

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

SERIE 2^a

TOMO XXXI

Núm. 3-4



1976

INDICE DE MATERIAS

M. T. LOZANO. — <i>La sucesión espectral de Fary en teoría K</i> ...	115
JESÚS BASTERO ELEIZALDE. — <i>Convexidad y acotación en espacios vectoriales topológicos sobre cuerpos cuasivalorados</i> ...	129
J. M. DE OLAZÁBAL. — <i>Series características de un grupo finito-π-separable (Chunikhin)</i> ...	137
V. R. VAREA. — <i>$\mathcal{H}$-Nil radical y $\mathcal{H}$-radical, rango y $\mathcal{H}$-rango de un álgebra de Lie</i> ...	147
F. GÓMEZ BELTRÁN y R. FLORÍA SUÁREZ. — <i>Estructura y propiedades de algunos bis-complejos de Ni (II) con 1,2 Propileno-diamina y aniones de ácidos fuertes</i> ...	161
F. GÓMEZ BELTRÁN y T. ALFARO y T. ALFARO LOZANO. — <i>Estudio estructural de algunos complejos de níquel (II) con α-amino-ácidos</i> ...	183
J. AZNÁREZ ALDUÁN y J. R. CASTILLO. — <i>Determinación polarográfica de Talio</i> ...	195
J. AZNÁREZ ALDUÁN, J. R. CASTILLO SUÁREZ y M. A. BELARRA PIEDRAFITA. — <i>Determinación de microgramos de Molibdeno por Espectrofotometría de absorción atómica</i> ...	203
R. USÓN, A. LAGUNA AND J. VICENTE. — <i>Assignment of ν (Au—X) stretching vibrations for Chloro or Bromo-gold (I) and Gold (III) complexes</i> ...	211
R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE y J. L. SANJOAQUÍN. — <i>Preparación de Pentaclorofenil complejos de oro (III) por oxidación con Halógenos y Tricloruro de Talio de bis (Pentafluorofenil)-μ-bis (Difenilfosfino) Etano Dioro (I)</i> ...	217
B. RUIZ, S. OTÍN, M. GRACIA y C. GUTIÉRREZ LOSA. — <i>Contribución al estudio termodinámico de la interacción Cloro-Oxígeno</i> ...	221
DANIEL BELTRÁN PORTER y JOSÉ BELTRÁN MARTÍNEZ. — <i>Sustitución isomorfa en complejos del Edta. I</i> ...	229
J. MORATAL, J. FAUS, J. BELTRÁN. — <i>Violurato complejos de los metales de transición I. Estudio de la formación de complejos de Co (II) en Dimetilsulfóxido (DMSO)</i> ...	235

EXCMO. SR. D. JUAN CABRERA FELIPE

NECROLOGIA

La Academia de Ciencias de Zaragoza tiene que consignar entre los acontecimientos de 1976, la nota luctuosa del fallecimiento de uno de sus más antiguos Académicos numerarios, el Excmo. Sr. Prof. Dr. D. Juan Cabrera Felipe, ocurrido el día 19 de junio.

He aquí un hombre cuya vida ha estado vinculada por entero a Zaragoza, a esta Academia, y a la Facultad de Ciencias en la que ejerció la docencia durante 48 años.

Nacido en Santa Cruz de Tenerife el 21 de junio de 1898 se decide desde muy joven por el estudio de la Física cuyo Doctorado alcanza en la Universidad de Madrid. En mayo de 1919 es nombrado Auxiliar Temporal de la Facultad de Ciencias y un año después, el 28 de mayo de 1920, por oposición, Catedrático de Acústica y Óptica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza de cuya Cátedra se posesiona pocos días después (el 2 de junio de 1920).

Arraigado en nuestra ciudad por su matrimonio con doña María Luisa Pérez Cistué, aquí nacieron sus hijos y aquí desarrolló toda su fecunda actividad docente, científica y social. Y aunque nunca perdió del todo el dulce acento tinerfeño era por todos considerado como un auténtico zaragozano.

Su preocupación científica le lleva a realizar algunos períodos de especialización en prestigiosas instituciones científicas extranjeras, derivando paulatinamente su especialidad hacia el campo de la Electricidad y de la Electrónica lo que determinó el cambio de Cátedra, siempre dentro de la Universidad de Zaragoza, a la de Electricidad y Magnetismo en 1943 y posteriormente a la de Electrónica.

