad presente es la responsable del proceso pudiéndose proponer, análogamente a lo sugerido por Chini (12) para $[(CO)_2RhCl]_2$ que las reacciones que se producen son las siguientes:



siendo observable un apreciable aumento del rendimiento en los carbonilos de rodio (0) si se adicionan pequeñas cantidades de agua. Esto nos llevó a pensar en un posible método de preparación de $Rh_6(CO)_{16}$ dada la fácil accesibilidad que presentan los compuestos bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicarboxilato-dirodio (I), y que de un modo similar al método de Chini et al. (12) no nos exige el empleo de altas presiones típico del método de Stone et al. (13). Así basta un simple borboteo de monóxido de carbono durante seis horas a través de disoluciones en metanol:agua (proporción 30:1) de compuestos del tipo bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicarboxilato-dirodio (I), para que se produzca la aparición de un precipitado de $Rh_6(CO)_{16}$ con rendimiento del orden del 70 %.

Creemos por otra parte, conveniente destacar que tratamiento bajo las mismas condiciones de los compuestos bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dibromo o diiodo-dirodio (I) no conducen a la formación de carbonilos de rodio (0).

c) Reacción con CO de compuestos $[COD Rh(RO)]_2$ ($R = -CH_3$ y $-C_6H_5$)

Es bien conocido que la reacción de bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicloro-dirodio (I) con metanolato sódico conduce a la formación de bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dimetanolato-dirodio (I) (7). De un modo paralelo puede también sintetizarse el compuesto bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -difenolato-dirodio (I), no previamente descrito, aunque un mejor método preparativo lo constituye utilizar fenolato de talio (I) en lugar de fenolato sódico, debido a la alta insolubilidad del cloruro de talio (I).

Ambos compuestos en solución clorofórmica reaccionan inmediatamente con monóxido de carbono, siendo tal la velocidad de la reacción que no se han podido aislar los esperados carbonilos puente $[(CO)_2Rh(RO)]_2$, $R = -CH_3$ y $-C_6H_5$ (14) por producirse la rápida formación de $Rh_4(CO)_{12}$.

Sin embargo si el paso de monóxido de carbono se realiza sobre estos compuestos disueltos en metanol-agua se obtiene al cabo de unas horas un precipitado de $Rh_6(CO)_{16}$, hechos que ponen de manifiesto que la elección del disolvente permite la obtención selectiva de $Rh_4(CO)_{12}$ y $Rh_6(CO)_{16}$.

Parte experimental

La síntesis de los compuestos bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dicarboxilato-dirodio se efectuó por métodos anteriormente descritos (7) (10).

La preparación del compuesto bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -dimetanolato-dirodio se realizó según el método de Chatt y Venanzi (7).

La preparación de bis (1,5-ciclooctadieno)- μ, μ' -difenolato-dirodio se realizó del modo siguiente:

0,040 gramos de $[COD Rh Cl]_2$ se disolvieron en 20 mls. de cloroformo anhidro, añadiendo a continuación 0,047 gramos de fenolato de talio (I). Se agitó en ausencia de la luz durante 12 horas y a continuación se filtró, y se evaporó a sequedad obteniendo un sólido amarillo de composición $C_{28}H_{34}O_2Rh_2$ (encontrado: C, 55,67 %; H, 5,66 %; calculado: C, 55,28 %; H, 5,63 %). Dicho sólido mostró por espectrometría de masas su pico molecular en 608, así como la pérdida de un grupo $-C_6H_5O$, en 517, siendo asimismo observable

la transición metaestable ($P \rightarrow P - C_6H_5O$) en 436, así como la ruptura del puente y formación de $(1,5-C_6H_{12})Rh(C_6H_5O)$ en 304. Su espectro de resonancia magnética protónica muestra resonancias en 5,23 τ (ocho hidrógenos olefínicos), 6,81 τ (ocho hidrógenos metilénicos) y 7,68 τ (restantes ocho hidrógenos metilénicos), además de los diez hidrógenos aromáticos.

Reacción de los compuestos de 1,5-ciclooctadieno con monóxido de carbono

A través de una solución de los complejos anteriores en el disolvente adecuado (Tabla I), se pasó una corriente de monóxido de carbono durante veinte minutos, produciéndose así la formación del correspondiente derivado dicarbonilado, identificado por espectroscopia infrarroja.

T A B L A I

<i>Compuesto</i>	<i>Disolvente</i>
[COD RhBr] ₂	CHCl ₃ , hexano
[COD RhI] ₂	C ₆ H ₆
[COD Rh (R - COO)] ₂	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , acetato de etilo

Por simple paso de una corriente de monóxido de carbono, durante seis horas, a través de disoluciones de cualquiera de los tres carboxilatos descritos disueltos en la mínima cantidad de disolvente (metanol-agua, 30:1), se puede obtener $Rh_6(CO)_{16}$ con rendimiento de alrededor del 70 %.

En el caso particular de los compuestos [COD Rh (RO)]₂, borboteo de CO a través de soluciones clorofórmicas durante algunos minutos conduce a la formación de $Rh_4(CO)_{12}$, mientras que en el caso de utilizar metanol-agua (30:1) se produce en seis horas la aparición de un precipitado de $Rh_6(CO)_{16}$.

General

Los compuestos carbonilados descritos en este trabajo han sido previamente preparados (9), (13), (14), (15), (16) por otras rutas sintéticas. Su identificación ha sido realizada fundamentalmente por técnicas espectroscópicas y determinaciones de pesos moleculares.

Los espectros infrarrojos se realizaron en dispersiones de nujol y en disolventes varios en un espectrofotómetro Beckman IR-20A. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un aparato Perkin-Elmer R-12B, utilizando CDCl₃ como disolvente. Las conductividades se realizaron sobre disoluciones aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$ M. en un conductímetro Metrohm A. G., las determinaciones del peso molecular en soluciones bencénicas con un aparato Hitachi-Perkin Elmer 115 y los espectros de masas se obtuvieron en un aparato A E I-M.S.9. Las separaciones cromatográficas se realizaron en columnas de gel de sílice utilizando acetato de etilo como eluyente.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Y. S. VARSHAVSKY, T. G. CHERKASOVA, N. A. BUZINA y V. A. KORMER, *J. Organometal. Chem.*, **77**, 107 (1974).
- (2) R. R. SCHROCK y J. A. OSBORN, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2397 (1971).
- (3) P. FOUGEROUX, B. DENISE, R. BONNAIRE y G. PANNETIER, *J. Organometal. Chem.*, **60**, 375 (1973).
- (4) B. DENISE y G. PANNETIER, *J. Organometal. Chem.*, **63**, 423 (1973).
- (5) C. COCEVAR, G. MESTRONI y A. CAMUS, *J. Organometal. Chem.*, **35**, 389 (1972).
- (6) G. MESTRONI, A. CAMUS y G. ZASSINOVICH, *J. Organometal. Chem.*, **65**, 119 (1974).
- (7) J. CHATT y L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 4735 (1957).
- (8) A. PIDCOK, R. E. RICHARDS y L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1707 (1966).
- (9) D. N. LAWSON y G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1900 (1965).
- (10) R. USÓN, L. A. ORO y F. IBÁÑEZ, *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, **30**, 169 (1975).
- (11) D. B. POWELL y T. J. LEEDHAM, *Spectrochimica Acta*, **28 A**, 337 (1971).
- (12) P. CHINI y S. MARTINENGO, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 315 (1969).
- (13) S. D. CHASTON y F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc.*, **A**, 500 (1969).
- (14) A. VIZI-OROSZ, G. PÁLYI y L. MARKÓ, *J. Organometal. Chem.*, **57**, 379 (1973).
- (15) W. HIEBER y H. LAGALLY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **251**, 96 (1943).
- (16) C. GARLAND y J. WILT, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1094 (1962).

COMPLEJOS DE NIQUEL (II) CON 1,2 PROPILENODIAMINA Y ANIONES CARBOXILATO. PREPARACION Y PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS*

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN y R. FLORIA SUÁREZ

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

Abstract

Several complexes of formula $Ni(1,2 \text{ propilenediamine})_2L_2$, in which L is one of the ligands of the series CH_3-COO^- , $CH_2Cl-COO^-$, $CHCl_2-COO^-$, CCl_3-COO^- or CF_3-COO^- have been prepared.

From the chemical behaviour and the IR and V-UV spectra of these complexes inferences about the structure of the existing coordination core have been obtained.

Calculations based on the crystal-field model have been carried out and the values of the «dipole moments» of the ligands in this way obtained have been compared with those already existing for similar complexing molecules.

Introducción

En trabajos anteriores (1) y (2) se describieron los complejos de níquel que forma la mesoestilbenodiamina (m-stien), acompañada de una serie de aniones orgánicos e inorgánicos. En especial los compuestos encuadrados en la serie de los carboxilatos de bis-mesoestilbenodiamina níquel suministraron, por su solubilidad en cloroformo, un material muy adecuado para ensayar la capacidad del modelo de campo cristalino para describir los datos espectroscópicos experimentales en la zona del visible-ultravioleta en el caso de complejos con simetrías D_{4h} . Además de lo anterior, los datos obtenidos, permitieron avanzar algún esquema cualitativo sobre las razones que determinaban el peculiar comportamiento magnetoquímico de los bis complejos de níquel y mesoestilbenodiamina.

Creando que todos los datos que se aporten en esta dirección pueden contribuir a clarificar las cuestiones básicas planteadas en (1) y (2) así como ayudar a clarificar el problema de la validez del modelo del campo cristalino, hemos llevado a cabo un estudio de los complejos que forma la 1,2 propilenediamina con el níquel y con una serie de aniones carboxilato.

En lo que sigue, se describen los resultados obtenidos en la preparación de los complejos así como los datos de índole química deducibles de todo el trabajo experimental.

* Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de R. Floria.

Preparación y caracterización de los complejos obtenidos

1. Reactivos utilizados

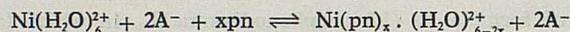
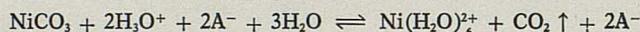
La 1,2 propilenodiamina fue un producto reactivo analítico de calidad «purisimum» de la casa FLUKA. Se empleó sin mayor purificación.

El carbonato de níquel fue un producto de la casa UCB de calidad «reactivo de análisis».

Los ácidos carboxílicos fueron, en todos los casos, productos comerciales de calidad «reactivo de análisis».

2. Métodos de obtención

El método de preparación fue en todos los casos análogo. Consistió en la realización en dos etapas y en medio acuoso de las reacciones:



en las que A^- es el anión correspondiente cuyo complejo se deseaba obtener. Por este método, empleando las cantidades estequiométricas de reactivos, la disolución acuosa final contenía sólo el complejo buscado.

En la primera fase de la reacción, se favorecía el desplazamiento del CO_2 mediante un ligero calentamiento a 50-60°C.

En los casos en los que $x = 2$ es decir, en la obtención de complejos bis, hemos observado que la adición de amina producía casi inmediatamente el cambio a color azul oscuro de la disolución verde procedente de la primera fase. El pH de la disolución del complejo resultó siempre del orden de 6.

Por evaporación al aire y a temperatura de 30-40°C de las disoluciones de los complejos se obtenían sólidos cristalinos en unos casos y masas más o menos vítreas en otros, dependiendo en general este comportamiento de la capacidad de retención del agua de mojadura que presentaba cada producto final.

Como el objetivo de nuestro estudio era obtener los complejos anhidros de níquel y 1,2 propilenodiamina con cada uno de los ácidos carboxílicos indicados con el fin de estar seguros en el estudio físico-químico de que sus aniones actuaban como verdaderos ligandos del complejo, los productos obtenidos, especialmente en los casos en que se observó que eran higroscópicos (complejos con acetato, monocloraacetato y dicloroacetato), se desecaron a vacío en presencia de pentóxido de fósforo y, luego, se cristalizaron de cloroformo.

A partir de este punto, como cada uno de los compuestos obtenidos presentó alguna particularidad propia que merece la pena señalar vamos a hacer un breve resumen de lo más destacado de su comportamiento y propiedades.

2.1. Acetato de bis 1,2 propilenodiamina níquel

El producto procedente de la cristalización en cloroformo es un sólido azul pálido muy higroscópico, que al aire se convierte rápidamente en una pasta viscosa que no tiene una composición definible por análisis. Tras varios días de secado al vacío en presencia de P_2O_5 , el polvo seco resultante, analizado de su contenido en C, N y H en un analizador elemental Perkin-Elmer modelo 240, dio como resultados: C = 37,08 % N = 17,41 % y H = 9,63 %. Estos porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno corres-

ponden a un compuesto de fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [Teóricos: C = 36,95 %, N = 17,23 % y H = 8,06 %] si se acepta que, debido a su gran higroscopicidad, es muy probable que los resultados del análisis de hidrógeno sean altos a pesar de las precauciones tomadas para llevarlos a cabo.

La preparación de este compuesto en estado anhidro se describe también en (3).

2.2. Monocloroacetato de bis 1,2 propilenodiamina níquel

La obtención del complejo se llevó a cabo por el método general pero, dado que el ácido monocloroacético puede hidrolizarse fácilmente conduciendo al anión $\text{HOCH}_2 - \text{COO}^-$, especialmente si se calienta la masa de reacción o existe en el medio ácido libre sin neutralizar, realizamos la síntesis siempre en frío (temperatura ambiente) y manteniendo continuamente en el medio de reacción, durante la fase de producción del monocloroacetato de níquel, un ligero exceso de CO_3Ni . Además, con el fin de que el medio fuese lo menos hidrolizante posible, la 1,2 propilenodiamina se añadió disuelta en alcohol y se procuró que el líquido de reacción durante la segunda fase de la obtención contuviera siempre más alcohol que agua.

El compuesto procedente de la cristalización en acetona, tras su secado a vacío en presencia de P_2O_5 , es un sólido azul claro, higroscópico, que dio como análisis: C = 30,36 %, N = 14,01 % y H = 6,60 %. Estos porcentajes corresponden a un compuesto de fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2 \cdot (\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$ [Teóricos: C = 30,49 %, N = 14,22 % y H = 6,14 %].

2.3. Dicloroacetato de bis 1,2 propilenodiamina níquel

La evaporación a sequedad de la disolución acuosa procedente de la síntesis dio lugar a un sólido azul claro, mucho menos higroscópico que los correspondientes acetato y monocloroacetato, pero que exige todavía su manejo en atmósfera inerte.

El producto procedente de la cristalización en cloroformo analizado de carbono, nitrógeno e hidrógeno dio: C = 25,96 %, N = 12,19 % y H = 4,99 %, porcentajes que corresponden a un complejo de fórmula: $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COO})_2$ [Teóricos: C = 25,95 %, N = 12,10 % y H = 4,79 %].

2.4. Tricloroacetato de bis 1,2 propilenodiamina níquel

El producto resultante de la evaporación a sequedad de la disolución acuosa procedente de la síntesis es un sólido azul violáceo, no higroscópico, y que recristalizado de cloroformo dio un compuesto cuyo análisis resultó: C = 22,55 %, N = 10,45 % y H = 3,72 %. Los tantos por ciento reseñados corresponden a la fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2 (\text{Cl}_3\text{C} - \text{COO})_2$ [Teóricos: C = 22,59 %, N = 10,53 % y H = 3,79 %].

Sospechando que este producto pudiera aparecer ya como anhidro de la simple cristalización en agua, se hizo tal operación, apareciendo como resultado unos cristales azules, perfectamente estables al aire, y cuyo análisis coincide con el correspondiente al complejo anhidro [C = 22,47 %, N = 10,62 % y H = 3,78 %].

2.5. Trifluoroacetato de bis 1,2 propilenodiamina níquel

El sólido procedente de la disolución acuosa de síntesis no era higroscópico por lo que, sin más secado se recristalizó de cloroformo. El producto azul violáceo así obtenido se analizó de carbono, nitrógeno e hidrógeno. Los resultados de análisis: C = 26,04 %, N = 12,14 % y H = 4,64 % responden a un compuesto de fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2 (\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. [Teóricos: C = 26,11 %, N = 12,18 % y H = 5,04 %]. Vamos a denominar a este complejo Trifluoro I.

El hecho de que, a diferencia de lo que ocurre en los complejos de los ácidos acetato, monocloroacetato y dicloroacetato, el agua presente en la molécula responde a una estequiometría definida, unido a la circunstancia de que el color del trifluoroacetato es muy

semejante al del complejo formado por el ácido tricloroacético, compuesto en el que, con seguridad, el anión tricloroacetato actúa como ligando en la primera esfera de coordinación del níquel, nos llevaron a suponer que tal cosa debía de suceder también en el trifluoroacetato. Con el fin de probar esta hipótesis, desecamos a vacío en presencia de P_2O_5 el complejo hidratado descrito, obteniendo un compuesto anhidro cuyo análisis: C = 28,36 %, N = 13,22 % y H = 4,53 % es bastante próximo al teórico que correspondería a la fórmula $Ni(pn)_2(F_3C-COO)_2$. [Teóricos: C = 27,74 %, N = 12,94 % y H = 4,65 %].

Además de lo anterior, pensando que la forma obtenida con $1,5 H_2O$ pudiera no ser la termodinámicamente estable sino la consecuencia de una «extracción» con cloroformo de un producto todavía mojado con agua en exceso, cristalizamos de agua el complejo hidratado obteniendo como resultado unos cristales azul violáceos que, una vez secos al aire, dieron como resultado de un análisis elemental los valores de C = 26,59 %, N = 12,35 % y H = 4,61 % que se corresponden muy bien a un complejo de fórmula $Ni(pn)_2(F_3C-COO)_2 \cdot H_2O$. [Teórico: C = 26,63 %, N = 12,42 % y H = 4,91 %]. Creemos que este es el complejo termodinámicamente estable en presencia de agua y para distinguirlo del hidratado con $1,5 H_2O$ lo vamos a llamar Trifluoro II.

2.6. Acetato de tris 1,2 propilendiamina níquel

Se preparó por el método general. La disolución del complejo, de color violáceo se evaporó a sequedad a $40-50^\circ C$. El sólido resultante se recrystalizó de metanol, se filtró, lavó con acetona y se secó a vacío sobre P_2O_5 . Los cristales de color rosa pálido así obtenidos, algo higroscópicos, dieron como análisis elemental: C = 35,13 %, N = 19,21 % y H = 9,08 %, valores que corresponden bien a un complejo de fórmula $Ni(pn)_3(CH_3-COO)_2 \cdot H_2O$. [Teórico: C = 35,88 %, N = 19,31 % y H = 9,26 %].

2.7. Perclorato de tris 1,2 propilendiamina níquel

Se obtuvo por el mismo método que el acetato de tris 1,2 propilendiamina ya descrito. Por evaporación a sequedad de la disolución violácea obtenida apareció un sólido rosa-violáceo que, una vez filtrado y lavado con metanol varias veces se recrystalizó de agua a $70-80^\circ C$. El producto final dio como resultado de los análisis de C, H y N los valores siguientes: C = 22,52 %, N = 17,51 % y H = 6,30 %, valores que coinciden bien con los teóricos que corresponden a un compuesto de fórmula $Ni(pn)_3(ClO_4)_2$. [Teórico: C = 22,52 %, N = 17,60 % y H = 6,43 %]. Ya en (4) se describe este compuesto.

Comportamiento espectroscópico de los complejos

1. Espectroscopía infrarroja

Se llevó a cabo en la región de 4000 a 650 cm^{-1} , empleando la técnica del nujol y ventanas de cloruro sódico, en un espectrofotómetro Beckman IR modelo 20 A.

El objetivo por el que se realizaron estos espectros fue doble: Comprobar la presencia o ausencia de agua en los complejos preparados y comparar entre sí los diferentes espectros con el fin de observar las diferencias que pudieran ponerse de manifiesto en las zonas en que aparecen vibraciones propias del grupo NH_2 .

Las frecuencias más interesantes desde el punto de vista de nuestro estudio se recogen en la Tabla 1.

TABLA 1

 Frecuencias de vibración de los complejos preparados, en cm^{-1} , para la zona de 4000 a 1200 cm^{-1}

Complejo	$\nu(\text{OH})$	$\nu_1(\text{NH})$	$\nu_2(\text{NH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{COO}^-)$ anti.	$\nu(\text{COO}^-)$ sim.
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{CH}_3 - \text{COO})_2$	—	3268 (m)	3135 (m)	—	(1592)	1558 (f)	1397 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$	—	3268 (m)	3155 (m)	1750(m)?	(1613)	1587 (f)	1377 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COO})_2$	—	3356 (m)	3205 (m)	—	1597 (f)	1645 (f)	1350 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_3\text{C} - \text{COO})_2$	—	3356 (m)	3300 (m)	—	1590 (f)	1672 (f)	1312 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2$	—	3289 (m)	3205 (m)	—	1603 (m)	1684 (f)	1429 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	(3400)	3289 (m)	3205 (m)	—	1600 (m)	1667 (f)	1431 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(3400)	3279 (m)	3165 (m)	1626 (m)	(1562)	1548 (f)	1391 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{ClO}_4)_2$	—	3333 (m)	3279 (m)	—	1582 (m)	—	—

(f) = fuerte.
(m) = media.
(d) = débil.