En la vida científica del Prof. Cabrera es muy destacada la gran repercusión de su obra docente y didáctica. Su «Introducción a la Física Teórica» vio la luz en 1941. En 1947, al publicarse la tercera edición, fue considerablemente ampliada, lo que obliga a un desdoblamiento en dos volúmenes, dedicado el primero a «Mecánica y Termología» y el segundo a «Óptica y Electricidad». A través de las seis ediciones de este libro se han iniciado en el estudio de la Física más de treinta promociones de científicos e ingenieros, que encontraron en la «Física de Cabrera» la guía segura por la que se pudieron acceder a los estudios superiores de la Física y de sus aplicaciones.

A esta publicación, trascendental en la Bibliografía científica española de los últimos treinta y cinco años, hay que añadir un notable conjunto de trabajos de investigación, publicaciones monográficas, Conferencias, Cursos, Tesis Doctorales, etc., etc., que justifican sobradamente la vocación y la dedicación permanente del Prof. Cabrera al estudio de la Física.

El Gobierno de la Universidad ocupó una buena parte de la vida del Profesor Cabrera. Rigió la Facultad de Ciencias como Decano en 1935 y en 1954. Poco después, el 30 de octubre de 1954 fue exaltado al Rectorado de la Universidad cargo que desempeñó durante 14 años; cesó por jubilación el 21-VI-1968. Como reconocimiento a su labor fue distinguido con la Gran Cruz de Alfonso X el Sabio, Gran Cruz del Mérito y la Gran Cruz del Mérito Militar con distintivo blanco.

La Academia de Ciencias de Zaragoza le ha contado entre sus Académicos numerarios durante más de cincuenta años, ostentando la Medalla núm. 23. En varios períodos ha presidido la Sección de Físicos de la Corporación y pronunciado Conferencias de puesta al día de los grandes progresos de la Física en los últimos años.

Sin duda alguna el Profesor y Académico D. Juan Cabrera Felipe no ha pasado desapercibido por la vida. Tras él ha dejado además de una familia ejemplar que honra su memoria, toda una pléyade de Científicos que se reconocen como sus discípulos y nada más que esto puede enaltecer la memoria de quien supo ser un Maestro, un Profesor ejemplar y un hombre bueno.

V. G. A.

LA SUCESION ESPECTRAL DE FARY EN TEORIA K^*

P. O. R.

M. T. LOZANO

Departamento de Geometría y Topología. Facultad de Ciencias.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

Let $\mathcal{L}_c$ be the category of locally compact spaces and proper maps.

The fundamental theorem of our work (theorem 4.6) asserts that there is a spectral sequence $\{E^{**}(f)\}$ asociated to a subjective morphism of $\mathcal{L}_c$ with

$$E_{i,p,q}^{p,q}(f) \cong \bigoplus_{\alpha} H^p(Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}; \mathcal{F}_{\alpha}^q)$$

$$E_{\infty}^{p,q}(f) = F_{p-1} K^{p+q}(X) / F_p K^{p+q}(X)$$

Here, $\{Y_{\alpha}\}$ are the K -critic sets of f .

If the morphism is the identity of a finite simplicial complex, our spectral sequence is the Atiyah-Hirzebruch spectral sequence [I].

1. Construcción de $E_r(f^{-1}\mathcal{Q})$

Sea $f: X \rightarrow Y$ un morfismo suprayectivo de $\mathcal{L}_c$ y $\mathcal{Q} = \{V_i\}_{i \in I}$ un recubrimiento abierto de Y . Entonces $f^{-1}\mathcal{Q} = \{f^{-1}(V_i)\}_{i \in I}$ es un recubrimiento abierto de X por ser f continua.

Llamamos [I] al complejo simplicial que tiene I como conjunto de vértices y tal que cada subconjunto finito $s \subset I$ $s = \{i_0, \dots, i_n\}$ engendra el simplex cerrado

$$[s] = \{r \mid r = \sum_{j=0}^n \lambda_j i_j \wedge \sum_{j=0}^n \lambda_j = 1 \wedge \lambda_j \geq 0 \quad \forall j\}$$

El simplex abierto será:

$$(s) = \{r \mid r = \sum_{j=0}^n \lambda_j i_j \wedge \sum_{j=0}^n \lambda_j = 1 \wedge \lambda_j > 0 \quad \forall j\}$$

$\partial[s] = [s] - (s)$ es la frontera del simplex.