TABLA 1 (continuación)

 Frecuencias de vibración de los complejos preparados, en cm^{-1} , para la zona de 1200 a 650 cm^{-1}

Compuesto	Vibraciones carbono halógeno	Vibraciones de esqueleto
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		(1014), 986 (m)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$	770 (d)	(1065), 1016 (m)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COO})_2$	822 (m), 783 (m), 692 (m)	1048 (d), 1003 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_3\text{C} - \text{COO})_2$	843 (f), 745 (m), 679 (f)	1056 (m), 1030 (m), 1000 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2$	1200 (m), 1174 (m), 1134 (m) 835 (d), 797 (d), 720 (d)	1059 (m), 1027 (m), 996 (m)
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	1200 (m), 1170 (m), 1130 (m) 835 (m), 797 (m), 722 (d)	1044 (m), 1028 (m), (1018)
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	1071 (m), 1042 (m), 1018 (f)
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{ClO}_4)_2$	—	1040 (m), 1010 (m)

2. Espectroscopía visible-ultravioleta

Utilizando un espectrofotómetro Beckman modelo DU, provisto cuando fue necesario de los accesorios de reflectancia difusa, se llevaron a cabo tres clases de espectros.

2.1. Espectros en estado sólido

Se realizaron en la región de 8000 a 28000 cm^{-1} empleando como patrón de reflectancia carbonato de magnesio.

En general, en el caso de los complejos anhidros, los espectros obtenidos poseían dos bandas en la zona de 9000 a 12000 cm^{-1} , una banda asimétrica en la zona de 17000 cm^{-1} y el inicio de otra en la zona de 28000 cm^{-1} . Los números de onda correspondientes a las posiciones de los máximos reconocibles a simple vista en estos espectros se recogen en la Tabla 2.

TABLA 2

*Espectros de los complejos sólidos en la región visible-ultravioleta próximo.
Frecuencias en cm^{-1}*

<i>Complejo</i>	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{CH}_3 - \text{COO})_2$	9950	12092	—	18050	hacia 29000
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$	—	10810*	—	17636	»
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COO})_2$	9900**	—	—	17793	»
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_3\text{C} - \text{COO})_2$	9434	12500	13513	18018	»
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_2\text{C} - \text{COO})_2$	9276	12568	13245	18181	»
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2 \cdot 1.1/2 \text{H}_2\text{O}$	9302	12076	13333	18181	»
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{CH}_3 - \text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	11422	12422	—	18690	»
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{ClO}_4)_2$	11236	—	—	18348	»

* Es una banda muy ancha y asimétrica hacia la zona de bajas ν .

** Es una banda muy ancha pero simétrica.

En la Tabla 2, además de los espectros de los complejos anhidros se recogen también los de los tris-complejos con expresión de las transiciones observadas.

Es interesante decir que los espectros de la mayor parte de los complejos anhidros se hicieron sobre las muestras contenidas en una célula de absorción de cuarzo de 0,1 mm de espesor, provistas de tape. El motivo de este montaje fue el carácter higroscópico de los compuestos. Con esta técnica, y al menos aparentemente, no parece que hubiese cambiado el grado de hidratación de los complejos durante las dos horas que, aproximadamente, dura la recogida del espectro por reflexión.

2.2. Espectros en disolución acuosa

Además de los espectros en estado sólido, se recogieron los espectros en disolución acuosa. Utilizando disoluciones de 30000, 12000 y 6000 γ por centímetro cúbico y células de cuarzo de 1 cm. de recorrido, se determinaron los coeficientes de extinción que presentan las tres bandas principales y un hombro que aparecen en todos los espectros medidos. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

2.3. Espectros en disolución clorofórmica

Los espectros visible-ultravioleta de disoluciones clorofórmicas de los bis-complejos anhidros de níquel con estilbenodiamina y los ácidos acético y haloacéticos resultaron ser, (2), muy interesantes como test para la teoría de Ballhausen sobre complejos con simetría D_{4h} (5), a la vez que permitieron la deducción aproximada de magnitudes propias de los ligandos potencialmente capaces de poner de manifiesto las propiedades perturbantes de las diaminas en su papel de creadoras de campos cristalinos. Parece lógico que tal

TABLA 3

Espectros en disolución acuosa de los complejos preparados en la zona del visible ultravioleta

Complejo	$\nu_1 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_1	$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_2	$\nu_3 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_3	$\nu_4 \text{ cm}^{-1}$	ϵ_4^*
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{CH}_3 - \text{COO})_2$	10752	6.52	17636	5.33	28170	10.59	(35087)	48
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$	10729	6.74	17391	5.13	28089	10.55	(35087)	—
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COO})_2$	10775	6.78	17605	5.46	28328	11.89	(37037)	40
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_3\text{C} - \text{COO})_2$	10870	6.86	17640	5.62	28250	10.56	(37037)	—
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2$	10787	6.74	17636	5.44	28248	10.06	(37735)	19
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_2$	11236	7.70	18348	7.12	28985	9.70	—	—
$\text{Ni}(\text{pn})_3(\text{ClO}_4)_2$	11236	7.19	18416	6.90	29498	15.81	—	—

* Estos coeficientes de extinción corresponden a bandas que aparecen como hombros de la muy intensa banda de 40.000 cm^{-1} que existe en todos los compuestos que poseen grupos carboxilato por ello, los valores dados son sólo indicativos.

posibilidad exista también en los complejos anhidros de níquel y 1,2 propilenediamina por lo que, a fin de disponer de datos espectroscópicos, se recogieron en un aparato Beckman DU los espectros en disolución clorofórmica de los complejos «dis» antes descritos utilizando células de 1 cm. de recorrido y disoluciones de 30000, 12000 y 6000 γ por centímetro cúbico, respectivamente. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.

TABLA 4

Espectros en la región visible-ultravioleta de los complejos de níquel preparados disueltos en cloroformo. Frecuencias en cm^{-1}

Complejo	ν_1	ϵ_1	ν_2	ϵ_2	ν_3	ϵ_3	ν_4^*	ϵ_4	ν_5	ϵ_5
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{CH}_3 - \text{COO})_2$	9662	3.26	11976	2.83	13158	2.32	17793	4.97	29411	22.16
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$	9615	3.24	12077	2.59	13157	2.40	17793	4.83	28409	9.39
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COO})_2$	9569	3.38	12195	2.75	13158	2.37	17825	4.83	28409	10.65
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{Cl}_3\text{C} - \text{COO})_2$	9551	3.35	12345	2.72	13210	2.38	17825	4.84	28409	9.22
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{F}_3\text{C} - \text{COO})_2$	9523	2.59	12391	2.32	13210	1.97	17825	4.07	28490	6.78

* Esta banda es ligeramente asimétrica en la zona de las bajas frecuencias.

Comportamiento conductimétrico

Los bis 1,2 propilenediamina complejos anhidros preparados se disuelven en cloroformo dando disoluciones de color azul intenso. Tal solubilidad la hemos utilizado como método de cristalización durante la preparación de los correspondientes compuestos. Por el contrario, en nitrometano o nitrobenzeno no se disuelve ninguno de ellos, mientras que en acetonitrilo unos son insolubles y otros solubles. Debido a todo ello, con el fin de comparar las conductividades eléctricas en las mismas condiciones, medimos esta magnitud en todos los casos, en una disolución clorofórmica de concentración próxima a 10^{-3} M del complejo mediante un puente Metrohm A. G. Herisau modelo E-182.

En ningún caso, tales disoluciones, presentaron conductividades apreciables lo que indica que, al menos en estas condiciones, existe la especie molecular $\text{Ni}(\text{pn})_2$ (anión)₂ sin disociar.

Discusión de los resultados

1. Capacidad de la 1,2 propilendiamina para formar complejos planocuadrados

El primer resultado interesante deducible del trabajo experimental llevado a cabo durante la preparación y medidas fisicoquímicas realizadas sobre los complejos anhidros es que, nunca, la 1,2 propilendiamina es capaz de dar lugar, sea cual sea el anión presente de los de la serie utilizada (acetato y haloacetatos), a complejos tetracoordinados y planocuadrados. Por el contrario, como se ve en (1), tal cosa la realiza con cierta facilidad el m-stien, pues en los casos de los complejos $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{Cl}_3\text{C}-\text{COO})_2$ y $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aparecen complejos tetracoordinados y diamagnéticos, mientras que en los casos de los complejos $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COO})_2$ y $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{ClCH}_2-\text{COO})_2$ se producen complejos mezclados (tetracoordinados y planocuadrados y exacoordinados y octaédricos), en mayor o menor proporción de cada componente según el método preparativo seguido.

A la vista de lo dicho parece pues evidente que la 1,2 propilendiamina tiene muy poca tendencia hacia la formación de complejos tetracoordinados y planocuadrados mientras que la mesoestilbenodiamina sí que la posee. El que tal diferencia se deba a influencias eléctricas (inductivas o mesómeras) de los sustituyentes presentes en cada caso sobre el grupo NH_2 , o a impedimentos estéricos, es una cuestión difícil de dilucidar ahora y que, seguramente, requerirá una gran cantidad de trabajo antes de que sea aclarada completamente. Sin embargo, lo cierto es que tal cosa sucede así.

Apoyando esta conclusión está el hecho de que todos los bis-complejos de níquel formados por 1,2 propilendiamina al disolverse en agua, dan disoluciones de color azul cuyos espectros, según se deduce de los datos de la Tabla 2, presentan la distribución de bandas que corresponde a saltos $d-d$ en un ión Ni^{2+} sometido a campos cristalinos de simetría aparentemente octaédrica muy poco distorsionada, mientras que los análogos bis-complejos de níquel y mesoestilbenodiamina dan disoluciones amarillas, en las que aparece la distribución de bandas que corresponde a complejos tetracoordinados y planocuadrados es decir, en un medio disociante como el agua, existe preferentemente el ión $\text{Ni(m-stien)}_2^{++}$ mientras que no lo hace el Ni(pn)_2^{++} . Por el contrario, como veremos más adelante, se forma fácilmente el ión $\text{Ni(pn)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ mientras que, de (1) y (2) se deduce, que no lo hace el $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$.

Este último resultado parece que conduce a la conclusión de que no son los impedimentos estéricos los culpables de que no exista el ión $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$, pues en el hueco que dejan las moléculas de stien colocadas en el plano del ecuador del complejo caben perfectamente hasta dos grupos $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COO}^-$, como lo demuestra la existencia del complejo inestable $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{Cl}_3\text{C}-\text{COO})_2$ de color azul y paramagnético (1).

2. Valores de «momentos dipolares» del grupo $-\text{NH}_2$ en 1,2 propilendiamina

Si fuese cierta la hipótesis hecha en (2) acerca de las razones que determinan la no existencia del catión $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$, es evidente que en el caso del ión $\text{Ni(pn)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ los cálculos teóricos según el modelo de Ballhausen (5) debieran de dar lugar a valores de μ_1 (momento dipolar de los ligandos del plano ecuatorial) más próximos a los del agua (μ_2) que los que se obtienen en (2) para los complejos de «m-stien».

Dado que se dispone de espectros del ión $\text{Ni(pn)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$, tal cálculo debería poder realizarse en forma directa, cosa que no es posible para el ión $\text{Ni(m-stien)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ pues no existe. Ahora bien, la forma muy simétrica de las bandas de los espectros correspondientes al ión $\text{Ni(pn)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$, no permiten tal cálculo, pues, según ella, $\mu_1 = \mu_2$ [$\mu_2 =$ momento dipolar de los ligandos de los vértices y $\mu_1 =$ momento dipolar de los li-

gandos del plano ecuatorial]. Como tal cosa parece poco probable pues, sin duda, $\mu_1 > \mu_2$, la única explicación posible de este comportamiento está en que, al disolverse en agua los complejos anhidros aquí preparados (lo que va acompañado de un cambio en la naturaleza de los ligandos situados en los vértices del octaedro), se produce a la vez un cambio de simetría (de trans a cis) en todo el complejo y, al pasar éste a formas muy poco simétricas, se obtiene de nuevo la distribución de bandas que presentan los complejos de simetría O_h (6). Parece pues fuera de lugar aplicar a los espectros en disolución acuosa el modelo de Ballhausen (5) para simetría D_{4h} , y, ello, nos conduce a la necesidad de calcular μ_1 y μ_2 utilizando únicamente los espectros de los complejos disueltos en cloroformo en los que, al no haber disociación, y posiblemente también a causa de la carga eléctrica de los aniones que actúan como ligandos, la forma estructural presente debe ser la misma que existe en sólido, la forma trans. Esta última hipótesis se apoya fuertemente en los valores de las frecuencias ν_1 y ν_2 de las bandas de absorción en el visible-ultravioleta que aparecen en las Tablas 2 y 4, valores muy semejantes entre sí, si se descuentan las imprecisiones en la determinación de los máximos de absorción dada la anchura de los tránsitos $d-d$ y el solapamiento de las bandas.

Como ya se dice en (2) los cálculos realizados con el modelo de Ballhausen suponen la adscripción de valores definidos a las magnitudes r (distancia a la que se colocan los ligandos) y Z_{sd}^* (carga nuclear efectiva del ión central), lo que determina que todas las diferencias perturbadoras de los ligandos se incluyan en los valores del momento dipolar μ . Al ser esto así, y siendo a la vez nuestro propósito el comparar las capacidades perturbadoras de las 1,2 propilenodiamina y mesoestilbenodiamina, no parece necesario modificar estas magnitudes, a pesar de que tengamos datos de distancias Ni—N y Ni—O para el ión $Ni(pn)_2(H_2O)_2^{++}$, procedentes de la estructura cristalina del $Ni(pn)_2Br_2 \cdot 4H_2O$ realizada sobre cristales suministrados por nosotros (7).

En este sentido, en los cálculos realizados se tomará $Z_{sd}^* = 7,20$ y $r = 3,90$ u. at. (2.07 Å) de acuerdo con trabajos anteriores (2). Con estos datos, las ecuaciones que dan las frecuencias de las seis posibles bandas existentes en los espectros V—UV de los complejos serán:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 0,02180493 \mu_1 \\ \nu_2 &= 0,01752406 \mu_1 + 0,01300283 \mu_2 - 1/2 [0,00044007 \mu_1^2 + 0,00028234 \mu_2^2 - 0,00041812 \mu_1 \mu_2]^{1/2} \\ \nu_3 &= 0,03020643 \mu_1 + 0,00904243 \mu_2 \\ \nu_4 &= 0,01752406 \mu_1 + 0,01300283 \mu_2 + 1/2 [0,00044007 \mu_1^2 + 0,00028234 \mu_2^2 - 0,00041812 \mu_1 \mu_2]^{1/2} \\ \nu_5 &= 0,02996608 \mu_1 - 0,00380017 \mu_2 + ({}^3P - {}^3F) \\ \nu_6 &= 0,00760034 \mu_1 + 0,03376625 \mu_2 + ({}^3P - {}^3F) \end{aligned}$$

Se ha tomado $f = 2,37$ de acuerdo con Furlani (8) y se hará $({}^3P - {}^3F) = \text{const}$, igual a 0,077458 u. at., valor comúnmente empleado.

Teóricamente, en nuestros espectros debieran de aparecer seis bandas pero, debido al poco poder separador del aparato, en especial en la zona de bajas longitudes de onda, lo cierto es que sólo se ven cuatro de ellas de las que, la tercera es asimétrica hacia bajas ν revelando la existencia de otra banda englobada y la cuarta es, aparentemente, una banda muy simétrica. Estas cuatro bandas son las ν_1 , ν_2 , ν_4 y ν_5 de la Tabla 3.

La banda ν_3 de nuestros espectros creemos que corresponde a una transición prohibida triplete-singlete por lo que, por el momento, no la vamos a considerar. Realmente, tenemos pocas bases para hacer esta adscripción a la banda de 13150-13200 cm^{-1} pues, aparentemente, su coeficiente de extinción no es menor que el de la transición ν_2 que supone $d-d$, pero el hecho de que el modelo teórico no puede predecir un tránsito $d-d$ en esta posición nos lleva a suponerla un tránsito de spin prohibido.

Por otro lado, aunque en la región de 16000-18000 cm^{-1} deben de existir dos bandas, cosa que la forma de ν_4 pone de manifiesto, no nos fue posible asignar tales transiciones.

Un estudio de la respuesta del modelo de Ballhausen revela que, para un dado Δ_{μ} , el doblete de tránsitos en 10000-12000 cm^{-1} debe de estar más separado entre sí que el que aparece en 17000-18000 cm^{-1} , mientras que el tercero, que aparece en 28000 — 35000 cm^{-1} , es el que separa sus bandas en forma más acusada de los tres. Así, para unos ligandos con valores de $\mu_1 = 2,30$ u. at. y $\mu_2 = 1,80$ u. at., tomando $Z^* = 7,20$, $r = 3,90$ u. at. y $(^3P - ^3F) = 0,077458$, las seis bandas de su complejo de Ni^{2+} con simetría D_{4h} debieran de aparecer, respectivamente, en: 9725 cm^{-1} , 11007 cm^{-1} , 18240 cm^{-1} , 18820 cm^{-1} , 26503 cm^{-1} y 30625 cm^{-1} es decir, Δ para el primer doblete serían 1282 cm^{-1} , para el segundo serían 580 cm^{-1} mientras que para el tercero resultarían ser 4122 cm^{-1} (relación $(\Delta)_1 : (\Delta)_2 : (\Delta)_3 = 1:0,45:3,2$).

A la vista de esta situación es evidente que, en principio, sólo podríamos utilizar en un cálculo de μ_1 y μ_2 en nuestros complejos cuatro de las ecuaciones reseñadas. Sin embargo, dada la pequeña separación entre las dos bandas del doblete de 18000 cm^{-1} que predice la teoría (unas 17 m_{μ} en la región de 530-550 m_{μ}) no creemos que se cometa mucho error si a las ν_3 y ν_4 teóricas se les asigna la ν_4 experimental hallada. De cualquier modo, tal aproximación no debe de variar mucho los valores que se obtengan de μ_1 (momento en el plano ecuatorial) aunque probablemente produzca un cierto promediado en los de μ_2 (momento en el eje vertical norte-sur del octaedro distorsionado).

Parece también aceptable suponer que, en vista del comportamiento de los complejos de m-stien paralelos descritos en (2), también en el caso de los acetatos y haloacetatos de 1,2 propilendiamina níquel, μ_1 es mayor que μ_2 (el complejo resulta tener un campo eléctrico en la dirección axial menor que el que posee en el plano ecuatorial del octaedro). De acuerdo con ello, siguiendo el criterio utilizado en (2) la ν_1 experimental es la ν_2 teórica, la ν_2 experimental es la ν_1 teórica, la ν_4 experimental es la ν_3 teórica, la ν_3 experimental es la ν_4 teórica y la ν_5 experimental es la ν_6 teórica, no correspondiendo ninguna banda experimental hallada a la ν_5 teórica.

Quedan así cinco ecuaciones que relacionan μ_1 y μ_2 con valores experimentales de ν . De ellas, tres son rectas y dos son cónicas. Resolviendo estas ecuaciones por el método gráfico descrito en (2), resultarán en cada caso diez valores de μ_1 y diez de μ_2 que, una vez promediados, proporcionan los momentos dipolares que se relacionan en la Tabla 5.

TABLA 5

«Momentos dipolares» en unidades atómicas para los bis complejos preparados

Complejo	μ_1	μ_2
Acetato	2,24	1,79
Monocloroacetato	2,27	1,71
Dicloroacetato	2,28	1,70
Tricloroacetato	2,29	1,69
Trifluoroacetato	2,30	1,66

Los resultados de la Tabla 5 parece que destruyen en parte las esperanzas puestas por los autores de (2) sobre los valores de los «momentos dipolares», calculados con el modelo de Ballhausen, como método de racionalizar la información contenida en los espectros visible ultravioleta. De ser cierta la hipótesis de trabajo allí discutida, la 1,2 propilendiamina debiera de haber dado un valor de μ_1 menor que el del m-stien (2) sin embargo, aparentemente, ha sucedido, aunque en poca medida, al revés o, en el mejor de los casos, m-stien y 1,2 propilendiamina, cuando forman bis complejos con el ión níquel y los ácidos carboxílicos de la serie aquí estudiada, actúan como «dipolos» (en el sentido

de la teoría del campo cristalino) de igual intensidad. Curiosamente también, los ligandos carboxilato de los cinco aniones empleados parece que disminuyen su momento al ir del acetato al fluoroacetato, cosa que también sucede en los correspondientes complejos de m-stien, aunque los datos de la Tabla 5 destacan mucho menos este efecto.