Entonces si i es un vértice $(\{i\}) = (\{i\}) = [\{i\}]$. Designamos

$$U_i = f^{-1}V_i, \quad U_s = \bigcap_{i \in s} U_i \quad \text{y} \quad \mathcal{U} = f^{-1}\mathcal{Q}.$$

Definición 1.1. — Se llama grafo del recubrimiento $\mathcal{U}$ al conjunto $G = \bigcup U_s \times (s) \subset X \times [I]$ dotado de la topología inducida por $X \times [I]$.

* Este trabajo es parte de la Memoria de Tesis Doctoral.

Proposición 1.2. — Para cada $n \in \mathbb{Z}$ sea $G_n = (X \times [I]_n) \cap G$ donde $[I]_n$ es el n -esqueleto de $[I]$. Entonces $\{G_n\}_{n \in \mathbb{Z}}$ es una filtración de G por conjuntos localmente compactos.

Demostración: Veamos en primer lugar que G_n es localmente compacto $\forall n \in \mathbb{Z}$.

Como X e $[I]$ son localmente compactos, el espacio producto $X \times [I]$ es localmente compacto. ([2], pág. 239).

$G = \bigcup_{s \in I} U_s \times (s)$ es unión de abiertos, por tanto abierto en $X \times [I]$. $X \times [I]_n$ es cerrado en $X \times [I]$, por tanto $G_n = (X \times [I]_n) \cap G$ es intersección de un abierto con un cerrado y por consiguiente localmente compacto. ([2], pág. 239).

Puesto que $[I]_n \subset [I]_{n+1} \subset \dots$ se tiene evidentemente

$$\dots \subset G_n \subset G_{n+1} \subset \dots$$

una filtración de G . $\#$

Es aplicable entonces el functor K de [6] a los G_n .

Construyamos ahora una sucesión espectral de G asociada a esta filtración $\{E_r(\mathcal{O}_L), d_r\}$.

$$\begin{aligned} \text{Proposición 1.3. Dar } A &= \bigoplus A^{p,q} & A^{p,q} &= K^{p+q}(G_p) \\ C &= \bigoplus C^{p,q} & C^{p,q} &= K^{p+q}(G_p, G_{p-1}) \end{aligned}$$

y los morfismos:

$$f: A^{p,q-1} = K^{p+q-1}(G_p) \longrightarrow A^{p+1,q} = K^{p+q-1}(G_{p-1})$$

inducido por la inclusión $G_{p-1} \hookrightarrow G_p$

$$g: C^{p,q-1} = K^{p+q-1}(G_p, G_{p-1}) \longrightarrow A^{p,q-1} = K^{p+q-1}(G_p)$$

inducido por: $G_p \longrightarrow G_p / G_{p-1}$

$$h: A^{p-1,q} = K^{p+q-1}(G_{p-1}) \longrightarrow C^{p,q} = K^{p+q}(G_p, G_{p-1})$$

homomorfismo de conexión de teoría K asociado a la sucesión exacta corta

$$0 \longrightarrow G_{p-1} \longrightarrow G_p \longrightarrow G_p / G_{p-1} \longrightarrow 0$$

es dar un par exacto.

Demostración: Por la definición de par exacto debemos comprobar que la « p -sucesión» es exacta. En nuestro caso la p -sucesión es:

$$\begin{array}{ccccccc} \dots & \longrightarrow & K^{p+q-1}(G_p, G_{p-1}) & \xrightarrow{g} & K^{p+q-1}(G_p) & \xrightarrow{f} & K^{p+q}(G_{p-1}) \longrightarrow \\ & & \downarrow h & & \downarrow g & & \downarrow f \\ & & K^{p+q}(G_p, G_{p-1}) & \longrightarrow & K^{p+q}(G_p) & \longrightarrow & \dots \end{array}$$

sucesión exacta de teoría K asociada al par (G_p, G_{p-1}) de espacio localmente compactos (axioma de exactitud, teorema 3.6 de [6]). $\#$

Entonces es claro que:

$$E_1^{p,q}(\mathcal{O}_L) = K^{p+q}(G_p, G_{p-1})$$

Por otra parte

$$G_p / G_{p-1} = \bigcup_{\dim s=p} U_s \times [s] / \partial [s].$$

Luego:

$$E_1^{p,q}(\mathcal{O}_L) = \pi_{\dim s=p} K^{p+q}(U_s \times ([s], \partial [s]))$$

Estudiemos a continuación el valor de cada uno de estos factores directos.

Proposición 1.4. Sea s el símlice de vértices $i_0, \dots, i_0, \dots, i_p$, donde $i_0, \dots, i_p$ son todos distintos, entonces, $K^{p+q}(U_s \times ([s], \partial[s]))$ es isomorfo a $K^q(U_s)$.

Demostración: Sea $s_r = \{i_r, i_{r+1}, \dots, i_p\}$ para $r = 0, 1, \dots, p$ y llamemos $K'^*(.) = K^*(U_s \times (.))$.

Definamos una aplicación:

$$\Phi^{i^*, q} : K^{p+q}(U_s \times ([s], \partial[s])) \longrightarrow K^q(U_s)$$

que es el isomorfismo dado por el diagrama:

$$\begin{array}{ccccccc} K^{p+q}(U_s \times ([s], \partial[s])) = K'^{p+q}([s_0], \partial[s_0]) & \dots & \xleftarrow{\cong} & K'^{p-r+q}([s_r], \partial[s_r]) & \xleftarrow{\cong} & & \\ & \xleftarrow{\beta_{r+1}} & & K'^{p-(r+1)+q}(\partial[s_r], \partial[s_r] - (s_{r+1})) & \xrightarrow{\alpha_{r+1}} & K'^{p-(r+1)+q}([s_{r+1}], \partial[s_{r+1}]) & \\ & \cong & & & \cong & & \\ & & \xleftarrow{\cong} & \dots & K'^q([s_p], \partial[s_p]) = K^q(U_s \times (\{i_p\})) & \xrightarrow{\cong} & K^q(U_s) \\ & \cong & & & & & \end{array}$$

Veamos que en efecto α_{r+1} y β_{r+1} son isomorfismos:
 α_{r+1} es una aplicación inducida por

$$(\partial[s_{r+1}], \partial[s_{r+1}]) \longrightarrow (\partial[s_r], \partial[s_r] - (s_{r+1}))$$

que es una aplicación de escisión, puesto que llamando $X = \partial(s_r)$,

$$A = \partial[s_r] \quad (s_{r+1})$$

entonces

$$\begin{aligned} X - U &= [s_{r+1}] \Rightarrow U = \partial[s_r] - [s_{r+1}] \\ A - U &= \partial[s_r] - (s_{r+1}) - \partial[s_r] + [s_{r+1}] = [s_{r+1}] - (s_{r+1}) = \partial[s_{r+1}] \end{aligned}$$

y la aplicación es en efecto $(X - U, A - U) \longrightarrow (X, A)$.

entonces por el axioma de escisión (teorema 3,6 [6]) α_{r+1} es isomorfismo.

Para estudiar β_{r+1} escribamos la sucesión exacta asociada al triple

$$\begin{aligned} ([s_r] \supset \partial[s_r] \supset \partial[s_r] - (s_{r+1})) \\ K'^{p-(r+1)+q}([s_r], \partial[s_r] - (s_{r+1})) \longrightarrow K'^{p-(r+1)+q}(\partial[s_r], \partial[s_r] - (s_{r+1})) \longrightarrow \\ \xrightarrow{\partial = \beta_{r+1}} K'^{p-r+q}([s_r], \partial[s_r]) \longrightarrow K'^{p-r+q}([s_r], \partial[s_r] - (s_{r+1})) \end{aligned}$$

Si demostramos que los extremos son $\cong \{0\}$, tendremos que $\partial = \beta_{r+1}$ es inyectiva y suprayectiva, luego que es isomorfismo.

Vamos a probar entonces que $([s_r], \partial[s_r] - (s_{r+1}))$ es homotópicamente equivalente a $(\{i_p\}, \{i_p\})$ para $0 \leq r \leq p-1$.

1.º Caso: $r = p-1$, $s_{p-1} = \{i_{p-1}, i_p\}$

$$\begin{aligned} ([s_{p-1}], \partial[s_{p-1}] - (s_p)) &= (\{(1-t)i_{p-1} + ti_p \mid 0 \leq t \leq 1\}, \{i_{p-1}\} \cup \{i_p\} - \{i_p\}) = \\ &= (\{(1-t)i_{p-1} + ti_p \mid 0 \leq t \leq 1\}, \{i_{p-1}\}) \end{aligned}$$

Definimos:

$$f : ([s_{p-1}], \partial[s_{p-1}] - (s_p)) \longrightarrow (\{i_p\}, \{i_p\})$$

por:

$$f((1-t)i_{p-1} + ti_p) = i_p$$

y:

$$g: (\{i_p\}, \{i_p\}) \longrightarrow ([s_{p-1}], \partial [s_{p-1}] - (s_p))$$