Suponiendo que los crecientes valores de μ_1 y los decrecientes de μ_2 que se observan en la Tabla 5, no fuesen otra cosa que el resultado de la acción de una serie de circunstancias fortuitas, y tomando como hipótesis más real la de que, en los cinco bis complejos de 1,2 propilenodiamina estudiados el valor de μ_1 es el mismo, los 50 puntos de corte que proporciona el método gráfico de cálculo dan para μ_1 , en promedio, $2,28 \pm 0,06$ u. at., con un límite de confianza del 95 por ciento. Con ello, el valor promedio de $\mu_1 = 2,26$ u. at. que se deduce para el m-stien según (2), queda dentro de la dispersión del dato correspondiente a la 1,2 propilenodiamina.

Lo dicho últimamente parece que da muy poca validez al hecho de que μ_1 promedio calculado ahora (2,28 u. at.) sea ligeramente mayor que el μ_1 promedio calculado en (2) para el m-stien (2,26 u. at.). Sin embargo los datos de frecuencias visible-ultravioletas correspondientes a tránsitos $d-d$ que se dan en la Tabla 2 para el catión Ni (pn) $_3^{2+}$ en disolución acuosa y los que se dan en (9) para el Ni (m-stien) $_3^{2+}$ parece que apoyan la diferencia observada en el sentido observado.

Mediante el mismo modelo de Ballhausen, cuando $\mu_1 = \mu_2$, se obtienen las ecuaciones correspondientes al caso octaédrico perfecto. Estas ecuaciones, para $Z_{3d}^* = 7,20$, $r = 3,90$ a. at. y $(^3P - ^3F) = 0,077458$ u. at. son:

$$\begin{aligned}v_1 &= 0,021804927 \mu \\v_2 &= 0,039248868 \mu \\v_3 &= 0,026165912 \mu + 0,077458\end{aligned}$$

Aplicándolas a los datos de la Tabla 2 resulta para μ , promedio de seis valores, 2,20 u. at.

Los datos de (9) dan para Ni (m-stien) $_3^{2+}$: $v_1 = 10930$ cm^{-1} , $v_2 = 17700$ cm^{-1} y $v_3 = 28090$ cm^{-1} , valores que conducen a un μ promedio de 2,00 u. at.

Los números anteriores presentan la ordenación μ (m-stien) $<$ μ (1,2 pn) de acuerdo con lo que indican, aunque en menor medida, los dis complejos antes discutidos.

Parece pues bastante probable que el intento de relacionar μ con la «tendencia hacia la formación de complejos tetracoordinados», según se hace en (2) no sea permisible, pues los mecanismos por los que un determinado ligando es capaz de formar un complejo tetra o exacoordinado con un cierto catión no se pueden reducir sólo a la explicación como la que Pauling enuncia en su «principio de electroneutralidad» (10).

De cualquier modo, como la idea en sí es muy sugestiva por su simplicidad y dado que los resultados numéricos anteriores se han deducido a través de un método de cálculo en el que se han realizado varias aproximaciones, en especial, la de considerar que las distancias $|^3P - ^3F|$ son 17000 cm^{-1} en todos los casos, creemos que todavía es posible considerar que la cuestión de si el modelo es capaz o no de representar el comportamiento perturbador de los ligandos en forma racionalizada no se ha dilucidado suficientemente, por lo que no serán ociosas las investigaciones que se realicen en este sentido.

Ahora bien, de todo lo anterior se deduce que el método de cálculo aquí empleado no es otra que una parametrización de datos de frecuencias espectrales empíricas con el intento de obtener valores de magnitudes capaces de relacionar entre sí diferentes ligandos es decir, utilizar el modelo de campo cristalino producido por «dipolos» como traductor de la información espectral experimental a una base más simple y por ello, es preciso suministrar al cálculo los mejores valores posibles de frecuencias de las bandas $d-d$ que aparecen pues, de no hacerlo así, está cayendo por su base la primera exi-

gencia de la teoría. En este sentido, los métodos de asignación de frecuencias «de visu», tradicionalmente empleados, no son adecuados, pues el modelo es bastante sensible a los cambios en ν .

Por otro lado, el valor de ($^3P - ^3F$) debe de ser también un parámetro ajustable a partir de los datos experimentales más bien que una magnitud constante a la que se le da un valor «conveniente» en función de razones más o menos convincentes.

3. Información infrarroja

Como puede verse, aparecen en los espectros las frecuencias características de las vibraciones F—C y Cl—C, en número y posición que están de acuerdo con los datos de la literatura (11). Igualmente, las vibraciones en la zona de 1100-1000 cm^{-1} , casi siempre en número de tres, coinciden aproximadamente en forma y posición con las que aparecen en la misma zona en los complejos de fórmula $\text{Ni}(\text{m-stien})_2(\text{carboxilato})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ octaédricos (1) y con las que se hallan en los complejos de fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{halogenuro})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (12). Por ello, las hemos asignado al grupo (Ni N_4) como un todo.

Respecto a la región de 3000-4000 cm^{-1} , todos los complejos anhidros presentan dos bandas próximas y de intensidad media, debidas a las vibraciones de tensión N—H del grupo NH_2 . Estas aparecen entre 3150 y 3400 cm^{-1} y, en general, en la mayor parte de los casos, la diferencia en sus posiciones es mayor que 100 cm^{-1} . En los complejos hidratados, además de las anteriores, hay una banda de agua hacia 3400 cm^{-1} que, por lo general, aparece como un hombro de las anteriormente nombradas del grupo NH_2 .

En la región de 1600 cm^{-1} , se reconoce siempre la banda de deformación del NH_2 , aunque, en algún caso está englobada dentro de la vibración antisimétrica de tensión del C = O, debida al grupo carboxilato.

Es interesante indicar que en el espectro IR del complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$ aparece una banda de intensidad media, perfectamente diferenciable, en 1750 cm^{-1} . En un principio, dada la facilidad de hidrólisis que presenta el ácido monocloroacético, pensamos que esta banda pudiera ser debida a una impureza producida como consecuencia de un proceso de este tipo, proceso que, al final, pudiera conducir a un aldehído. Sin embargo, como tras varias purificaciones por cristalización del producto, la banda no desaparecía ni disminuía su intensidad, tuvimos que aceptar que pertenecía al compuesto. Lo cierto es que, caso de existir una impureza, ésta no influyó prácticamente en los análisis elementales del producto final.

No tenemos datos espectroscópicos IR sobre muchos complejos de níquel con el anión monocloroacético pero en (1) y (2) se describen los complejos azules y amarillos que forma la meso-estilbenodiamina (m-stien) con níquel y el anión monocloroacetato. En los espectros infrarrojos de los $\text{Ni}(\text{m-stien})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de color azul, $\text{Ni}(\text{m-stien})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$ anhidro, también azul, y $\text{Ni}(\text{m-stien})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COOH})_2$ anhidro y amarillo, no aparece ninguna banda en la región de 1750 cm^{-1} . Por el contrario, en el complejo $\text{Ni}(\text{m-stien})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$ anhidro, de color anaranjado, obtenido por calentamiento a 130-140°C del complejo azul dihidratado, aparece una banda fuerte en 1750 cm^{-1} . Los autores de (1), atribuyeron tal banda a la aparición por hidrólisis de ácido glicólico sin disociar, cuyo grupo $> \text{CO}$ produciría tal absorción. Esta explicación que pudiera ser pausable en el caso del complejo «m-stien» antes reseñado ya que, tal complejo, provenía del caldeo a vacío de un complejo hidratado, no parece que sea operante en el caso del complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClCH}_2 - \text{COO})_2$ anhidro ahora descrito, pues nunca se calentó durante su preparación y secado por encima de la temperatura ambiente.

Como consecuencia de todo lo dicho es evidente que esta banda de 1750 cm^{-1} , presente en ambos complejos, anhidro e hidratado, de níquel, 1,2 propilendiamina y ácido mo-

nocloroacético, pertenece al complejo aunque no podamos asignarla a ninguna vibración determinada.

Finalmente, merece la pena discutir con cierto detalle la información referente a las posiciones de las bandas debidas a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del grupo carboxilato.

Como es bien sabido (13), en una serie de sales que tienen la estructura correspondiente a una unión monodentada del grupo carboxilato, la frecuencia de tensión antisimétrica del $-\text{COO}^-$ aumentará y la simétrica disminuirá a medida que el enlace $\text{M}-\text{O}$ se haga más covalente, ya que ello disminuye las posibilidades de resonancia de los dos oxígenos del grupo. En este sentido, la diferencia Δ entre: $\nu_{\text{antisimétrica}} - \nu_{\text{simétrica}}$ del grupo $-\text{COO}^-$ mide el carácter covalente del enlace ligando metal.

Ahora bien, tal conclusión sólo es cierta en el caso de que se comparen entre sí las Δ correspondientes a compuestos en los que el ligando que suministra el grupo $-\text{COO}^-$ sea el mismo, pues, en otro caso, las influencias de los «restos de las moléculas» sobre el grupo funcional falsearán los resultados.

A pesar de este hecho, la diferencia Δ en el sentido nombrado ha sido utilizada para establecer una cierta correlación con el tipo de enlace presente en complejos de Ni, mesoestilbenodiamina y ácidos carboxílicos derivados del acetato (14). Dado que en los ácidos libres, del acético al tricloroacético, disueltos en cloroformo se observa que el valor de Δ crece con la mayor sustitución en halógeno, secuencia que es paralela con el mayor carácter ácido del grupo carboxilo presente, los autores, Zink y Drago (14), consideran que un mayor valor de Δ en la serie significa mayor labilidad del enlace $\text{O}-\text{H}$.

En forma paralela, en los complejos de níquel y m-stien con ácidos carboxílicos de esta serie, los autores citados encuentran también, en los espectros IR de los complejos disueltos en cloroformo, la misma secuencia de Δ cosa que, de forma paralela a lo que han hecho en el caso de las disoluciones ácidas, relacionan con la creciente labilidad de los enlaces carboxilato-níquel. La tendencia creciente hacia la formación de complejos planocuatridados que aparece en la serie $\text{Ni}(\text{m-stien})_2(\text{Cl}_n\text{CH}_{3-n}-\text{COO})_2$, al ir de $\text{Cl} = 0$ a $\text{Cl} = 3$, apoya esta conclusión. Además, al ser paralelas las secuencias de variación de las $\nu_{\text{simétrica}} - \nu_{\text{antisimétrica}}$ del $-\text{COO}^-$ en los ácidos dímeros (ácidos puros) y en los complejos de níquel y m-stien, los autores concluyen que sólo existe enlace σ y que no se puede hablar de «retrodonación π » en el enlace carboxilato-metal.

Trasladando estos resultados al caso de los complejos con 1,2 propilenodiamina los valores de Δ en el sentido ($\nu_{\text{anti.}} - \nu_{\text{sim.}}$) que se deducen de los datos de la Tabla 1, responden al esquema de Zink y Drago (4) en el caso de los ácidos acético y cloroacéticos pero no en el del ácido trifluoroacético. En la Tabla 6 se recogen los valores de las constantes de disociación ácida de los correspondientes ácidos, los valores de Δ para los complejos con níquel y 1,2 propilenodiamina y los valores de Δ para las sales sódicas de los mismos ácidos.

Evidentemente, el ácido trifluoroacético, siendo el más ácido, debiera de presentar el mayor valor de Δ (complejo). Sin embargo, si se tiene en cuenta esta magnitud, el ácido trifluoroacético estaría entre el monocloro y el dicloroacético considerando la labilidad de su enlace carboxilato níquel.

Ahora bien, la separación Δ (ácido) en una serie $\text{R}-\text{COOH}$ es función de los efectos inductivos y mesómeros de los sustituyentes sobre el $>\text{C}=\text{O}$ del grupo carboxilo, efectos que permiten su mayor o menor resonancia con el otro oxígeno, el $>\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Al ser esto así, el que Δ (ácido) tenga un valor u otro no se puede relacionar directamente con K_a , pues los fenómenos que conducen a una mayor o menor disociación, aunque dependen también de los efectos inductivos y mesómeros no tienen por qué depender de la misma forma. La correlación $K_a \rightarrow \Delta$ (ácido) es pues un hecho fortuito.

TABLA 6

Valores de K_a , Δ (complejo) y Δ (sal sódica)*

Acido	pKa	Δ (complejo)	Δ (sal sódica)	δ
Acético	4,75	161	164	- 3
Monocloroacético	2,85	213	190	+23
Dicloroacético	2,11	295	259	+36
Tricloroacético	0,70	360	287	+73
Trifluoroacético	-0,04	255	223	+32

* En esta Tabla los valores de pKa, salvo para el trifluoroacético, proceden de (14), el del $F_3C-COOH$ se ha tomado de Grunwald y Haley, Jr. (15) que, mediante refractometría diferencial, obtienen un valor de $1,1 \pm 0,3$ M a $22^\circ C$. Este valor es el menor de los encontrados en la literatura pues Hood y colaboradores (16) han obtenido a temperatura ambiente por NMR un valor de 1,8 M mientras que Kreevoy, Mead y Covington (17) llegan a través de espectrometría Raman a valores de K_a todavía mayores que los reseñados. No parece pues haber duda de que el $F_3C-COOH$ es el ácido más fuerte de todos los empleados. Los datos de Δ (sal sódica) proceden de Lever y Odgen (18).

Pasando a los complejos, la situación es la misma, por lo que el Δ (complejo) del compuesto $Ni(pn)_2(CF_3-COO)_2$ sea mayor que el del $Ni(pn)_2(ClCH_2-COO)_2$ y menor que el del $Ni(pn)_2(Cl_2CH-COO)_2$ no tiene, en principio, ningún significado.

Teniendo en cuenta sin embargo, que los complejos de níquel y 1,2 propilendiamina que hemos preparado son compuestos covalentes, lo que sí que deberá de notarse en ellos es que Δ (complejo) debe de ser, en general, mayor que Δ (sal sódica) para el mismo ácido, pues al pasar de un compuesto iónico (sal sódica) a uno covalente (complejo) se debe de producir una disminución de las posibilidades de resonancia de los oxígenos del $-COO^-$. Los valores de δ en la Tabla 6, en el sentido Δ (complejo) - Δ (sal sódica), reflejan esta situación y, además, dan un orden de «cambio a la covalencia» que revela que, éste, es el mínimo en el acetato y máximo en el tricloroacetato. De nuevo, en función de estos δ , el ácido trifluoroacético, está entre el monocloro y el dicloroacetato, a pesar de ser mucho mayor su pKa. Este hecho nos prueba, de nuevo, que no es posible relacionar K_a con la labilidad del enlace $-O-Ni$ en los compuestos estudiados.

Con el fin de apoyar aun más esta conclusión, preparamos el complejo $Ni(m-stien)_2(F_3C-COO)_2$ siguiendo los métodos normales descritos en (1). Nunca obtuvimos un complejo amarillo a partir de una disolución acuosa, siempre apareció un complejo azul. Este resultado contrasta con él que en (1) se describe para el $Ni(m-stien)_2(Cl_3C-COO)_2$, que siempre aparece como un compuesto amarillo salvo si se obtiene a partir de disoluciones alcohólicas por congelación. Además, el complejo azul con el ácido tricloroacético se convierte espontáneamente en amarillo a temperatura ambiente. Así pues, pese a su mayor acidez el anión F_3C-COO^- forma con el $Ni(m-stien)_2^{2+}$ uniones más covalentes que el Cl_3C-COO^- .

El complejo $Ni(m-stien)_2(F_3C-COO)_2$, que aparece anhidro (por cientos en C, N y H: C = 53,96 %, N = 7,90 % y H = 4,45 %), presenta un espectro infrarrojo en el que $\nu_{anti}(COO^-) = 1672$ cm^{-1} y $\nu_{sim.} = 1425$ cm^{-1} y un espectro de reflectancia difusa en la región V, UV con las bandas $\nu_1 = 9174$ cm^{-1} , $\nu_2 = 12500$ cm^{-1} , $\nu_3 = 13245$ cm^{-1} , $\nu_4 = 17439$ cm^{-1} y $\nu_5 > 25000$ cm^{-1} .

Los valores de las $\nu(COO)$ conducen a un Δ (complejo) de 247 cm^{-1} , valor que coloca al F_3C-COO^- entre los aniones $Cl_2CH-COO^-$ y Cl_3C-COO^- , según se deduce de los datos de (1). Por otro lado, los valores de ν_1 y ν_2 colocan al F_3C-COO^- en la posición de productor de la máxima perturbación axial sobre el níquel, según se deduce de la Tabla 7.

TABLA 7

*Espectros por reflectancia difusa de complejos de fórmula Ni(m-stien)₂L₂.
Frecuencias en cm⁻¹*

Complejo	ν_1	ν_2	ν_4	ν_5	$\Delta(\nu_2 - \nu_1)$
Ni(m-stien) ₂ (CH ₃ —COO) ₂	9756	11760	17400	> 25000	2004
Ni(m-stien) ₂ (ClCH ₂ —COO) ₂	9434	11765	17390	29850	2331
Ni(m-stien) ₂ (Cl ₂ CH—COO) ₂	9750	12650	18180	> 25000	2900
Ni(m-stien) ₂ (Cl ₃ C—COO) ₂	10000	—	16750	27030	—
Ni(m-stien) ₂ (F ₃ C—COO) ₂	9174	12500	17439	> 25000	3326

En la última columna de la Tabla 7 se dan los valores de $\Delta(\nu_2 - \nu_1)$ de los que se deduce que es en el complejo Ni(m-stien)₂(F₃C—COO)₂ donde se produce la mayor separación entre las frecuencias del doblete en que se descompone el primer tránsito d—d del níquel por acción de la perturbación axial superpuesta al campo cristalino octaédrico.

Este hecho, que es paralelo al hecho de que el F₃C—COOH tiene la mayor Ka entre todos los ácidos del grupo aquí estudiado, no lo es, en cambio, con la circunstancia de que su: $\nu_{\text{anti}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, es menor que la del tricloroacetato y casi igual que la del dicloroacetato, en forma muy parecida a como sucede en el caso de los complejos de fórmula Ni(pn)₂L₂. Otra vez nos encontramos pues con el paralelismo: labilidad del enlace —O—H no es trasladable al caso del enlace —O—Ni.

En la Tabla 7 se halla el hecho curioso de que el complejo Ni(m-stien)₂(Cl₃C—COO)₂ presenta la distribución de bandas que corresponde a un «cis» compuesto. Esta circunstancia, debida sin duda a razones de empaquetamiento reticular explica muy bien el que este complejo pase espontánea y fácilmente a la forma amarilla planocuadrada.

El resultado final de esta observación infrarroja de los complejos Ni(pn)₂L₂ aquí preparados revela que, pese a la acidez de algunos de los halogenoderivados del acético, el grupo —COO⁻ es lo bastante polarizable para formar complejos robustos con el ión Ni(pn)₂²⁺ y que, en estado sólido, la labilidad de las uniones metal-carboxilato es menor que en el caso del ión Ni(m-stien)₂²⁺, que también las forma con los mismos aniones.

Agradecimientos

R. F. S. agradece al Ministerio de Educación y Ciencia de España la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador que le permitió llevar a cabo este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. GÓMEZ BELTRÁN y L. PUEYO. — Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza. Tomo XXVII, núm. 4, 465 (1972).
- (2) F. GÓMEZ BELTRÁN y L. PUEYO. — Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza. Tomo XXVIII, núm. 1, 79 (1973).
- (3) J. NARAIN. — J. für praktische Chemie. 28, 366 (1968).
- (4) V. A. KIRCHEISS. — Z. Naturforsch. 19b, 956 (1964).
- (5) C. J. BALLHAUSEN. — Dan Mat. Fys. Medd. 29 (8), 3 (1955).
- (6) M. E. FARAGO y J. M. JAMES. — Chem. Comm. 1965, 470. — M. E. FARAGO, J. M. JAMES y V. G. G. TREW. — J. Chem. Soc. (A), 820 (1967).

- (7) J. PARDO, J. M. FRANCO y S. GARCÍA BLANCO. — *Molecular Structures and Dimensions*. Ed. O. Kennard, D. G. Watson y W. G. Town. 5, 316, ref. 83-10 (1973).
- (8) C. FURLANI. — *Gazz. Chim. Ital.* 88, 279 (1958).
- (9) D. M. L. GOODGAME y M. A. HITCHMAN. — *Inorg. Chem.* 7, 1404 (1968).
- (10) D. P. CRAIG y R. S. NYHOLM. — *The nature of the metal-ligand bond*. Capítulo 2 del libro *Chelating Agents and Metal Chelates*, editado por F. P. DWYER y D. P. MELLOR. Academic Press, N. Y. (1964), págs. 54 y 55.
- (11) C. N. R. RAO. — *Chemical applications of infrared spectroscopy*. Academic Press, N. Y. (1963), págs. 308 y 309.
- (12) F. GÓMEZ BELTRÁN y R. FLORIA. — *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza* (próxima publicación).
- (13) K. NAKAMOTO. — *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*. 2.ª ed. Wiley-Interscience, N. Y. (1970), pág. 234.
- (14) J. I. ZINK y R. S. DRAGO. — *J. Am. Chem. Soc.* 92 (18), 5339 (1970).
- (15) E. GUNWALD y J. F. Jr. HALY. — *J. Phys. Chem.* 72, 1944 (1968).
- (16) G. C. HOOD, O. REDLICH y C. A. REILLY. — *J. Chem. Phys.* 23, 2229 (1955).
- (17) M. M. KEEVOY y C. A. MEAD. — *Discussions Faraday Soc.* 39, 166 (1965).
- (18) A. B. P. LEVER y D. ODGEN. — *J. Chem. Soc. (A)*, 2041 (1967).

COMPORTAMIENTO MAGNETICO Y ESPECTROSCOPICO INFRARROJO DE ALGUNOS COMPLEJOS DE Co(II) CON α - AMINOACIDOS*

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN y T. ALFARO LOZANO

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

Abstract

The infrared spectra in the 250-4000 cm^{-1} range and the magnetic moments of the cobalt (II) complexes of twelve different α -aminoacids have been measured. From the collected data the structures of the various chromophores present in those complexes have been deduced, the Me—N and Me—O infrared stretching vibrations have been tentatively assigned and differences about the bond there existing between cobalt and the carboxilate group have been obtained.

Introducción

Desde hace algún tiempo se vienen estudiando en la Cátedra de Química Inorgánica Estructural de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, complejos quelatos de cobalto divalente con moléculas orgánicas capaces de dar lugar al cromoforo [2N, 4O, Co], (1), (2), (3). El objetivo principal de estos trabajos fue siempre el estudio de la influencia del «resto de la molécula» en las propiedades del cromoforo, influencia que se pretendía poner de manifiesto a través de la correlación entre los distintos comportamientos magnéticos y espectroscópicos observados en los complejos estudiados.

Con el propósito de disponer de más datos respecto al mismo cromoforo, procedentes de complejos formados por ligandos distintos a los que hemos empleado hasta ahora, se han preparado y sometido a estudio con técnicas magnetoquímicas y espectroscópicas doce complejos de cobalto divalente de doce α -aminoácidos diferentes. Parte de los resultados obtenidos se recogen en este trabajo.

Preparación de los complejos

1. Aminoácidos utilizados

Los compuestos orgánicos empleados como agentes formadores de quelatos, fueron productos comerciales de la casa FLUKA, calidad «purísimun». Se utilizaron directamente sin mayor purificación y se eligieron, con el fin de uniformidad únicamente, los compuestos variedad levo.

* Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de T. Alfaro.

No se ha pretendido estudiar la influencia del tipo de isómero óptico utilizado como ligando en las propiedades del cromóforo [2N, 4O Co] pues, creímos, que este efecto no sería apreciable a través de los resultados que nos iban a proporcionar las técnicas físico-químicas de análisis estructural de que disponíamos.

Entre los ligandos utilizados se hallan moléculas orgánicas de muy variados tipos aunque, en todas ellas, el grupo funcional es el mismo. Según el resto unido al grupo α -aminoácido, se podrían clasificar en varias clases:

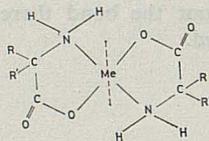
- i) α -aminoácidos de cadena lineal.
- ii) α -aminoácidos de cadena ramificada.
- iii) α -aminoácidos con un resto aromático.
- iv) α -aminoácidos con un grupo funcional OH.

En la clase i) Se incluyen: glicina, l-alanina, l- α -aminobutírico, l-norvalina y l-norleucina. En ellos la longitud de la cadena carbonada lineal va de C₂ a C₅.

En la clase ii) Están α -aminoácidos de cadena ramificada en α , β ó γ respecto al —COOH. Así el α -aminoisobutírico es un α -ramificado, los l-valina y l-isoleucina son β -ramificados (C₅ y C₆ respectivamente) mientras que el l-leucina es γ -ramificado con seis átomos de carbono.

En la clase iii) Sólo está el l-fenilalanina (fenilo en β) y en la clase iv) se hallan los l-serina y l-treonina (C₃ y C₄ respectivamente) con un grupo OH en los dos casos situado en β respecto al grupo carboxilo.

En todos los casos, los quelatos formados serán, presumiblemente, del tipo:



es decir, con dos ciclos de cinco miembros cada uno.

2. Obtención de los complejos

Se utilizaron dos métodos preparativos distintos que, en el fondo, son muy semejantes entre sí. Las diferencias entre ambos métodos vinieron determinadas por la solubilidad en agua de los complejos obtenidos, solubilidad que depende muy directamente del «peso» relativo que en el ligando tiene la longitud de su cadena hidrocarbonada.

Método I. — Con él se obtuvieron los complejos de cobalto con glicina, l-alanina, l- α -aminobutírico, α -aminoisobutírico, l-norvalina, l-valina, l-serina y l-treonina es decir, complejos con ligandos que poseen cadenas de átomos de carbono de C₂ a C₅ y, en dos casos, con un grupo funcional liófilo (—OH).

El esquema de este método, cuya descripción no existe en ninguna publicación previa que conozcamos, consiste en mezclar, bajo atmósfera de argón, cantidades conocidas, en proporción 2:1, de ligando orgánico y acetato de cobalto divalente en disolución acuosa. Los ligandos orgánicos utilizados son lo bastante solubles en agua para que unos 100 mililitros de una disolución de concentración apropiada en acetato de cobalto divalente, disuelva los 2 a 3 gramos de ligando utilizados sin que precipite ningún sólido.

Tras agitar durante algún tiempo la mezcla así obtenida, a las disoluciones de color rosa a que daban lugar, se añadía acetona en cantidad suficiente para que la proporción acetona agua fuese de 4:1. Con ello, precipitaban, tras varias horas de agitación, sólidos de color rosa que se filtraban y lavaban con acetona bajo atmósfera de argón. Una vez filtrados y secos, los sólidos obtenidos resultaron ser estables al aire, cosa que no suce-

día cuando estaban húmedos pues, en este caso se oscurecían rápidamente indicando aparentemente, bien una oxidación irreversible o bien la formación de sales básicas. Merece la pena indicar que el pH de las disoluciones acuosas de las mezclas de ligando y acetato de cobalto estaba entre 5 y 6. A pesar de su estabilidad al aire, una vez filtrados y lavados con acetona, los sólidos obtenidos se secaron a 50°C en una estufa provista de atmósfera de argón.

Método II. — Los demás ligandos utilizados, cuyas cadenas carbonadas van de C₆ (l-norleucina) a C₉ (l-fenilalanina), se disuelven por lo general peor en agua que los utilizados en el método I pero, sin embargo, lo más importante de su comportamiento, fue que los complejos que formaban con cobalto divalente eran poco solubles en agua. Teniendo en cuenta este último hecho, el método de trabajo consistió en añadir a una disolución acuosa de acetato de cobalto de concentración conocida, la cantidad correspondiente (proporción 2:1) de ligando para formar el complejo, tomando las precauciones necesarias para impedir la oxidación del cobalto divalente (atmósfera de argón). Bien inmediatamente, bien tras la adición de NaOH precisa para llevar el pH de la disolución hasta 6, se produjeron precipitados de color rosa claro que se filtraron, lavaron y secaron como se describe en el método I.

Como ya dijimos, la diferencia entre ambos métodos está pues en la distinta solubilidad en agua de los complejos formados, solubilidad que nos obligó a cambiar el medio con acetona, en el caso de los complejos de los α -aminoácidos de cadenas carbonadas más cortas, a fin de conseguir su precipitación.

3. Complejos obtenidos

Los complejos preparados se analizaron de sus contenidos en C, H y N, en un analizador elemental Perkin-Elmer 240. A los porcentajes experimentales de estos elementos les corresponden las fórmulas químicas que se dan en la Tabla 1, junto con los tantos por ciento teóricos que debieran haberse obtenido.

TABLA 1

Análisis elemental (N, C, H) de los complejos de cobalto obtenidos con expresión de las fórmulas químicas que les corresponden

Complejo	Teóricos			Hallados		
	N %	C %	H %	N %	C %	H %
Glicinato . 2H ₂ O	11,53	19,76	4,98	11,69	19,77	5,09
l-alaninato anhidro	11,92	30,65	5,15	11,91	30,80	5,27
l- α -aminobutirato anhidro	10,65	36,50	6,14	10,52	36,42	6,24
l-norvalinato anhidro	9,62	41,24	6,93	9,84	41,55	7,01
l-norleucinato anhidro	8,76	45,13	7,60	8,70	44,59	7,49
α -aminoisobutirato . 2H ₂ O	9,36	32,12	6,76	9,46	32,56	6,73
l-valinato . 2H ₂ O	8,54	36,70	7,41	8,63	36,84	7,50
l-isoleucinato . 2H ₂ O	7,86	40,56	7,96	7,71	40,00	7,97
l-leucinato anhidro	8,76	45,13	7,60	8,76	44,88	7,57
l-fenilalaninato . 2H ₂ O	6,60	51,07	5,72	6,65	50,74	5,65
l-serinato . 2H ₂ O	9,23	23,77	5,33	9,34	23,91	5,27
l-treoninato . 2H ₂ O	8,44	29,01	6,10	8,54	29,02	6,10

Comportamiento espectroscópico infrarrojo

Se obtuvieron en un espectrofotómetro Beckman IR-20-A los espectros infrarrojos (4000-650 cm^{-1}) de los complejos reseñados en la Tabla 1. El objetivo de este examen fue múltiple, ya que se pretendía con él obtener, desde informaciones estructurales hasta la comprobación cualitativa de la presencia o no de agua de coordinación en el complejo. Los resultados correspondientes a las zonas de interés para nuestros propósitos se recogen en la Tabla 2.

TABLA 2

 Espectros IR de los α -aminoácidos complejos de Co(II)

Compuesto	4000-3000 cm^{-1}			1700-1300 cm^{-1}		
	ν_{O-H}	ν_{1N-H}	ν_{2N-H}	δ_{O-H}	$\nu_{anti-COO}^-$	$\nu_{sim-COO}^-$
Glicinato . 2H ₂ O	≈ 3180	3327	3270	≈ 1700	1580	1405
l-alaninato anhidro	—	3360	3275	—	1587	1405
l- α -aminobutirato anhidro*	—	3400	3300	—	1582	1410
l-norvalinato anhidro*	—	3400	3307	—	1592	1415
l-norleucinato anhidro	—	3360	3267	—	1592	1410
α -aminoisobutirato . 2H ₂ O	3420-3180	3340	3272	Difusa	1580	1410
l-valinato . 2H ₂ O	≈ 3200	3345	3280	1670	1585	1412
l-isoleucinato . 2H ₂ O	≈ 3200	3355	3287	1680	1590	1418
l-leucinato anhidro*	—	3390	3305	—	1598	1418
l-fenilalaninato . 2H ₂ O	indeterminable	3375	3315	Difusa	1590	1402
l-serinato . 2H ₂ O	3400-3215	3345	3300	1700	1580	1418
l-treoninato . 2H ₂ O	3400-3200	3335	3280	1670	1612	1400

Fig. 1

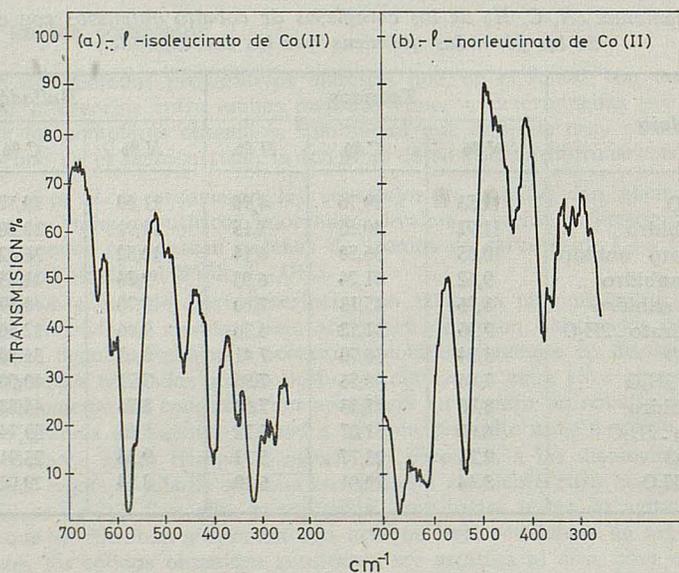


TABLA 3

Bandas IR en la zona de 650-250 cm^{-1} para los complejos preparados

Glicinato . 2H ₂ O	α -aminoisobutirato . 2H ₂ O	<i>l</i> -valinato . 2H ₂ O	<i>l</i> -isoleucinato . 2H ₂ O	<i>l</i> -fenilalaninato . 2H ₂ O	<i>l</i> -serinato . 2H ₂ O	<i>l</i> -treoninato . 2H ₂ O	<i>l</i> -alaninato anhídrido	α -aminobutirato anhídrido	<i>l</i> -norvalinato anhídrido	<i>l</i> -norleucinato anhídrido	<i>l</i> -leucinato anhídrido	Asignaciones
—	620 m	*620 m	615 m	610 m	600 m	625 m	*600 m	600 md	600 m	600 (h)	600 m	
560 m	570 m	550 (h)	—	550 m	hombros	575 m	565 m	565 m	560 m	575 m	550 m	C = O
530 m	550 (h)	530 m	530 m	520 m		535 d	—	—	—	—	—	
—	485 d	—	—	462 m		465 m	—	460 d	450 d	460 m	450 d	
—	—	—	430 d	—		—	—	—	—	—	—	
*400 d	400 d	412 d	—	400 (h)	415 (h)	—	395 d	400 m	400 m	*400 m	415 d	M — N
—	—	—	375 d	370 (an)	375 d	370 d	—	—	—	—	375 d	
—	—	*350 d	350 md	—		—	—	—	—	350 d	—	
305 m	*305 d	*300 d	*305 d	310 d	descenso	300 d	300 m	320 m	307 m	317 m	300 (h) 290 m	M — O
270 m	270 d	—	—	270 md		270 d	270 m	—	270 md	270 d	270 d	

Las bandas marcadas * son dobletes muy próximos.

En los espectros de los complejos de la Tabla 2 marcados con un asterisco (*), a pesar de que correspondían a compuestos anhidros desde el punto de vista del análisis químico, aparecieron débiles bandas de agua en 3400 cm^{-1} . Esta vibración está en la posición que correspondería a una $\nu_{\text{O-H}}$ de moléculas de agua poco ligadas a un ión central (4), por lo que creemos que es agua de mojadura procedente del KBr utilizado en la elaboración de las pastillas. Como comprobación de la corrección de esta hipótesis podemos añadir, que en el espectro IR de estos complejos no aparecen las bandas $\delta_{\text{O-H}}$ típicas del agua mientras que, más o menos claramente, aparecen casi siempre en los compuestos hidratados.

Igualmente, con el mismo espectrofotómetro se recogieron los espectros infrarrojos de los complejos descritos en la región de 650 a 250 cm^{-1} utilizando nujol como medio de dispersión y ventanas de Cs I. Los espectros obtenidos, distintos entre sí, a pesar de la semejanza de la mayor parte de los ligandos (9 de ellos sólo poseen restos alifáticos) que forman los complejos, presentan por lo general una banda o un doblete cerca de 400 cm^{-1} y otra hacia 300 cm^{-1} . Además, la mayor parte de los espectros correspondientes a complejos hidratados presentan el inicio de una banda hacia 250 cm^{-1} , mientras que los anhidros no lo hacen. La Fig. 1 muestra los espectros de los complejos l-isoleucinato de Co(II) [espectro a], compuesto hidratado y de l-norleucinato de Co(II) [espectro b], complejo anhidro con el fin de ilustrar este último punto.

Las bandas aparecidas en los espectros IR que hemos considerado más importantes se recogen en la Tabla 3.

Se realizaron también los espectros IR de los α -aminoácidos puros empleados como ligandos en la zona de 1700 - 1300 cm^{-1} , con el fin de determinar las frecuencias ν_{sim} y ν_{anti} del grupo COO^- correspondientes a cada caso. Estos espectros se hicieron también con la técnica del KBr. No damos aquí sin embargo los valores de las frecuencias medidas por creer que no son de interés primordial desde el punto de vista del trabajo que estamos llevando a cabo.

Comportamiento magnético

Mediante una balanza de susceptibilidades magnéticas que trabaja según el método de Faraday (5), se determinaron los valores de χ (susceptibilidad específica) a seis temperaturas diferentes en el intervalo de 67 - 300°K , para cada uno de los complejos de cobalto preparados. Con estos datos a través de una función lineal $1/\chi \cdot T$ contra $1/T$, se determinaron por mínimos cuadrados los mejores valores de las constantes de Curie (C) y constantes de Weiss (θ) que les correspondían. A través de las C se calcularon los momentos magnéticos promedio para este intervalo de temperaturas. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

En general, los resultados experimentales, representados en la forma dicha anteriormente ($1/\chi \cdot T$ contra $1/T$), no se desviaban de la linealidad en más del 1 por ciento, salvo en el caso del l-fenilalaninato de cobalto donde, dos de los valores (los correspondientes a 229° y 293°K), se desviaban entre el 1,5 y el 2,0 por ciento.

Discusión de los resultados

1. Forma de precipitación de los complejos

El primer hecho interesante que se observa en el conjunto de resultados experimentales reseñados hasta ahora es el de que, dentro de los complejos formados por α -aminoácidos de cadena lineal, la creciente longitud de la cadena parece conducir con mayor facilidad a complejos anhidros.

TABLA 4

Momentos magnéticos de los complejos preparados

Complejo	Constante de Curie por gr.	θ en °K	μ en magnetones de Bohr
Glicinato . 2H ₂ O	0,01180	13,3	4,79
l-alaninato anhidro	0,01221	11,9	4,79
l- α -aminobutirato anhidro	0,01134	9,7	4,89
l-norvalinato anhidro	0,01043	9,7	4,93
l-norleucinato anhidro	0,01026	13,3	5,12**
α -aminoisobutirato . 2H ₂ O	0,01031	10,2	4,97
l-valinato . 2H ₂ O	0,00939	12,6	4,96
l-isoleucinato . 2H ₂ O	0,00906	13,4	5,08
l-leucinato anhidro	0,01001	20,0	5,06*
l-fenilalaninato . 2H ₂ O	0,00718	11,7	4,93
l-serinato . 2H ₂ O	0,00943	12,0	4,78
l-treoninato . 2H ₂ O	0,00856	14,2	4,76

* Del complejo d,l leucinato de cobalto(II), anhidro, existe un valor del $\mu_{25^\circ\text{C}}$ en un trabajo de Jackovitz y Walter (6). El valor de 5,01 M. B. allí reseñado coincide bien con nuestros resultados.

** Del complejo d,l norleucinato de Co(II) anhidro existe el dato del μ_{eff} a temperatura ambiente. Este procede de un trabajo de McAuliffe, Quagliano y Vallarino (7) en el que $\mu_{\text{R.T.}} = 4,90 \mu_{\text{B}}$.

Las medidas magnéticas realizadas apoyan fuertemente la conclusión de que el ión Co^{2+} en los complejos se encuentran dentro de un entorno de ligandos con simetría pseudoctaédrica en la primera esfera de coordinación, lo que quiere decir que, siempre, en todos los complejos preparados, existe el cromoforo [2N, 4O, Co] independientemente del carácter anhidro o hidratado del compuesto correspondiente. Ahora bien, este hecho, sólo será posible en los complejos anhidros, si dos oxígenos de los grupos carboxilato, bien procedentes de los de la propia molécula del complejo, bien provenientes de los de otras moléculas inmediatas dentro del cristal, sustituyen a los oxígenos de las dos moléculas de agua que, presumiblemente, actúan como ligandos en los complejos hidratados.

De acuerdo con todo ello, una explicación racional de los hechos observados parece requerir que a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada del α -aminoácido se produce más fácilmente la sustitución de las moléculas de agua por los oxígenos carboxílicos y, que ello resulta así, como consecuencia del mayor empaquetamiento que se produce en los complejos sólidos anhidros a causa de que las cadenas lineales hidrocarbonadas de los α -aminoácidos tienden a colocarse paralelas unas a otras. Esta situación, además de producir una especie de macrocomplejo, determina que no queden huecos para entrar como ligandos las dos moléculas de agua. En este contexto, la creciente insolubilidad en agua de los complejos, al pasar de hidratados a anhidros, está de acuerdo con la aparición de esa especie de macromolécula que debiera de ser el complejo anhidro.

Apoyando esta explicación está también el hecho, de que los α -aminoácidos de cadena ramificada en α ó β (bien con metilos, bien con un fenilo) dan lugar a complejos hidratados y responde a la esperada destrucción del citado empaquetamiento paralelo de ligandos que deben de producir los impedimentos estéricos originados por el volumen del sustituyente lateral. Ello, facilitará además los huecos para que, de nuevo, se puedan colocar las moléculas de agua como ligandos en el octaedro.