Por

$$g(i_p) = i_{p-1}$$

entonces

$$(g \circ f)(1-t)i_{p-1} + ti_p = g(i_p) = i_{p-1}$$

y

$$(f \circ g)(i_p) = f(i_{p-1}) = i_p$$

luego $f \circ g$ es la identidad en $(\{i_p\}, \{i_p\})$ y $g \circ f$ demostraremos que es homótopa a la identidad en $([s_{p-1}], \partial [s_{p-1}] - (s_p))$ mediante

$$H: ([s_{p-1}], \partial [s_{p-1}] - (s_p)) \times I \longrightarrow ([s_{p-1}], \partial [s_{p-1}] - (s_p))$$

dada por:

$$H((1-t)i_{p-1} + ti_p, \lambda) = (1-\lambda)[(1-t)i_{p-1} + ti_p] + \lambda i_{p-1}$$

en efecto:

$$H((1-t)i_{p-1} + ti_p, 0) = (1-t)i_{p-1} + ti_p = 1([s_{p-1}], \partial [s_{p-1}] - (s_p))$$

$$H((1-t)i_{p-1} + ti_p, 1) = i_{p-1} = (g \circ f)((1-t)i_{p-1} + ti_p)$$

2.º Caso: $0 \leq r < p-1$

Definimos:

$$f: ([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1})) \longrightarrow (\{i_p\}, \{i_p\})$$

por $f(x) = i_p$

y:

$$g: (\{i_p\}, \{i_p\}) \longrightarrow ([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1}))$$

por:

$$g(i_p) = i_p$$

entonces

$$(f \circ g)(i_p) = f(i_p) = i_p = 1(\{i_p\}, \{i_p\})$$

$$(g \circ f)(x) = g(i_p) = i_p$$

demostramos que $g \circ f$ es homótopa a la identidad en $([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1}))$ mediante

$$H: ([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1})) \times I \longrightarrow ([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1}))$$

donde $H(x, \lambda) = (1-\lambda)x + \lambda i_p$

efectivamente:

$$H(x, 0) = x = 1([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1}))$$

$$H(x, 1) = i_p = (g \circ f)(x)$$

Hemos tenido necesidad de distinguir estos dos casos, porque en el primero $i_p \notin \partial [s_{p+1}] - (s_p)$, mientras que en el segundo $i_p \in \partial [s_r] - (s_{r+1})$ para $0 \leq r < p-1$, y entonces g ha de definirse de distinta forma.

Tenemos entonces que $([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1}))$ es homótopo a $(\{i_p\}, \{i_p\})$ luego por el axioma de homotopía (teorema 3.6 de [6]).

$$\begin{aligned} K^{p-r+1+q} [s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1}) &\cong K^{p-r+q} (\{i_p\}, \{i_p\}) \cong \{0\} \\ K^{p-r+q} ([s_r], \partial [s_r] - (s_{r+1})) &\cong K^{p-r+q} (\{i_p\}, \{i_p\}) \cong \{0\} \end{aligned}$$

Luego β_{r+1} es isomorfismo.

Corolario 1.5. — $E_{p,q}(f^{-1}V) = \pi K^q(U_s)$ donde el producto directo se extiende a las subconjuntos $s \subset I$ formados por $p+1$ elementos de I distintos.

Podemos interpretarlo de la siguiente manera: sea $\mathcal{F}^q$ el haz definido sobre Y , tal que si $V \subseteq Y$ $\mathcal{F}^q(V) = K^q(f^{-1}\bar{V})$. Esta ley que a cada abierto V de Y , le asocia el Z -módulo $K^q(f^{-1}\bar{V})$ constituye un prehaz sobre Y que designaremos $\mathcal{F}^q$. Llamamos al haz asociado a este prehaz con la misma notación $\mathcal{F}^q$.

Por la continuidad del functor K^q sabemos que la fibra de este haz en $y \in Y$ es $\mathcal{F}^q(y) = K^q(f^{-1}(y))$.

Asociemos a cada símplice $s \subset I$, el Z -módulo $\mathcal{F}^q(V_s) = K^q(f^{-1}\bar{V}_s) = K^q(\bar{U}_s)$. Si $s' \subset s$, $U_{s'} \supset U_s$ luego está definido el homomorfismo de restricción $K^q(\bar{U}_{s'}) \rightarrow K^q(\bar{U}_s)$.