El que el único α -aminoácido con cadena ramificada en γ produzca de nuevo un complejo anhidro, puede responder también a este esquema de comportamiento pues, en él, el

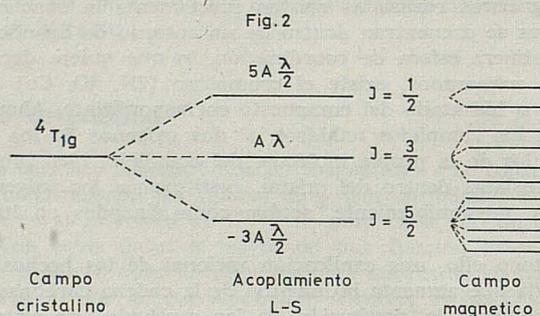
grupo metilo, además de estar más lejos de los grupos funcionales, es un grupo casi terminal y producirá, por ello, menor impedimento espacial. No hay que descartar tampoco en este caso el carácter más hidrofobo del α -aminoácido (l-leucinato, con seis átomos de carbono) que forma este complejo, aunque creemos que la razón básica del comportamiento observado debe de ser la que hemos citado primera. Como prueba de ello, el complejo formado por el l-fenilalaninato, que de hecho es más hidrofobo (nueve átomos de carbono), forma un complejo hidratado.

En el sentido que venimos discutiendo, no es extraño que los complejos formados por α -aminoácidos que poseen grupos $-\text{OH}$, aparezcan hidratados pues, en ellos, además del gran volumen lateral ocupado por los grupos $-\text{OH}$, se formarían sin duda puentes de hidrógeno que, a causa de la estabilización producida en el sólido, permitirían estructuras más abiertas y, por tanto, la entrada de moléculas de agua en la esfera de coordinación del complejo.

2. Simetría del campo cristalino producido por el entorno que rodea al ión cobalto divalente en estos complejos

Como ya apuntamos anteriormente, los momentos magnéticos hallados (Tabla 4) indican que el ión cobalto se encuentra, en los complejos medidos, dentro de un campo eléctrico de simetría pseudooctaédrica.

Un ión Co^{2+} inmerso en un campo cristalino octaédrico regular posee, como nivel fundamental, un estado ${}^4T_{1g}$. Teniendo en cuenta la contribución orbital de los estados T (asimilables a un triplete orbital), dicho estado se descompondrá bajo la acción del acoplamiento órbita-spin según el esquema de la Fig. 2.



Esquema de niveles para el estado fundamental de un d^7 (Co^{2+}) en un campo octaédrico regular.

En el diagrama de la Fig. 2, A representa un parámetro que depende del modelo utilizado y que se puede calcular en función de Dq y B. Su valor es de 1,5 en el límite de campo débil y de 1,0 en el de campo fuerte (8). En el complejo $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, A es el del orden de 1,40.

En el caso de nuestros complejos, A debiera de ser menor que 1,40, lo que nos debiera de conducir a momentos magnéticos de un valor próximo a 4,80-4,90 magnetones de Bohr, cosa que como puede verse en los valores de μ de la Tabla 4, así sucede.

Es interesante indicar que las distancias energéticas entre los diferentes niveles de J en la Fig. 2 valen

$$5A \frac{\lambda}{2} \left(J = \frac{5}{2} \text{ a } J = \frac{3}{2} \right) \quad \text{y} \quad 8A \frac{\lambda}{2} \left(J = \frac{5}{2} \text{ a } J = \frac{1}{2} \right)$$

respectivamente, con lo que, si se da a λ un valor de -170 cm^{-1} (ión libre) y se hace $A = 1,30$, la distancia entre los dos niveles inferiores de los tres en que se desdobra el término ${}^4T_{1g}$ por acción del acoplamiento L—S, sería del orden de 550 cm^{-1} , valor superior al doble del de KT a temperatura ambiente (unos 200 cm^{-1}). Esta situación nos conducen a la conclusión de que, aun a 300°K , la ocupación de los niveles superiores al $J = 5/2$ será siempre pequeña y, por tanto, al hecho de que el momento magnético de cada uno de los complejos preparados debe de variar poco con la temperatura. Tal cosa sucede en nuestro caso y se pone de manifiesto en los valores de θ (constante de Weiss) obtenidos, valores que en diez casos de los doce medidos son inferiores a 14°K (Tabla 4).

Además de todo lo anterior, conviene decir que si el campo cristalino al que está sometido el ión Co^{2+} posee fuertes distorsiones de la simetría octaédrica (teragonales por ejemplo), debiera de producirse un «quenching» de la contribución orbital al momento magnético, siendo este «quenching» tanto mayor cuanto más alta fuese la distorsión presente. Este fenómeno, observado claramente por uno de nosotros en los complejos formados por Co^{2+} y una serie de derivados de la 8 hidroxiquinoleína (1), no se pone de manifiesto en los datos de la Tabla 4, lo que nos permite concluir que los complejos de cobalto divalente que hemos estudiado aquí, parece que poseen sólo pequeñas distorsiones de la simetría octaédrica.

Finalmente, los valores que aparecen en la Tabla 3 revelan la elevada diluición magnética de los complejos medidos por lo que, salvo quizás a temperaturas muy bajas, no son de esperar interacciones cooperativas antiferromagnéticas en ninguno de ellos.

3. Carácter del enlace carboxilato metal

Los datos deducibles de los espectros infrarrojos pueden suministrarnos algunas informaciones útiles en relación con este aspecto del enlace ligando metal, en especial, a través de las vibraciones presentes en la zona de 1700 a 1300 cm^{-1} .

Como es bien conocido, la diferencia (Δ), entre las frecuencias de tensión antisimétrica y simétrica del grupo carboxilato suministra indicios sobre el carácter mono o bidentado de la unión carboxilato-ión metálico. Así, en el acetato, valores de esta diferencia entre 180 y 190 cm^{-1} parece que corresponden a compuestos en los que el ión $-\text{COO}^-$ actúa como un ligando bidentado (9) sin embargo, también parece ser que el resto orgánico unido al grupo carboxilato influye en el valor de Δ ya que, éste no es igual en el acetato que en los mono, di y tricloroacetatos del mismo catión (10).

Los valores de Δ ($\nu_{\text{anti}} - \nu_{\text{sim}}$) que, procedentes de los datos de la Tabla 2, se obtienen para nuestros complejos de cobalto se recogen en la Tabla 5. En ella, se incluyen además, los valores de Δ correspondientes a los α -aminoácidos puros en estado sólido, las diferencias, «dif», entre ambos Δ y, también, aunque correspondiendo a un aspecto distinto del problema que ahora estamos discutiendo, la diferencia, $\nu_1 - \nu_2$, entre las frecuencias de tensión $\nu_{\text{N-H}}$ recogidas en la Tabla 2.

Respecto al problema del enlace carboxilato metal, los valores de Δ hallados para los complejos podrían sugerir un grupo $-\text{COO}^-$ actuando como ligando bidentado, si se supone que este grupo se comporta en forma análoga al carboxilato presente en los acetatos anhidros de Fe(II), Co(II) y Ni(II) (9). Sin embargo, las fórmulas químicas y los valores de las $\nu_{\text{O-H}}$ de las aguas ligadas que aparecen en la Tabla 3 indican que, al menos en los complejos hidratados, tal situación es incorrecta, pues el octaedro de coordinación lo deben de formar dos oxígenos carboxílicos, dos oxígenos del agua y los dos nitrógenos de los grupos amina.

No existe prueba experimental alguna que apoye en forma concluyente la hipótesis de que las moléculas de agua forman parte de la primera esfera de coordinación del complejo, pues no existe publicada la estructura cristalina microscópica de ninguno de los complejos de cobalto que hemos preparado. Se conocen las estructuras cristalinas de los complejos diacu bisglicinato de Ni(II) (13), y diacu bis α -amnioisobutirato de Ni(II) (14)

TABLA 5

 Valores de Δ para los complejos estudiados

Compuesto	Δ aminoácido en cm^{-1}	Δ complejo de cobalto en cm^{-1}	«dif»	$\nu_1 - \nu_2$, para las frecuencias de tensión N — H
Glicina . 2H ₂ O	180*	175	— 5	57
l-alanina anhidro	178	182	4	85
l- α -aminobutírico anhidro	163	172	9	100
l-norvalina anhidro	171	177	6	93
l-norleucina anhidro	175	182**	7	93
α -aminoisobutirato . 2H ₂ O	169	170	1	68
l-valina . 2H ₂ O	162	173	11	65
l-isoleucina . 2H ₂ O	170	172	2	68
l-leucina anhidro	172	180	8	85
l-fenilalanina . 2H ₂ O	156	188	32	60
l-serina . 2H ₂ O	188	168	— 20	45
l-treonina . 2H ₂ O	207	212	5	55

* Este valor procede de nuestros espectros y es 17 cm^{-1} inferior al que se deduce de los datos de Tsuboi y otros (11). En las asignaciones hechas, hemos supuesto para la ν_{anti} del $-\text{COO}^-$, que la banda infrarroja que le corresponde es la de mayor intensidad de todas las que aparecen hacia 1600 cm^{-1} . Nos basamos para esta asignación en el hecho de que, de las dos bandas de deformación del grupo $-\text{NH}_3^+$ que aparecen en la región de 1600-1500 cm^{-1} en los aminoácidos, la banda I, que es la de mayor frecuencia (hacia 1600 cm^{-1}), presenta menor intensidad que la banda II (hacia 1500 cm^{-1}) (12).

** Según McAuliffe, Quagliano y Vallarino (7), Δ en estado sólido es igual a 172.

y diacuo bis l-serinato de Ni(II) (15). De ellas se deduce sin llegar a dudas, que los grupos carboxilato de los α -aminoácidos correspondientes actúan como ligandos monodentados y que las moléculas de agua también actúan como ligandos, pero este resultado no es extrapolable a nuestros diacuo bis glicinato de Co(II), diacuo bis α -isoamino butirato de Co(II) y diacuo bis l-serinato de Co(II), pues los diagramas Debye-Seherrer que hemos realizado de cada pareja de complejos no muestran el menor indicio de corresponder a compuestos isomorfos.

De cualquier modo, lo hallado en el caso de los dos complejos de níquel antes citados refuerza la idea de que, seguramente, aunque las estructuras cristalinas sean diferentes, nuestros complejos hidratados de cobalto no contienen grupos $-\text{COO}^-$ actuando como ligandos bidentados. Ahora bien, tal situación, podría darse fácilmente en los complejos anhidros. Sin embargo, la poca solubilidad de estos compuestos (aun los que poseen cadenas de hidrocarburos de cierta longitud en disolventes poco polares (acetona p. ej.), sugiere más bien compuestos «macromoleculares» que moléculas monómeras. Ello favorece, a nuestro entender la hipótesis de la existencia de carboxilatos puente y no la de carboxilatos bidentados.

Aceptando tal hipótesis como guía, los valores de Δ para los complejos anhidros que aparecen en la Tabla 5, indican, si se comparan con los correspondientes a los complejos hidratados, que, en ambas situaciones (salvo quizás en el caso de la l-treonina), el grupo carboxilato tiene aproximadamente las mismas posibilidades de resonar entre las dos estructuras de enlace que sugiere su fórmula química, tanto si actúa como ligando monodentado (compuestos hidratados) como si actúa como carboxilato puente (compuestos anhidros) o como si actúa uniendo sólo uno de sus oxígenos a dos cobaltos. La única conclusión posible en esta situación es que los grupos carboxilato presentes en los com-

plejos de los α -aminoácidos se encuentran, si puede decirse, en forma muy «iónica» pues, así, sea cual sea su forma de ligadura pueden conservar las mismas posibilidades de resonancia.

En el mismo sentido de esta última conclusión abundan también los valores de Δ para los aminoácidos puros que se recogen en la Tabla 5.

Es conocido que en los aminoácidos puros, el grupo carboxilato está totalmente disociado, ya que estos compuestos se encuentran en la forma de «zwitterion». Si ello es así, los valores de Δ que les corresponden según la Tabla 5, pertenecen a grupos carboxilato totalmente ionizados. La semejanza entre los valores de Δ para los complejos y para los α -aminoácidos, medidos a través de los valores de «dif», sugieren que esta situación se conserva prácticamente sin cambio al complejar los α -aminoácidos estudiados con un ión cobalto y, por tanto nos conduce a la conclusión de que, en los complejos, los grupos $-\text{COO}^-$ son muy «iónicos».

Únicamente en los casos de los complejos formados por l-fenilalanina y l-serina la situación anterior parece un poco diferente, pero la causa puede estar en una defectuosa asignación de la frecuencia ν_{anti} del grupo $-\text{COO}^-$, debida a la existencia de bandas del grupo fenilo o del grupo $-\text{OH}$ en sus proximidades. Lo cierto es que, en todos los complejos estudiados en los que intervienen ligandos con simples cadenas hidrocarbonadas, parece que se produce la situación apuntada, entrando todos los hechos experimentales observados dentro de un esquema de enlaces bastante coherente.

4. Enlaces nitrógeno-metal y oxígeno-metal

4.1. Región 3000-4000 cm^{-1}

Las frecuencias $\nu_{\text{N-H}}$ que aparecen en la zona de 3000-4000 cm^{-1} permiten obtener alguna información sobre este extremo.

Todos los valores de las $\nu_{\text{N-H}}$ hallados entran dentro de límites estrechos de frecuencia, 83 cm^{-1} para la ν_1 y 45 cm^{-1} para la ν_2 , revelando que el resto orgánico unido al grupo funcional $-\text{NH}_2$ tiene parecida influencia sobre las frecuencias de tensión N-H en todos los casos estudiados. En este sentido pues, es de esperar, como nos han puesto de manifiesto las frecuencias de tensión de los grupos carboxilatos, que las uniones nitrógeno-metal sean también muy semejantes entre sí.

Ahora bien, obteniendo las diferencias entre las dos frecuencias $\nu_{\text{N-H}}$, en el sentido $\nu_1 - \nu_2$, resultan para los distintos complejos los valores reseñados en la columna cuatro de la Tabla 5, de los que se deduce que los complejos hidratados presentan menores valores de esta diferencia (entre 45 y 68) que los que presentan los anhidros (entre 85 y 100). El sentido de esta observación no es muy claro, pero podría significar un mayor enlace nitrógeno-metal en los complejos anhidros, como consecuencia de que los oxígenos carboxílicos y los nitrógenos amínicos deben de neutralizar mayor carga nuclear efectiva de los iones Co^{2+} al desaparecer las dos moléculas de agua. Al ser necesaria por ello una mayor contribución de los pares electrónicos de los nitrógenos para la neutralización de las cargas nucleares efectivas de los cobaltos, el grupo $-\text{NH}_2$ se vuelve, si podemos decirlo de algún modo, más asimétrico y las dos frecuencias de vibración que le corresponden se hacen más diferentes entre sí. Hay que decir sin embargo, que la desaparición de posibles puentes de hidrógeno entre los $-\text{NH}_2$ y los oxígenos del H_2O pudiera ser también la causa de este comportamiento. De cualquier modo, serán precisos nuevos datos antes de decidir cuál de las explicaciones dadas es la más adecuada.

4.2. Vibraciones en la región de 600 a 250 cm^{-1}

Los datos de frecuencias IR que aparecen en la Tabla 3 muestran la existencia de cuatro bandas de intensidad media que destacan perfectamente en el espectro y que, siste-

máticamente, aparecen prácticamente en todos los complejos estudiados, éstas son las de $600\text{-}620\text{ cm}^{-1}$, $550\text{-}575\text{ cm}^{-1}$, $395\text{-}415\text{ cm}^{-1}$ y $290\text{-}320\text{ cm}^{-1}$. Las demás bandas que aparecen en la Tabla 3 ya no son tan sistemáticas salvo, quizás, la de 270 cm^{-1} pero, esta última banda es tan débil en la mayor parte de los casos que no merece mayor consideración.

Sobre la asignación de frecuencias en la zona del Cs I en el caso de complejos metálicos de α -aminoácidos existen los trabajos de Jackovitz y Walter (6) y de Condrate y Nakamoto (16) en los que teóricamente, a través de un análisis de coordenadas normales, se estudian los espectros IR de quelatos metálicos de d,l-leucina y de glicina respectivamente. En el primer caso se analizan, entre otros, los leucinato de Co(II) y Ni(II) mientras que en el segundo se estudia, entre otros, el glicinato de Ni(II).

A pesar de que el espectro IR de d,l-leucinato de Co(II) anhidro que aparece en el trabajo de Jackovitz y Walter (6) es aparentemente distinto al que hemos obtenido nosotros pues, en vez de dos bandas bien diferenciadas en la región de $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, sólo aparece una ancha en 578 cm^{-1} , cosa que creemos puede deberse a la diferente técnica empleada en uno y otro caso para la recogida de los espectros (discos KBr por encima de 300 cm^{-1} por Jackovitz y otros (6) y dispersión en Nujol en nuestro caso), lo cierto es que las bandas más importantes que recogen estos autores aparecen también en nuestros espectros. La Tabla 6 recoge los datos experimentales de Jackovitz y Walter (6) referentes al d,l-leucinato de Co(II) anhidro con las asignaciones experimentales y teóricas que hacen estos autores.

T A B L A 6

Datos de Jackovitz y Walter (6) sobre el d,l-leucinato de Co(II) anhidro y datos nuestros sobre el l-leucinato de Co(II) anhidro

Frecuencias cm^{-1}	Asignación experimental	Asignación teórica*, cm^{-1} calculados	Nuestras frecuencias en cm^{-1} para el l-leucinato
—	—	—	600 m.
578 f. a.	«rocking» — COO ⁻	568	550 m.
457 f.	def. sim. CC ₃	—	450 m.
402 m.	def. deg. CC ₃	—	415 m.
358 m.	} def. CCCN	—	375 m.
317 f.			
312 f.	$\nu_{\text{M-N}}$	312	290 m.
165 m.	$\nu_{\text{M-O}}$	155	—

* Utiliza como constantes de fuerza: K (MN) = 0,6 md/A y K (MO) = 0,58 md/A.

Comparando los distintos datos de la Tabla 6 parece que podríamos arriesgarnos a asignar las bandas de la zona $620\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ que aparecen en, prácticamente, todos los espectros, a la vibración «rocking» del —COO⁻ así como las frecuencias de la zona de $290\text{-}317\text{ cm}^{-1}$ a la vibración de tensión $\nu_{\text{M-N}}$ en los complejos. Ahora bien, el trabajo de Condrate y Nakamoto (16) antes citado y la forma de los espectros de la figura 1 por debajo de 300 cm^{-1} , así como la sistemática aparición en casi todos los espectros de una banda en unos 400 cm^{-1} , nos llevan a discutir la asignación de Jackovitz y Walter (6).

Condrate y Nakamoto (16) para el glicinato de Ni(II) dihidratado asignan los modos de tensión $\nu_{\text{M-N}}$ y $\nu_{\text{M-O}}$ a las frecuencias que aparecen en 439 cm^{-1} y 290 cm^{-1} respectivamente, mientras que asignan la vibración hacia 550 cm^{-1} a un modo de «deformación fuera del plano» del grupo C = O. Estos autores utilizan como constantes de fuerza, K (MN) y K (MO), para el complejo de Ni(II), 0,70 milidinas/A en los dos casos.

Condrate y Nakamoto (16) son conscientes de que sus asignaciones sitúan la frecuen-

cia de tensión ν_{M-N} en valores de energía muy altos en relación con todas las asignaciones previas hechas al respecto, pero aducen un conjunto de razones para explicar este comportamiento que parecen suficientemente convincentes. Así pues, si admitimos que en el caso de los complejos de Co(II) es de esperar que los enlaces N—Me debieran de ser un poco menos robustos que los existentes en los complejos de Ni(II), cosa achacable a la menor carga nuclear efectiva del Co^{2+} , las bandas que aparecen en unos 400 cm^{-1} para los complejos de Co(II) aquí estudiados se podrían asignar a los respectivos enlaces nitrógeno-metal, mientras que las halladas hacia 300 cm^{-1} se deberán a los oxígeno-metal.

A nuestro entender una objeción que pudiera hacerse a estas asignaciones es la que salvo en tres casos, [α -aminoisobutirato de Co(II) hidratado, l-valinato de Co(II) hidratado y l-isoleucinato de Co(II) hidratado], la banda de 400 cm^{-1} es más intensa que las dos que forman el doblete de 300 cm^{-1} , cosa que parece poco probable en función del mayor cambio de momento dipolar que debe de acompañar a la ν_{M-O} frente a la ν_{M-N} .

Sea como sea, estén las bandas ν_{M-N} y ν_{M-O} en las posiciones que calculan Condrate y Nakamoto (16) para el glicinato de Ni(II) o estén en las que calculan Jackovitz y Walter (6) para el d, l-valinato de Co(II), lo cierto es que, experimentalmente, las series más abundantes de bandas IR más intensas que se ven en los espectros de los complejos de Co(II) que hemos preparado, se hallan en unos 400 cm^{-1} y en unos 300 cm^{-1} . Creemos que será preciso más trabajo experimental antes de poder decidir definitivamente sobre la naturaleza de los modos de vibración que les corresponden.

Conviene decir que, tanto si la vibración N—Co está en 400 cm^{-1} como si está en 300 cm^{-1} , el que los complejos sean hidratados o anhidros no influye apreciablemente en su valor observado (Tabla 3). Sin embargo, hemos visto, que las vibraciones N—H del grupo NH_2 parecían reflejar la diferente robustez de enlaces existentes en los dos tipos de complejos hidratados y anhidros. Tal cosa no la ponen de manifiesto los valores de $\nu(N-Co)$ pero la razón puede estar en la pequeñez del efecto. Este modifica en forma apreciable (alrededor del 1 %) las frecuencias situadas en 3300 cm^{-1} ($\approx 30\text{ cm}^{-1}$) mientras que nuestro espectrómetro es incapaz, con la técnica empleada, de apreciar cambios de este valor ($\approx 3-4\text{ cm}^{-1}$) en una banda situada en 300 ó 400 cm^{-1} .

De cualquier modo, ello parece indicar que los complejos obtenidos, sean hidratados o anhidros, tienen enlaces N—Co y O—Co muy semejantes en todos los casos, cosa que corroboran también los demás datos experimentales que hemos obtenido.

Finalmente, también es interesante indicar que el espectro del serinato de Co(II) hidratado resulta algo diferente de los espectros de los demás complejos preparados cosa que, en parte, aunque en menor proporción, sucede también en el caso del treoninato de Co(II) hidratado. El hecho de que el grupo —OH situado en β pueda participar compitiendo con el agua, como ligando del ión Co^{++} , puede ser la causa de las diferencias observadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. R. de Val Mallén la realización de los espectros IR en la zona de $600-250\text{ cm}^{-1}$ y uno de ellos, T. Alfaro, agradece al M. E. C. la concesión de una Beca para Formación de Personal Investigador durante tres años, beca que le permitió realizar su Tesis Doctoral.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. GÓMEZ BELTRÁN, L. A. ORO y J. PISA: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXVI, núm. 2, 413-427 (1971).
- (2) F. GÓMEZ BELTRÁN, A. ROY, L. A. ORO y F. PALACIOS: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXVI, núm. 3, 565-583 (1971).
- (3) F. GÓMEZ BELTRÁN y T. ALFARO: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXIX, núm. 2, 229-240 (1974).
- (4) G. SARTORI, C. FURLANI y A. DAMIANI: J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 119 (1958).
- (5) F. GÓMEZ BELTRÁN y S. ALVAREZ PÉREZ: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXII, 151-170 (1967).
- (6) J. F. JACKOVITZ y J. L. WALTER: Spectrochimica Acta. 22, 1393 (1966).
- (7) C. A. McAULIFFE, J. V. QUAGLIANO y L. M. VALLARINO: Inorg. Chem. 5, 1996 (1966).
- (8) *Introduction to ligand Fields*. — B. N. FIGGIS: *Interscience Publishers*, N. Y., (1966), pág. 270.
- (9) D. GONZÁLEZ ALVAREZ, M. A. NAVARRO, L. A. ORO y F. GÓMEZ BELTRÁN: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXVII, núm. 3, 349-355 (1972).
- (10) F. GÓMEZ BELTRÁN y L. PUEYO: Rev. Acad. Ciencias de Zaragoza. Tomo XXVII, núm. 4, 465-477 (1972).
- (11) M. TSUBOI, K. ONISHI, I. NAKAGAMA, T. SHIMANOCHI y S. MIZUSHIMA: Spectrochimica Acta, 12, 253 (1958).
- (12) C. N. R. RAO: *Chemical applications of infrared spectroscopy*. Academic Press., N. Y. (1963), pág. 256.
- (13) A. J. STOSICK: J. Am. Chem. Soc. 67, 365 (1945).
H. C. FREEMAN y J. M. GUSS: Acta Cryst. B, 24, 1133 (1968).
- (14) T. NOGUCHI: J. Chem. Soc. Japan, 35, 99 (1962).
- (15) D. VAN DER HELM y M. BILAYET HOSSAIN: Acta Cryst., B, 25, 457 (1969).
- (16) R. A. CONDRADE y K. NAKAMOTO: J. Chem. Phys. 42, 2590 (1965).

VALORACION DEL COMPORTAMIENTO REAL DE OBJETIVOS FOTOGRAFICOS A PARTIR DE LAS ABERRACIONES DE SEIDEL EN LENTES DELGADAS Y GRUESAS*

P O R

S. MAR y M. QUINTANILLA

Departamento de Optica. Universidad de Valladolid. (España)

Abstract

The relations between the real and the Seidel aberrations are analysed in achromatic doublet and Taylor triplet. We have studied in detail the non-linearity in these relations for the Taylor triplet. Using these relations, we show that the real behaviour can be predicted from the study of thin-lenses. A method of corrections is derived which is more quick and effective than the classical ones and it is compared with them. The results of the application to the correction of Taylor triplet are given.

Introducción

Con la aplicación de las calculadoras programables se abrió en el campo del diseño de sistemas ópticos una nueva etapa. La potencia de cálculo de los ordenadores pudo en un principio dar la impresión de desvalorizar totalmente los métodos tradicionales en el análisis y consecución de buenos sistemas. Algunos autores han querido desechar los cálculos aproximados por considerarlos de poca información, y utilizar desde el principio métodos automáticos basados en marchas reales. Cuando se han pretendido obtener nuevos formatos utilizando desde el principio un método automático, sin análisis previo de sus posibilidades, los resultados han sido pobres, si se tiene en cuenta el tiempo excesivo de cálculo, incluso para los potentes ordenadores.

Parece evidente que una adaptación de los métodos aproximados a las técnicas de cálculo modernas, puede dar una base sistemática que conduzca a la obtención de buenos sistemas en tiempos de cálculo reducidos, incluso con ordenadores de moderada potencia.

Muchos sistemas ópticos (objetivos fotográficos, objetivos de proyección, oculares, etc.) están formados por componentes cuyo espesor en eje es pequeño; a tales sistemas se les puede aplicar en primera aproximación la teoría de lentes delgadas que, junto con la de tercer orden, suministran la base para el estudio previo de los mismos.

Creemos, y esta es nuestra proposición, que del estudio en lentes delgadas puede sacarse la información necesaria para las posibilidades de un sistema óptico real. Dichas posibilidades se refieren no sólo al comportamiento en tercer orden sino al total, incluyendo un análisis de la influencia de los parámetros de construcción en las diferentes aberraciones. Con ello se puede determinar si las exigencias al sistema son viables, sin necesidad de tiempos de cálculo de gran duración y, si ese es el caso, conducir el sistema real a tolerancia en pocas etapas de cálculo.

* Este trabajo se ha realizado con la ayuda de una Beca de iniciación a la Investigación y Formación del Profesorado concedida a S. Mar.

Por otro lado, es ya conocido^(1,7) que entre las aberraciones reales de un sistema y las de tercer orden, calculadas por las Sumas en el sistema paraxial equivalente, existe bajo determinadas restricciones una relación lineal y universal para cada formato. Esta importante propiedad permite una gran rapidez y sistematización en el proceso de diseño, ya que una vez conocidas estas relaciones se puede trabajar con las Sumas de Seidel, fáciles de calcular, pudiendo saber de antemano cuál va a ser el resultado en marcha real.

La conjunción de esta idea con nuestra proposición, creemos que puede dar la base para un método sistemático de diseño partiendo de lentes delgadas.

Se ha centrado el estudio sobre dobletes acromáticos y tripletes Taylor. En los primeros, al mantener la condición de focal y acromatismo se ha encontrado una relación unívoca entre aberraciones de tercer orden y reales.

Esto confirma lo obtenido por J. Casas^(1,2) y colaboradores, pero además se encuentra que el comportamiento del sistema queda ya determinado de su estudio en lentes delgadas.

En el triplete Taylor, sin embargo, la relación no es unívoca y al mantener las condiciones de focal, cromatismo y curvatura de Pezval, aparece un comportamiento que se ha estudiado con detalle, dando su justificación y la causa de su diferencia con los dobletes. Estas relaciones no unívocas suministran no obstante suficiente información para obtener un sistema de calidad. Al igual que en los dobletes, se encuentra que el comportamiento del sistema está especificado de su estudio en lentes delgadas.

Estudio del doblete acromático

Tomando como punto de partida un doblete⁽³⁾ se han generado ochenta y cuatro sistemas por variación de sus radios, pupila y posición de vidrios. Las características generales de estos dobletes aparecen en la tabla 1.

TABLA 1

Focal	f	Indices	
		1.ª Lente	2.ª Lente
Apertura	1/16	n_d 1.63487	1.54712
Diámetro pupila ...	0.6	n_f 1.64539	1.55229
Potencia 1.ª lente ...	-0.156819	n_c 1.62250	1.54070
Campo	-0.31427	v_d 27.74	47.21
Posición objeto ...	$-\infty$		

TABLA 2

Focal	f	Indices		
		1.ª Lente	2.ª Lente	3.ª Lente
Apertura	1/3.5	n_d 1.61050	1.62250	1.61050
Diámetro pupila ...	2.8572	n_f 1.62384	1.64539	1.62384
Campo	0.3640	v_d 46.76	28.19	46.76
Posición objeto ...	$-\infty$			

Se calculan sus aberraciones reales y de tercer orden tanto en lentes delgadas como

gruesas; la representación gráfica para la esférica y el coma aparecen en las gráficas 1 y 2. El resto de las aberraciones presentan aspectos similares.

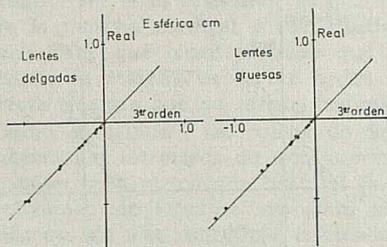


FIG. 1. — Doblete acromático. Esférica real-Esférica Seidel.

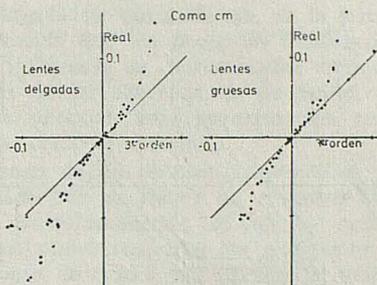


FIG. 2. — Doblete acromático. Coma real-Coma de Seidel.

En el caso de los dobletes hemos constatado que la relación entre las aberraciones reales y de tercer orden es una identidad para sistemas con ángulos de incidencia en sus superficies menores de 30° , y si bien para valores mayores las aberraciones de orden superior empiezan a tener importancia, siguen manteniendo una relación unívoca con las del tercer orden, y ésta es independiente de los parámetros del sistema.

De aquí se comprende la regla de los calculadores de que cuando las incidencias son pequeñas, las aberraciones de un sistema son prácticamente idénticas con las del tercer orden y no dependen de los ángulos con el eje, ni con los radios de curvatura de las superficies refractoras; lo que en la escuela alemana se conoce como Faust-Regel (regla feliz).

También puede comprobarse la regla empírica, obtenida por J. Casas² y colaboradores, sobre la conservación de la linealidad entre las aberraciones de tercer orden y reales cuando los ángulos de incidencia no superan los 30° .

Queremos hacer notar que las variaciones realizadas en los parámetros libres han sido radicales, lo que ha llevado a obtener sistemas con incidencia de 70° y 80° . Algunos de los sistemas que se separan de las curvas corresponden a estos casos. Estas incidencias carecen en la práctica de sentido, puesto que para tales valores la luz es prácticamente reflejada.

Siendo los dobletes radicalmente diferentes, tanto en doblado como en posición de pupila, sin embargo la relación tercer orden-real es única. Esta propiedad se mantiene tanto si los cálculos se realizan en lentes delgadas como en gruesas. De ello concluimos que estas relaciones caracterizan al formato «Doblete Acromático».

En este caso, y teniendo presente que las aberraciones han de ser pequeñas, habrá que conseguir que los ángulos de incidencia no superen los 30° , con lo que las aberraciones del tercer orden darán cuenta de la aberración real del sistema, para las exigencias usuales de un doblete acromático.

Estudio del triplete de Taylor

Como es sabido, el formato triplete nace de mantener unas relaciones entre focales parciales y distancias de acoplamiento para corregir cromáticas, curvatura de Pezval y mantener focal. Las características generales de los tripletes tratados por nosotros aparecen en la tabla 2.

El cálculo de las aberraciones de Seidel y reales para estos sistemas, dan los resultados que muestran las gráficas 3 y 4. En ellas pueden apreciarse tres rectas, en las

que se sitúan los puntos representando la relación tercer orden-real, que dependen ya del valor inicial de r_1 o de r_3 según la aberración.

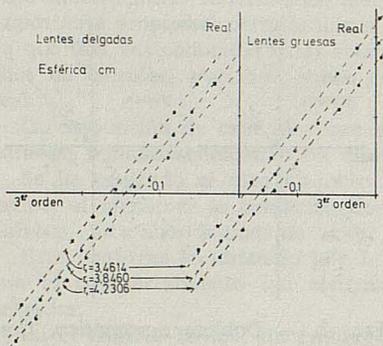


FIG. 3. — Triplete Taylor. Esférica real-Esférica de Seidel.

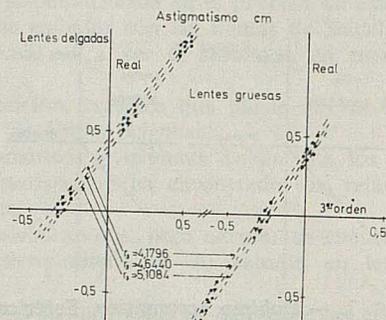


FIG. 4. — Triplete Taylor. Astigmatismo real-Astigmatismo de Seidel.

Esta linealidad, al mantener fijo uno de los radios, es señalada en los trabajos de J. Casas y colaboradores para distintos sistemas. La falta de acomodación en una sola recta nos ha llevado a efectuar un análisis de sus causas⁴, del que sólo exponemos sus puntos principales sin entrar en detalles.

La representación de la esférica real frente a la de Seidel al variar el primer radio aparece en la gráfica 5; en ella puede apreciarse una pseudo-parábola para cada par de valores (r_3 , r_5), lo que parece indicar en principio que la primera superficie es la causante de este comportamiento.

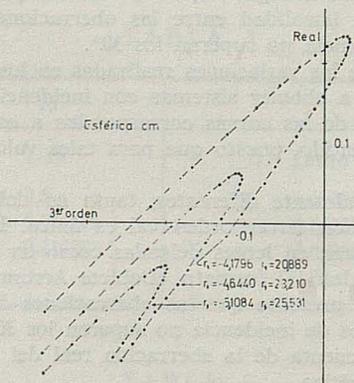


FIG. 5. — Triplete Taylor. Esférica real-Esférica de Seidel al modificar r_1 .

Analizando más a fondo el problema se puede ver que esta afirmación no es correcta, ya que en el estudio de cada una de las lentes por separado (es decir, considerando las demás como no aberrantes) no aparecen estos desdoblamientos en diferentes rectas.

Al estudiar los factores comunes de los sistemas que pertenecen a una recta, se observa que únicamente lo son la altura de incidencia del rayo real sobre el plano principal objeto de la segunda lente, y la posición del objeto dado por la primera respecto al plano principal anterior. De aquí se puede concluir que la segunda lente trabaja con distintas

aberturas y posiciones de objeto, a causa de las aberraciones de la primera, y por lo tanto es esta segunda lente la que produce dicho comportamiento.

Este fenómeno, en principio, se da en todas las superficies; sin embargo, en la tercera parece ser más relevante, lo que nos llevó a concluir que las pequeñas diferencias entre la marcha paraxial y real pueden tener gran influencia en determinadas circunstancias. Hay que tener presente que en los cálculos de las aberraciones de Seidel se sustituye la marcha de tercer orden por la marcha paraxial; esta aproximación será correcta siempre que no se den fenómenos tan críticos como el anterior.

Como es sabido³, las sumas de Seidel se componen de un término responsable de la aberración intrínseca de una superficie, multiplicado por un factor de aumento que transmite dicha aberración hasta el final del sistema. Descomponiendo los cálculos reales en términos similares se vió, para algunos ejemplos numéricos, que las aberraciones intrínsecas de una superficie, calculadas por expresiones de Seidel, no difieren de modo significativo de las calculadas realmente, pero sí el término de aumento.

Al reformular las expresiones de Seidel y repetir los cálculos se obtuvo una importante mejora, manifestada por un estrechamiento en las parábolas; su anchura, sin embargo, seguía siendo importante.

A este análisis nos condujo el tratamiento de la esférica longitudinal tal como lo expone Conrady³; no obstante, puede en principio pensarse que el mismo estudio con la esférica transversal obvia la necesidad de introducir el aumento axial, en el cual basábamos las posibles discrepancias. Los resultados para la esférica transversal son análogos, y por ello se deduce que el problema radica en algo más fundamental.

Como se ha indicado, el desdoblamiento en varias rectas de las relaciones entre el tercer orden y la aberración real, viene producido por las diferentes aberturas y posiciones del objeto, con que trabaja la segunda lente, a causa de las aberraciones de la primera. Si se mantiene el doblado de la segunda y tercera lentes y se varía el de la primera, se puede analizar con más detalle este fenómeno.

Los doblados se han calculado manteniendo las focales parciales de cada lente y la distancia entre planos principales; por ello la marcha paraxial en la segunda y tercera lente será siempre la misma si sólo se modifica el doblado de la primera. De todo lo anterior se deduce que los desdoblamientos nacen de una carencia de información en la marcha paraxial. En efecto, la marcha real en la segunda y tercera lente depende del doblado de la primera aunque aquéllas no se modifiquen, fenómeno que no ocurre en la marcha paraxial.

Además, a medida que aumenta el número de superficies, la marcha paraxial se va separando poco a poco de la real. Por lo tanto, si se desea recuperar una cierta linealidad con las aberraciones reales, es necesario disponer de una marcha que posea más información que la paraxial.

Todo ello indica que las aportaciones de orden superior al tercero son importantes en estos sistemas y, por lo tanto, incapaces de ser puestas de manifiesto por las solas Sumas de Seidel, lo que hace necesario evaluar órdenes superiores.

La primera Suma de Seidel permite reconstruir prácticamente la marcha real de un rayo en plano meridiano para una sola superficie. Cuando el número de superficie aumenta, en sistemas corregidos, las discrepancias aumentan. Este comportamiento es lógico si pensamos que un sistema corregido, en general, se obtiene por compensación de las aberraciones de unas superficies con las de otras, de modo que siendo éstas relativamente altas su aportación total puede resultar muy pequeña. La información obtenida a través de las Sumas de Seidel es muy buena, pero no lo suficiente cuando la aberración total es pequeña y compuesta por aberraciones parciales altas de signos contrarios. Lógicamente, aunque el parecido de las aberraciones de tercer orden con la aberración real es alto en cada superficie, deja de serlo al efectuar la suma total.

Todo lo anterior justifica el resultado obtenido con los dobletes (sistemas de pocas superficies y aberraciones totales altas) y las discrepancias aparecidas en los tripletes, que poseen el doble de superficies y aberraciones totales reducidas.

Ejemplo de lo anterior es la tabla 3 en la que se muestran las aportaciones de cada superficie a la aberración de Seidel y real para un Taylor.

TABLA 3

<i>Superficies</i>	<i>Seidel</i>	<i>Real</i>
1	0.0087	0.0093
2	0.0085	0.0098
3	-0.0260	-0.0309
4	-0.0090	-0.0118
5	0.0007	0.0011
6	0.0204	0.0229
Total	0.0033	0.0005

Esto corrobora lo expresado anteriormente de que la marcha paraxial no tiene suficiente información para deducir todo lo que ocurre en la marcha real. Pudiendo concluir que las variaciones para todas las componentes son, en principio, del mismo tipo, no lineales; es decir, las rectas que obtenemos de las variaciones de la segunda y tercera componentes son debidas a encontrarnos lejos del vértice de sus «pseudo-parábolas» y como se demuestra en el trabajo citado, vienen condicionadas a que no haya drásticas variaciones en los ángulos de incidencia en las caras de dichas lentes. Por el contrario, la primera lente modifica drásticamente sus ángulos de incidencia con los diferentes doblados, y nos encontramos cerca del vértice de la «pseudo parábola». Si tomásemos sistemas lejos del vértice, el comportamiento aparecería también como lineal para esta primera componente. Este comportamiento nace de la conservación de las focales de las componentes, necesaria para que se cumplan las previsiones que llevan al formato triplete. Lo que hemos de señalar como importante es que los resultados en sistemas, en los que las componentes se toman como lentes delgadas, es totalmente idéntico con el comportamiento en lentes gruesas y el estudio de la primera sirve de guía totalmente correcta para la consecución de buenos sistemas reales.

Estos resultados confirman la «Faust Regel» y los obtenidos por J. Casas y colaboradores, pues mientras nos encontramos en zonas alejadas de los vértices de las «parábolas», el comportamiento entre aberraciones de tercer orden y real será lineal. Las discrepancias con esta ley nacen cuando el formato de partida coincide, para alguna componente, en una de las situaciones mencionadas arriba y siempre que las incidencias en las superficies varíen rápidamente con los doblados.

Elección de un formato inicial

Aun cuando aquí hacemos una aplicación al triplete de Taylor, el método es general para cualquier sistema cuyas componentes tengan espesores en ejes pequeños.

Una vez obtenidas las focales parciales y distancias entre planos principales que producen una corrección de cromáticas y curvaturas de Pezval, puede estudiarse el comportamiento del sistema para cada superficie. En otros formatos las condiciones que fijen formatos y planos principales pueden ser distintas.

El análisis de las gráficas 3 y 4 permite evaluar el valor aproximado de las aberraciones de Seidel para obtener una corrección real. Pero no solamente esto, sino también el comportamiento de cada superficie. En efecto, para el caso de la esférica puede observarse que variaciones del tercer y quinto radio producen una linealidad entre las aberra-

ciones de Seidel y reales. Esto puede ser utilizado para conocer el valor de estos radios que consiguen la corrección de esférica pudiendo acotar sus valores. Respecto al primer radio indicábamos la aparición de unas parábolas; estas parábolas presentan dos cortes con el eje x (aberración real nula). Lógicamente, interesa centrarse sobre la rama derecha de las parábolas ya que esto supone conseguir la corrección de aberración real con un valor más pequeño de aberración de tercer orden. Esto es importante, pues se le evita la existencia de importantes aberraciones de orden superior para compensar la aberración de tercer orden. De no tenerse en cuenta esto, podrían obtenerse aberraciones zonales muy elevadas, o sistemas en zonas muy críticas. Por lo tanto, se pueden acotar los valores del primer radio que sitúan al sistema en la rama derecha de la parábola.

Puede procederse de modo similar con las demás aberraciones y estimar los valores más razonables de los radios, exigiendo una corrección previa de las aberraciones de tercer orden a los valores que muestran las gráficas para anular las aberraciones reales. Esto ha sido realizado por nosotros, y para comparar los resultados se han empleado otros métodos de corrección. En los problemas de optimización se ha utilizado un programa especialmente diseñado para problemas ópticos⁵, y la función de mérito empleada está basada en el contraste del punto imagen⁶.

Resultados generales y conclusiones

Criterio 1.º Se elige como punto de partida un sistema en lentes delgadas que cumpla los criterios expuestos anteriormente. Utilizando un método de optimización se modifican los parámetros del sistema, para obtener uno cuyas aberraciones del tercer orden sean las que anulan las reales. Se efectúa un paso a lentes gruesas que mantenga las aberraciones de tercer orden⁷. Por último, se consigue el sistema definitivo por variación de todos los parámetros hasta hacer mínima la función de mérito. Los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

s_p	Punto de partida	Result. previo	Paso lent. gruesas	Result. definitivo
r_1	3.4614	3.422	3.422	3.2797
r_2	90.617	69.795	65.482	353.46
r_3	-4.1796	-4.551	-4.6201	-5.7561
r_4	4.1404	3.830	3.8474	3.3331
r_5	20.889	21.624	21.137	13.879
r_6	-3.8736	-3.849	-3.8231	-4.7582
d_1'	0.0	0.0	0.55	0.55
d_2'	1.433	1.433	1.0111	0.9182
d_3'	0.0	0.0	0.2	0.2
d_4'	1.433	1.433	1.0625	1.2261
d_5'	0.0	0.0	0.6	0.6
s_p	1.906	1.906	1.887	1.675
ESF	0.141	0.012	0.079	0.028
COMA	0.157	0.088	0.149	0.0058
AST	0.143	0.027	-0.569	-0.020
C.SG	-0.051	0.002	0.188	-0.017
C.TG	-0.193	-0.125	0.757	0.0038
DIST	0.003	0.017	-0.140	-0.016
CR.L	0.035	0.035	0.018	0.028
CR.T	0.0020	0.0020	0.00027	-0.0022

Criterio 2.º Análogo al anterior, pero tomando como punto de partida un sistema en lentes gruesas.

TABLA 5

	<i>Punto de partida</i>	<i>Result. previo</i>	<i>Result. definitivo</i>
r_1	3.4614	3.7120	3.8447
r_2	85.085	-111.40	-120.30
r_3	-4.644	-5.0199	-4.9391
r_4	3.8309	3.6070	3.8125
r_5	20.889	17.385	17.249
r_6	-3.8309	-3.9706	-3.9734
d_1'	0.55	0.55	0.55
d_2'	1.0148	1.0345	1.0871
d_3'	0.2	0.2	0.2
d_4'	1.0634	1.0785	1.0936
d_5'	0.6	0.6	0.6
s_p	1.777	1.7954	1.9035
ESF	0.083	0.092	0.029
COMA	0.118	-0.035	-0.0012
AST	-0.474	-0.054	-0.014
C.SG	0.147	-0.017	-0.043
C.TG	0.621	0.0370	-0.029
DIST	-0.018	0.075	-0.0097
CR.L	0.018	0.017	0.021
CR.T	-0.00032	0.00033	0.00057

Criterio 3.º Similar al anterior, pero tomando como punto de partida un sistema arbitrario sin tener presente las consideraciones del estudio previo del formato. Los resultados se dan en la tabla 6.

TABLA 6

	<i>Punto de partida</i>	<i>Result. previo</i>	<i>Result. definitivo</i>
r_1	5.0	3.2870	3.1938
r_2	12.3	35.490	31.427
r_3	-5.0	-5.7384	-6.1750
r_4	3.617	3.3071	3.2912
r_5	5.0	13.558	13.008
r_6	-8.996	-4.2321	-4.6356
d_1'	0.55	0.55	0.55
d_2'	1.119	0.9857	1.1019
d_3'	0.2	0.2	0.2
d_4'	1.248	1.10365	1.2788
d_5'	0.6	0.6	0.6
s_p	1.8	-0.33615	-0.46706
ESF	-2.578	0.054	0.139
COMA	-6.328	0.136	-0.017
AST	2.120	-0.546	-0.170
C.SG	-1.206	0.120	0.0054
C.TG	-3.326	0.666	0.175
DIST	-9.060	-0.016	-0.186
CR.L	0.031	0.017	0.038
CR.T	0.028	0.0021	0.0017

VALORACION DEL COMPORTAMIENTO REAL DE OBJETIVOS FOTOGRAFICOS

Criterio 4.º Se toma como punto de partida el sistema del criterio 2, y se aplica directamente el método automático sin el paso previo. Los resultados aparecen en la tabla 7.

TABLA 7
Resultado definitivo

r_1	3.2611	ESF	0.054
r_2	337.67	COMA	-0.00055
r_3	-5.6970	AST	-0.059
r_4	3.4866	C.SG	-0.106
r_5	16.059	C.TG	-0.046
r_6	-4.7277	DIST	-0.0040
d_1'	0.55	CR.L	0.020
d_2'	0.90061	CR.T	0.00026
d_3'	0.2		
d_4'	1.2181		
d_5'	0.6		
s_p	0.24085		

Criterio 5.º Análogo al anterior, pero tomando como punto de partida un sistema arbitrario del criterio 3. No se consigue un sistema corregido.

Si se tiene en cuenta el tiempo de cálculo total y el valor de la función de mérito del sistema final conseguido con cada uno de los diferentes criterios, cuyos valores respectivos aparecen en la tabla 8, se deducen las siguientes conclusiones:

TABLA 8

	Tiempo de cálculo	Función de Mérito
Criterio 1.º	25 m.	2.2×10^{-8}
Criterio 2.º	14 m.	0.58×10^{-8}
Criterio 3.º	43 m.	7.6×10^{-8}
Criterio 4.º	84 m.	1.15×10^{-8}
Criterio 5.º	—	$290000. \times 10^{-8}$

A) El mejor sistema y en el menor tiempo total de cálculo se consigue con la aplicación del criterio 2.º, que representa el método sistemático que proponemos.

B) La aplicación del conocimiento previo de las aberraciones de tercer orden a las que se anulan las reales, conduce siempre a un sistema en tiempos de cálculo reducidos, incluso cuando se parte de uno no elaborado (esto último corresponde al criterio 3.º).

C) La no aplicación de la etapa previa, incluso tomando como punto de partida un sistema elegido del estudio del formato, exige siempre tiempos de cálculo mayores (criterio 4.º).

D) La utilización del método automático por sí sólo (criterio 5.º) no conduce a resultados aceptables.

E) Si el punto inicial se estima en lentes delgadas (criterio 1.º) el refinamiento posterior es más costoso que en lentes gruesas; sin embargo, la elección inicial y el estudio del formato pueden realizarse con calculadoras de menor potencia.

F) Cuando se dispone de calculadoras de mesa sencillas, el método de paso de lentes delgadas a gruesas permite, en tiempos cortos, conseguir sistemas muy aceptables.

BIBLIOGRAFIA

1. J. CASAS, J. LACASTA y J. R. DE F. MONEO: Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, 15, 179 (1959).
2. J. CASAS, J. R. DE F. MONEO y C. CUEVAS: Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, 20, 153 (1965).
3. A. E. CONRADY: *Applied Optics and Optical Design*, Dover Publications (1957).
4. S. MAR: Tesis doctoral. Universidad de Valladolid (1974).
5. M. QUINTANILLA y S. MAR: Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, 30, 83 (1975).
6. M. QUINTANILLA y S. MAR: *Anales de Física*, 71, 292 (1975).
7. H. H. HOPKINS y V. VENKATESWARA RAO: *Optica Acta* 17, 497 (1970).

ESTUDIOS DE CRITERIOS DE OPTIMIZACION PARA EL CALCULO AUTOMATICO DE SISTEMAS OPTICOS

Parte II

P O R

J. R. DE F. MONEO y F. ABBAD

Departamento de Optica. Universidad de Barcelona (España)

Abstract

In the automatic correction of the optical systems with numerical computation, the process stops at local minima which do not correspond to the optimal configuration. We look of the reasons of this failure and give a criterium to assign weights to the aberrations so as to obtain a better approximation to the optimal configuration.

Introducción

En la primera parte de este trabajo [1] se buscaron unas funciones, que añadidas a una función de mérito sencilla mejoraran las correcciones de las aberraciones en los sistemas. Encontramos la $S7$, $S8$, $S9$ y $S10$; que al aplicarlas a ciertos oculares nos permitieron llegar en la corrección a unos valores para las aberraciones menores en general, que sin utilización de ellas.

Pero también observamos casos en los que se corregían algunas aberraciones pero otras tomaban valores excesivamente grandes; por tanto no era fácil decir cuál de las configuraciones obtenidas era mejor. Por ello utilizamos para tal fin criterios como el de varianza de la aberración de onda y diagrama de impactos en tercer orden. La utilización de estos criterios confirmó los resultados obtenidos incluso en muchos casos que aparecieron dudosos anteriormente.

Pero observamos ciertas anomalías concretamente con el ocular 11 y el objetivo Meopta, según se utilizara el primer programa o el segundo de corrección.

El estudio de estas anomalías justifica la segunda parte de este trabajo.

Comprobación de las causas de las buenas y las malas correcciones

En la primera parte de este trabajo citamos las causas de la diversidad de resultados que se obtienen; para evitar las de los apartados a) y b) hemos buscado las funciones $S7$, $S8$, $S9$ y $S10$ que se han mostrado eficaces; para las del apartado c) damos cierto peso a los parámetros a fin de no permitir que éstos se alejen excesivamente del punto de partida, con lo que las no linealidades de las funciones tienen menos influencia.

Quedaba por tratar el apartado d) referente a la gran excentricidad que presentan los elipsoides asociados al sistema de ecuaciones. Con el fin de ver la influencia que tiene dicha excentricidad en la corrección, hemos preparado un programa para el ordenador.

Descripción del programa: «Cálculo de los semiejes del hiperelipsoide asociado a la función de mérito»

La función de mérito que hemos tomado en el segundo programa de corrección, en la primera parte de este trabajo, es una forma cuadrática; corresponde a un hiperelipsoide.

Para apreciar mejor la forma de ese hiperelipsoide, obtendremos una relación de los semiejes con respecto al mayor de todos.

También en este programa calculamos los semiejes de los hiperelipsoides correspondientes a la función Φ , pero cumpliendo la condición de mantener la focal.

La función de mérito utilizada escrita en forma matricial es:

$$\Phi = \vec{F}^T \vec{F} + (\vec{X} - \vec{X}_0) [C (\vec{X} - \vec{X}_0)] \tag{1}$$

donde:

$$\vec{F} = \vec{F}_0 + A (\vec{X} - \vec{X}_0)$$

$$\vec{F} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \dots \\ f_M \end{pmatrix} \quad \vec{F}_0 = \begin{pmatrix} f_{01} \\ f_{02} \\ \dots \\ f_{0M} \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{M1} & a_{M2} & \dots & a_{MN} \end{pmatrix}$$

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \dots \\ X_N \end{pmatrix} \quad \vec{X}_0 = \begin{pmatrix} X_{01} \\ X_{02} \\ \dots \\ X_{0N} \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} P_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & P_2^2 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & P_N^2 \end{pmatrix}$$

siendo $f_i = \omega_i e_i$, ω_i es el peso de la aberración e_i ; $f_{0i} = \omega_i e_{0i}$, e_{0i} es la aberración inicial i para $i = 1, 2, \dots, M$; X_j es el parámetro j , X_{0j} es el parámetro inicial para un $j = 1, \dots, N$;

$$a_{ij} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right)$$

Si trasladamos el origen de coordenadas a un punto \vec{X}_0 , tal que \vec{F}_0 sea nulo, llamando a $(\vec{X} - \vec{X}_0) = \vec{Q}$ tendremos $\vec{F} = A \vec{Q}$ (2).

Aplicando (2) en (1), la función Φ tomará la forma:

$$\Phi = (A \vec{Q})^T (A \vec{Q}) + \vec{Q}^T C \vec{Q} = \tag{3}$$

$$\Phi = \vec{Q}^T (A^T A) \vec{Q} + \vec{Q}^T C \vec{Q} = \vec{Q}^T (A^T A + C) \vec{Q} = \vec{Q}^T D \vec{Q}$$

siendo:

$$D = (A^T A + C) \tag{4}$$

La matriz D , si es cuadrada y no singular, se puede diagonalizar hallando los autovalores y vectores propios λ_i, \vec{v}_i , que cumplen:

$$D \vec{v}_i = \lambda_i \vec{v}_i, \quad (D - \lambda_i \text{II}) \vec{v}_i = 0 \tag{5}$$

para $i = 1, 2, \dots, N$; es decir resolviendo la ecuación $|D - \lambda \text{II}| = 0$.

Las raíces de este polinomio nos dan los autovalores λ_i , que son los valores de los elementos de la diagonal principal cuando se diagonaliza la matriz D .

Esa diagonalización la obtendríamos con una matriz N tal que:

$$\left. \begin{aligned} N^T D N &= D' \\ \vec{Q} &= N \vec{Z} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

siendo D' matriz diagonal y sustituyendo (6) en (3) daría:

$$\Phi = \vec{Z}^T N^T D N \vec{Z} = \vec{Z}^T D' \vec{Z} = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z_i^2 \quad (7)$$

siendo

$$D' = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \lambda_N \end{pmatrix} \quad \vec{Z} = \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ \dots \\ Z_N \end{pmatrix}$$

por tanto los semiejes r_i se obtendrán de la ecuación (7) y serán:

$$r_i = \sqrt{\Phi/\lambda_i} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N.$$

Luego los semiejes son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de los autovalores.

$$\sqrt{\Phi} = \frac{r_1}{\sqrt{1/\lambda_1}} = \frac{r_2}{\sqrt{1/\lambda_2}} = \dots = \frac{r_N}{\sqrt{1/\lambda_N}} \quad (8)$$

No sólo nos interesa obtener los semiejes correspondientes a la forma cuadrática Φ , sino también a la de la función Φ' , que se obtendría del sistema formado por la (3) más la condición de mantener la focal, es decir:

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \vec{Q}^T D \vec{Q} \\ E &= E_0 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right) (X_i - X_{0i}) \end{aligned} \right\} \equiv \left\{ \begin{aligned} \Phi &= \vec{Q}^T D \vec{Q} \\ 0 &= \vec{B}^T \vec{Q} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

siendo $B = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial x_1} \right), \left(\frac{\partial E}{\partial x_2} \right), \dots, \left(\frac{\partial E}{\partial x_N} \right) \right]$ E es la focal del sistema y E_0 es la focal inicial. Por tanto Φ' sería la intersección de la función Φ con el hiperplano definido por la ecuación segunda de (9) que representa la condición de mantener la focal.

Para calcular esta intersección vamos a referir el hiperelipsoide Φ a un sistema de coordenadas, que tenga un eje (por ejemplo el X_1) perpendicular al hiperplano representado por la segunda ecuación de (9).

Bastará luego anular la variable X_1 para tener la proyección de Φ sobre el hiperplano

Empezaremos obteniendo el nuevo sistema de ejes ortonormales por el procedimiento de ortonormalización de Schmit [2] cuyas fórmulas son:

$$\begin{array}{l}
 \vec{b}_1 = \vec{a}_1 \\
 \vec{b}_2 = \vec{a}_2 - (\vec{a}_2, \vec{u}_1) \vec{u}_1 \\
 \dots\dots\dots \\
 \vec{b}_N = \vec{a}_N - \sum_{i=1}^N (\vec{a}_N, \vec{u}_i) \vec{u}_i
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{l}
 \vec{u}_1 = \vec{b}_1 / \sqrt{(\vec{b}_1, \vec{b}_1)} \\
 \vec{u}_2 = \vec{b}_2 / \sqrt{(\vec{b}_2, \vec{b}_2)} \\
 \dots\dots\dots \\
 \vec{u}_N = \vec{b}_N / \sqrt{(\vec{b}_N, \vec{b}_N)}
 \end{array}
 \right.
 \quad (10)$$

Siendo $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_N$; el sistema anterior de vectores de referencia, con los que calculan los nuevos vectores $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_N$; que forman un sistema ortogonal normalizado.

En nuestro caso tendremos:

$$\begin{array}{l}
 \vec{a}_1 = \vec{B} \\
 \vec{a}_2 = (0, 1, 0, \dots, 0) \\
 \vec{a}_3 = (0, 0, 1, 0, \dots, 0) \\
 \dots\dots\dots \\
 \vec{a}_N = (0, \dots, 0, 1)
 \end{array}
 \quad (11)$$

Siendo \vec{B} el vector normal al hiperplano de la ecuación segunda de (9).

Aplicando (10) en (11) tendríamos un sistema de vectores \vec{u}_i , que podríamos tomar como base; siendo la matriz U la que nos permitiría pasar de la base primitiva a la nueva. Esta matriz U se obtendrá por la condición:

$$\vec{u}_i = U \vec{u}'_i \quad \text{para } i = 1, \dots, N \quad (12)$$

siendo \vec{u}'_i uno de los vectores de la nueva base referido a la base primitiva.

Aplicando el cambio de base a los vectores \vec{B} y \vec{Q} .

$$\left. \begin{array}{l}
 \vec{B} = U \vec{B}' \\
 \vec{Q} = U \vec{Y}'
 \end{array} \right\} \quad (13)$$

Donde el vector \vec{B}' sería la forma $(t, 0, \dots, 0)$.

Con el citado cambio el sistema quedaría:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= \vec{Y}'^T U^T D U \vec{Y}' = \vec{Y}'^T D' \vec{Y}' \\
 O &= \vec{B}'^T \vec{Q} = (U \vec{B}'^T)^T (U \vec{Y}') = \vec{B}'^T{}^T (U^T U) \vec{Y}' = \vec{B}'^T{}^T \vec{Y}'
 \end{aligned}$$

por ser

$$U^T U = 1 \quad \text{y} \quad D' = U^T D U$$

dando:

$$\left. \begin{array}{l}
 \Phi = \vec{Y}'^T D' \vec{Y}' \\
 \vec{B}'^T \vec{Y}' = 0
 \end{array} \right\} \quad (14)$$

La segunda ecuación de (14) implica que \vec{Y} sea de la forma $(0, t_2, t_3, \dots, t_N)$, por ser $\vec{B}' \equiv (t, 0, \dots, 0)$.

Esa proyección se obtendría suprimiendo en la matriz D' de (14) la primera fila y columna. Así tendríamos una matriz D'' de la que puede obtenerse análogamente los vectores propios y autovalores, aplicando (5) y los semiejes con (8).

Modo práctico de operar en el programa

Se inicia el programa con la lectura de datos, con los que se obtienen las sumas de Seidel y sus derivadas parciales. Con ellas formamos la matriz A y el producto $A^T A$ que sumado a la matriz C nos dará D .

Conocida la matriz D hallaremos los autovalores y vectores propios, utilizando la subrutina llamada Eigen publicada en [3]; que obtien los autovalores y vectores propios de una matriz simétrica (D es simétrica).

Con los autovalores se obtienen los semiejes, de la fórmula (8).

Aplicando nuevamente la subrutina de EIGEN a la matriz D'' , obtenida por el método descrito, se calculan los autovalores de ellos los semiejes del hiperelipsoide proyección.

Análogamente se han obtenido los autovalores del hiperelipsoide correspondiente al primer programa de corrección; si bien hay que notar que en él hay un parámetro menos y no hay hiperelipsoide de proyección, al no figurar la condición exacta de mantener la focal, que se obtiene con el último radio.

Ocular M-2-III-2

Pesos	Corrección 2 ^a programa			Corrección 1 ^a programa	
	Autovalores elipsoide	Autovalores proyección	Aberraciones finales	Autovalores elipsoide	Aberraciones finales
100	1000,	1000,	Esf= -0,7024	1000,	Esf= -0,2672
200	1,249	2,873	Com= -0,0449	5,557	Com= 0,0094
10	0,069	0,201	Ast= -0,3863	0,524	Ast= 1,8369
0	0,006	0,020	S7= 0	0,000	S7= -0,0002
0	0,006	0,020	Var= 1,41	0,	Var= 6,04
0	0,006				
10	1000,	1000,	Esf= 0,5353	1000,	Esf= 0,5479
100	43,332	103,875	Com= 0,0007	98,616	Com= 0,0005
1	0,009	0,022	Ast= 0,0004	0,032	Ast= 0,0001
0	0,005	0,014	S7= 0,	0,000	S7= 0,
0	0,005	0,014	Var= 0,32	0,	Var= 0,53
10.000	0,005				
0	1000,	1000,	Esf= -0,5051	1000,	Esf= -0,5201
100	88,465	219,912	Com= 0,0062	200,666	Com= 0,0061
0	18,459	18,796	Ast= -0,0047	0,007	Ast= -0,0016
0	0,027	0,061	S7= 0,	0,000	S7= 0,
100	0,004	0,013	Var= 0,31	0,	Var= 0,48
10.000					

Ocular 11

Pesos	Corrección 2º programa			Corrección 1º programa	
	Autovalores elipsoide	Autovalores proyección	Aberraciones finales	Autovalores elipsoide	Aberraciones finales
100 200 10 0 0 0 0	1000, 2,419 0,042 0,006 0,006 0,006	1000, 4,053 0,015 0,012 0,012	Esf= -0,0025 Com= 0,0002 Ast.= 0,1407 S7= 0, Var= 0,46	1000, 0,924 0,000 0,000 0,000	Esf= -0,1132 Com= 0,0051 Ast= 2,0448 S7= -0,0001 Var= 6,72
10 100 1 0 0 0 10.000	1000, 137,669 0,073 0,014 0,014 0,014	1000, 122,995 0,097 0,051 0,051	Esf= -0,0001 Com= 0,0001 Ast= 1,0297 S7= 0, Var= 3,38	1000, 27,361 0,010 0,000 0,000	Esf= -0,5297 Com= 0,0002 Ast= 0, S7= 0 Var= 0,48
0 100 0 0 0 100 10.000	1000, 116,561 14,350 0,435 0,006 0,006	1000, 34,238 32,257 0,161 0,013	Esf= -0,0005 Com= 0,0044 Ast= 3,6013 S7= 0, Var= 11,81	1000, 7,295 1,405 0,041 0,000	Esf= -0,4568 Com= 0,00068 Ast= 0,0054 S7= 0, Var= 0,44

Objetivo Meopta

Pesos	Corrección 2º programa			Corrección 1º programa	
	Autovalores elipsoide	Autovalores proyección	Aberraciones finales	Autovalores elipsoide	Aberraciones finales
100 200 10 0 0 0 0	1000, 432,595 0,248 0,001 0, 0,	1000,0 304,851 0,048 0,0 0,0	Esf= -0,0003 Com= -0,0003 Ast= 0,7712 S7= 0, Var= 2,53	1000, 139,158 0,028 0,000	Esf= 0,0001 Com= 0, Ast= +0,030 S7= 0, Var= 0,99
10 100 1 0 0 0 10.000	1000,0 0,084 0,030 0,000	1000,0 0,073 0,004 0,000	Esf= 0,00001 Com= 0, Ast= 0,2772 S7= 0, Var= 0,91	1000, 0,349 0,004 0,000	Esf= -0,0428 Com= -0,0073 Ast= 0,0428 S7= 0, Var= 1,28
0 100 0 0 0 100 10.000	1000,000 16,712 0,035 0,000	1000,0 3,754 0,009 0,001 0,001	Esf= -2,1290 Com= 0,0641 Ast= 0,0057 S7= 0, Var= 1,44	1000, 14,542 1,292 0,001 0,000	Esf= 0,0002 Com= 0,0001 Ast= -0,0928 S7= 0, Var= 1,86

Comentario a las tablas de autovalores

Para hacer el estudio de la relación entre los semiejes del hiperelipsoide y el estado final de corrección, vamos a fijarnos únicamente en los semiejes más pequeños (autovalores mayores); debido a que siendo los autovalores menores casi nulos, influye demasiado el error del ordenador.

Suponíamos que los sistemas con varios de los autovalores mayores parecidos debían corregirse mejor.

En el primer programa se cumple esto para los oculares M-2-III-2 y 11. En el objetivo Meopta, aunque en líneas generales se cumple, hay una anomalía entre los de peso 10, 100, 1, 0, 0, 0, 10000 y 0, 100, 0, 0, 0, 100, 10000.

En el segundo programa se cumple para el M-2-III-2, pero no para el ocular 11 y objetivo Meopta.

Los autovalores correspondientes al hiperelipsoide proyección son muy parecidos a los anteriores, por tanto carece de interés su estudio.

Ángulos formados por el vector posición de la configuración inicial con los semiejes del hiperelipsoide

De los resultados anteriores se deduce, que no es suficiente hallar los autovalores del hiperelipsoide para poder explicar la buena marcha de una corrección.

Pensamos que bien pudiera depender de la posición de partida en el hiperelipsoide asociado a la función Φ ; para poder referir esa posición hallamos los ángulos que forma el vector posición con cada uno de los semiejes del hiperelipsoide.

Procedimiento matemático

Se define el coseno del ángulo de dos vectores \vec{Q} y \vec{R}_i , como el valor de γ_i tal que:

$$\gamma_i = \frac{(\vec{Q}, \vec{R}_i)}{|\vec{Q}| \cdot |\vec{R}_i|} \quad (16)$$

Siendo (\vec{Q}, \vec{R}_i) el producto escalar de esos vectores y $|\vec{Q}|$ y $|\vec{R}_i|$ sus módulos. En nuestro caso el vector \vec{Q} será el vector posición de la configuración del sistema en el espacio de los parámetros, referido al centro del hiperelipsoide y \vec{R}_i uno de sus semiejes.

El vector \vec{Q} se puede obtener de la ecuación (1), que si aplicamos el procedimiento de optimización de multiplicadores de Lagrange daría:

$$(A^T A + C)\vec{Q} = -A^T \vec{F} \quad (17)$$

Conocido \vec{Q} , el vector \vec{R}_i será el vector propio \vec{v}_i ; pues los semiejes de esa forma cuadrática (Φ), son vectores propios de la matriz D , obteniéndose éstos con el programa anterior y con ellos las γ_i aplicando (16).

También hemos obtenido los γ_i' (siendo $\gamma_i' = (\vec{Q}', \vec{R}_i') / (|\vec{Q}'| \cdot |\vec{R}_i'|)$) cosenos de los ángulos formados por el vector posición \vec{Q}' de la configuración, en la proyección de la for-

ma cuadrática, sobre el hiperplano de la condición de mantener la focal, con los semiejes de esa forma cuadrática.

Análogamente se obtienen los cosenos de los ángulos para el primer programa.

Los cálculos de γ_i y γ_i' para $i = 1, 2, \dots, N$; se añadieron al programa anterior, dando los resultados que aparecen en las tablas.

Ocular M-2-III-2

Pesos	Corrección 2 ^o programa			Corrección 1 ^o programa	
	γ_i de Q en el elipsoide	γ_i' de Q' en el elip. proyec.	Aberraciones finales	γ_i' de Q en el elipsoide	Aberraciones finales
100	0,077	0,105	Esf= -0,0,24	0,014	Esf= -0,2672
200	-0,931	-0,891	Com= -0,0449	-0,089	Com= 0,0094
10	-0,355	0,441	Ast= -0,3863	0,022	Ast= 1,8369
0	-0,001	0,000	S7= 0,	0,920	S7=-0,0002
0	0,002	0,006	Var= 1,41	-0,378	Var= 6,04
0	0,000				
10	0,280	0,453	Esf= 0,5353	0,0	Esf=-0,5479
100	0,295	-0,132	Com= 0,0007	0,0	Com= 0,0005
1	-0,913	-0,881	Ast= 0,0004	0,0	Ast= 0,0001
0	-0,000	-0,023	S7= 0,	0,171	S7= 0,
0	-0,000	0,006	Var= 0,32	0,985	Var= 0,53
10.000	-0,000				
0	0,414	0,486	Esf= -0,5051	0,144	Esf= -0,5201
100	0,452	-0,138	Com= 0,0062	-0,047	Com= 0,0061
0	-0,393	0,861	Ast= -0,0047	-0,214	Ast= -0,0016
0	0,668	0,028	S7= 0,	-0,281	S7= 0,
100	0,059	-0,028	Var= 0,31	0,922	Var= 0,48
10.000	0,070				

Ocular 11

Pesos	Corrección 2 ^o programa			Corrección 1 ^o programa	
	γ_i en el elipsoide	γ_i' en el elip. proyec.	Aberraciones finales	γ_i' en el elipsoide	Aberraciones finales
100	0,469	0,342	Esf= -0,00023	-0,009	Esf=-0,1132
200	0,387	-0,351	Com= 0,0002	0,021	Com= 0,0051
10	-0,793	0,869	Ast= 0,1407	-0,231	Ast= 2,0448
0	0,002	0,044	S7= 0,	-0,647	S7= +0,0001
0	0,002	-0,024	Var= 0,46	-0,726	Var= 6,72
0	-0,001				
10	0,866	0,266	Esf= -0,0001	-0,049	Esf= -0,5297
100	-0,077	0,625	Com= 0,0001	-0,245	Com= 0,0002
1	0,493	-0,733	Ast= 1,0297	-0,609	Ast= 0,
0	-0,001	0,0	S7= 0,	-0,715	S7= 0,
0	-0,004	0,0	Var= 3,38	0,233	Var= 0,48
10.000	-0,003				
0	0,302	0,082	Esf= -0,0005	-0,021	Esf=-0,4568
100	-0,044	0,033	Com= 0,0044	-0,124	Com= 0,0068
0	-0,328	0,233	Ast= 3,6013	-0,054	Ast= 0,0054
0	-0,893	-0,968	S7= 0,	-0,531	S7= 0,
100	-0,004	-0,0	Var= 11,81	-0,835	Var= 0,44
10.000	-0,003				

Objetivo Meopta

Pesos	Corrección 2 ^o programa			Corrección 1 ^o programa	
	γ_i en el elipsoide	γ_i' en el elip.proyecc.	Aberraciones finales	γ_i' en el elipsoide	Aberraciones finales
100	0,158	0,073	Esf= -0,0003	-0,012	Esf= 0,0001
200	-0,170	-0,263	Com= -0,0003	-0,637	Com= 0,
10	-0,138	0,031	Ast= 0,7712	0,449	Stg= -0,030
0	0,542	-0,329	S7= 0,	-0,181	S7= 0,
0	0,188	-0,215	Var= 2,53	-0,483	Var= 0,99
0	-0,623	-0,795		0,024	
10	0,0	0,058	Esf= 0,0001	0,0	Esf= -0,0428
100	0,0	0,065	Com= 0,	0,0	Com= -0,0073
1	0,0	-0,444	Ast= 0,2772	0,007	Ast= 0,0428
0	0,010	-0,540	S7= 0,	+0,064	S7=0,
0	-0,004	0,398	Var= 0,91	-0,380	Var= 1,28
10.000	0,338	0,533		0,812	
0	-0,034	-0,045	Esf= -2,1290	0,019	Esf= 0,0002
100	0,001	0,015	Com= 0,0641	-0,364	Com= 0,0001
0	0,115	0,452	Ast= 0,0057	0,040	Ast= -0,0928
0	0,581	-0,340	S7= 0,	-0,752	S7= 0,
100	0,210	0,744	Var= 1,44	0,272	Var= 1,86
10.000	0,032	0,301		0,299	

Comentarios a las tablas de los ángulos

Examinando los ángulos en los casos de anomalías indicadas para los autovalores encontraremos: en general, los sistemas que han funcionado bien, tienen cosenos pequeños para los autovalores grandes; es decir, el vector posición \vec{Q} de la configuración inicial es aproximadamente ortogonal a los ejes pequeños del hiperelipsoide.

Aparece únicamente la excepción del ocular 11 en el segundo programa de corrección.

Para estudiarlo hemos obtenido los autovalores del ocular 11 en la configuración corregida; encontrando que la orientación de los ejes mayores del hiperelipsoide, cambia bastante con relación a la configuración inicial. Esto podría explicar el comportamiento diferente.

Como sucedía con los autovalores, los cosenos en el hiperelipsoide proyección son parecidos a los del completo.

Creemos que a la vista de los resultados anteriores se pueden obtener unas consecuencias que son: los hiperelipsoides deben tender a tener los semiejes lo más parecidos posibles todos, o por lo menos los más pequeños.

El caso ideal sería que el hiperelipsoide fuera o se pudiera convertir en una hiperesfera.

Esta última afirmación nos llevará a un procedimiento aproximado para obtener los pesos de las aberraciones, que daremos a continuación.

Obtención de los pesos de las aberraciones

La función de mérito Φ que utilizamos sabemos que es una forma cuadrática, que queremos reducir a una hipersfera de forma:

$$\Phi'' = K^2 \sum_{i=1}^N x_i^2 = (x_1, x_2, \dots, x_N) \begin{pmatrix} K^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & K^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & K^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_N \end{pmatrix}$$

$$\Phi'' = \vec{Q}^T (K^2 II) \vec{Q} \quad (21)$$

Siendo K el radio de la hipersfera, II la matriz unidad y estando el centro de la hipersfera en el origen del sistema de coordenadas.

La función Φ utilizada en este trabajo es:

$$\Phi = \vec{Q} (A^T A + C) \vec{Q} = \vec{Q}^T D \vec{Q} \quad (22)$$

los elementos de la matriz D serán:

$$d_{ii} = \sum_{l=1}^M a_{li}^2 + p_i^2 = \sum_{l=1}^M \omega_l^2 \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_i} \right)_0^2 + p_i^2 \quad (23)$$

$$d_{ij} = \sum_{l=1}^M a_{li} a_{lj} = \sum_{l=1}^M \omega_l^2 \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_i} \right)_0 \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_j} \right)_0 \quad i \neq j$$

siendo $f_i = \omega_i e_i$, ω_i peso de la aberración e_i , p_i peso del parámetro i .

$$a_{li} = \left(\frac{\partial f_l}{\partial x_i} \right)_0 = \omega_l \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_i} \right)_0 \quad \text{para } \begin{cases} i, j = 1, \dots, N. \\ l = 1, \dots, M. \end{cases}$$

M y N número de aberraciones y parámetros.

Para que la función Φ fuera de la forma de Φ'' , ecuación (21), sería necesario que:

$$d_{ii} = \sum_{l=1}^M \omega_l^2 \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_i} \right)_0^2 + p_i^2 = K$$

$$d_{ij} = \sum_{l=1}^M \omega_l^2 \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_i} \right)_0 \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_j} \right)_0 = 0 \quad i \neq j \quad (24)$$

para $i, j = 1, \dots, N$.

El sistema (24) conocidas las $(\partial e_l / \partial x_i)_0$ nos permitiría hallar las ω_l , en algunos casos; porque el número de incógnitas que tendríamos serían = las ω_l , las P_i y k ; por tanto $M + N + 1$ y el número de ecuaciones:

$$\text{número de ecuaciones} = \frac{N(N-1)}{2} + N = \frac{N(N+1)}{2}$$

como se ve el número de ecuaciones es superior al de incógnitas para muchos casos.

Además hay que añadir la condición de ω_l y P_i iguales o mayores que cero, para que tengan sentido físico, para $i = 1, \dots, N$; $l = 1, \dots, M$.

Todo esto nos llevará a no encontrar solución rigurosamente exacta muchas veces.

Trataremos por lo tanto de obtener una aproximación que tienda a cumplir las condiciones impuestas.

Si tomamos $p_1 = p_2 = \dots = p_n = p$; las soluciones del sistema (24) serán también de sus N primeras ecuaciones, es decir de:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^M \omega_i^2 \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_i} \right)_0^2 + P^2 = K^2 \\ i = 1, \dots, N \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Las soluciones de (25) no necesariamente lo serán de (24), pero tienden a redondear el hiperelipsoide.

Una solución aproximada no rigurosa del sistema (25), incluso más bien media y que se ha mostrado eficaz en la corrección, la obtenemos sumando las ecuaciones de (25) por columnas así:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 \left(\frac{\partial e_1}{\partial x_1} \right)_0^2 + \omega_2^2 \left(\frac{\partial e_2}{\partial x_1} \right)_0^2 + \dots + \omega_M^2 \left(\frac{\partial x_M}{\partial x_1} \right)_0^2 = K - P^2 \\ \omega_1^2 \left(\frac{\partial e_1}{\partial x_2} \right)_0^2 + \omega_2^2 \left(\frac{\partial e_2}{\partial x_2} \right)_0^2 + \dots + \omega_M^2 \left(\frac{\partial x_M}{\partial x_2} \right)_0^2 = K - P^2 \end{aligned} \quad (26)$$

$$\omega_1^2 \left(\frac{\partial e_1}{\partial x_N} \right)_0^2 + \omega_2^2 \left(\frac{\partial e_2}{\partial x_N} \right)_0^2 + \dots + \omega_M^2 \left(\frac{\partial x_M}{\partial x_N} \right)_0^2 = K - P^2$$

Es decir:

$$\omega_1^2 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial e_1}{\partial x_i} \right)_0^2 + \omega_2^2 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial e_2}{\partial x_i} \right)_0^2 + \dots + \omega_M^2 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial e_M}{\partial x_i} \right)_0^2 = N(K - P^2) \quad (27)$$

de (27) tomamos como valor de los pesos de las aberraciones:

$$\omega_l = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial e_l}{\partial x_i} \right)_0^2}} \quad \text{para } l = 1, \dots, M$$

Estos pesos, son ortodoxos matemáticamente, en la práctica con los programas de corrección se han mostrado eficaces con los oculares M-2-III-2; 11 y objetivo Meopta.

Se han hecho sin embargo algunos cambios, que son:

1.º En el objetivo Meopta se obtendría para la cromática un peso de 2238; pero como esta aberración la utilizamos solamente de control para que no se altere excesivamente la forma, hemos optado por reducirlo a la centésima parte (22), dejándolo comparable con los restantes.

2) En los oculares M-2-III-2 y 11 hemos tomado para la aberración esférica un peso nulo; puesto que a la vista de los resultados obtenidos en la primera parte, llegamos a la conclusión de que esta aberración era incompatible con las otras, especialmente con el astigmatismo en estos oculares.

Los resultados alcanzados con los pesos calculados según el procedimiento últimamente indicado y junto a ellos los mejores obtenidos anteriormente, aparecen en las tablas siguientes.

OCULAR M-2-III-2

Aberraciones

<i>Iniciales</i>	Pesos: 0, 100, 0, 0, 0, 100, 10.000, 0, 0, 0,	Pesos: 0, 598, 358, 0, 0, 293, 591, 0, 0, 0
Esf. —1,2734	—0,5051	0,4984
Coma —0,2618	0,0062	—0,00001
Astig. —1,3495	—0,0047	—0,00007
Var. 5,22	0,31	0,302

Autovalores

1000,	1000,
88,465	194,409
18,459	8,629
0,027	0,010
0,004	0,003
0,004	0,003

OBJETIVO MEOPTA

Aberraciones

<i>Iniciales</i>	Pesos: 10, 100, 1, 0, 0, 0, 10.000, 0, 0, 0	Pesos: 22, 63, 126, 0, 0, 22, 130, 0, 0, 0
Esf. —2,4879	0,0001	0,00012
Coma —1,2404	0,0000	—0,00002
Astig. —0,3149	—0,27718	—0,00009
Var. 12,72	0,91	0,003

Autovalores

1000,	1000,
0,084	690,29
0,03	460,80
0	0,09
0	0,01
0	0,01
0	0,01
0	0,01
0	0,01

OCULAR 11

Aberraciones

<i>Iniciales</i>	Pesos: 100, 200, 10, 0, 0, 0, 0, 0, 0	Pesos: 0, 48, 23, 0, 0, 9, 4950, 0, 0, 0
Esf. 1,5096	0,0023	—0,25422
Coma —0,065	0,0002	0,00094
Astig. 10,7398	0,1407	0,00683
Var. 36,71	0,46	0,156

ESTUDIOS DE CRITERIOS DE OPTIMIZACION PARA EL CALCULO AUTOMATICO

Autovalores

1000,	1000,
2,42	133,8
0,04	5,3
0	0,4
0	0,4
0	0,4

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. R. DE F. MONEO y F. ABBAD: Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, XXIX, 381 (1974).
- [2] J. M. IÑIGUEZ: *Operaciones lineales en los espacios métricos*. Memorias Acad. Ciencias de Zaragoza (1946).
- [3] *Sistem/360 Scientific Subrutine Package*. IBM. Press (1970).