Queda así definido un sistema de coeficientes sobre el nervio de $\mathcal{Q}\mathcal{L}$ y $E_{p,q}(f^{-1}V)$ es precisamente las p -cocadenas alternadas del complejo de cocadenas del nervio de $\mathcal{Q}\mathcal{L}$ con valores en el sistema de coeficientes definido

$$\begin{aligned} E_{p,q}(\mathcal{Q}\mathcal{L}) &= C^p(\mathcal{Q}\mathcal{L}; \mathcal{F}^q) \\ E_{1^{*},q}(\mathcal{Q}\mathcal{L}) &= C^*(\mathcal{Q}\mathcal{L}; \mathcal{F}^q) \end{aligned}$$

Estudiemos a continuación la diferencial d_1 .

Proposición 1.6. — El diagrama

$$\begin{array}{ccc} E_{p,q}(\mathcal{Q}\mathcal{L}) & & E_{1^{*},q}(\mathcal{Q}\mathcal{L}) \\ \parallel & & \parallel \\ K^{p+q}(G_p, G_{p-1}) & \xrightarrow{d_1} & K^{p+q+1}(G_{p+1}, G_p) \\ \downarrow \Phi^{p,q} & & \downarrow \Phi^{p+1,q} \\ \pi_{i^* \in I}^{p+1} K^q(\mathcal{Q}\mathcal{L}_i^*) & \xrightarrow{\partial} & \pi_{i^* \in I}^{p+2} K^q(\mathcal{Q}\mathcal{L}_i^*) \end{array}$$

es conmutativo.

Donde ∂ es el operador coborde del complejo de cocadenas $C^*(\mathcal{Q}\mathcal{L}; K^q)$.

Demostración: Ver [7].

Corolario 1.7.

$$E_{2^{*},q}(\mathcal{Q}\mathcal{L}) \cong \mathcal{H}^p C^*(\mathcal{Q}\mathcal{L}; \mathcal{F}^q)$$

2. Obtención de $\{E_r(f)\}$

Estudiamos en este párrafo la situación cuando pasamos a un recubrimiento más fino, y la sucesión espectral límite asociada a la aplicación f .

Sea $\mathcal{Q}' = \{V'_i \mid i \in I'\}$ un refinamiento del recubrimiento abierto $\mathcal{Q} = \{V_i \mid i \in I\}$ siendo los órdenes de $\mathcal{Q}$ y $\mathcal{Q}'$ finitos. Ponemos $\mathcal{Q}\mathcal{L}' = f^{-1}(\mathcal{Q}')$.

Proposición 2.1. — Existe un homomorfismo de sucesiones espectrales de $E_2^{**}(\mathcal{Q}\mathcal{L}), E_3^{**}(\mathcal{Q}\mathcal{L}), \dots$ a $E_2^{**}(\mathcal{Q}\mathcal{L}'), E_3^{**}(\mathcal{Q}\mathcal{L}'), \dots$ Además $\{E_r^{**}(f^{-1}(\cdot))\}_{r \geq 2}$ es un functor.

Demostración: Sea $\pi: I' \longrightarrow I$ cualquier refinamiento proyector, es decir, tal que $V'_i \subseteq V_{\pi(i)}$. Llamaremos $[\pi]: [I'] \longrightarrow [I]$ la correspondiente aplicación simplicial.

$1_X [\pi]: X \times [I] \longrightarrow X \times [I]$ aplica el grafo de $\mathcal{Q}'$, G' , en el grafo G de $\mathcal{Q}$, puesto que si $[s']$ es un simple de $[I']$ tenemos (escribiendo $U'_i = f^{-1} V'_i$ y $U_i = f^{-1} V_i$)

$$(1_X \times [\pi]) (U'_{s'} \times (s')) = U'_{s'} \times (\pi(s')).$$

Se sigue que para cada $p \in \mathbb{Z}$ el conjunto G'_p se aplica por $1_X \times [\pi]$ en G_p , y por tanto $1_X \times [\pi]$ inducirá un homomorfismo

$$\eta_1(\pi) = \eta_1(\pi): E_{r^{p,q}}(\mathcal{Q}) \longrightarrow E_{r^{p,q}}(\mathcal{Q}')$$

para cada $(p, q) \in \mathbb{Z}^2$ tal que $r \geq 1$, tal que está decidido un homomorfismo de sucesiones espectrales.

En particular $\eta_1(\pi)$ es el homomorfismo

$$K^{p+q}(G_p, G_{p-1}) \longrightarrow K^{p+q}(G'_p, G'_{p-1})$$

inducido por $1_X \times [\pi]$. Se puede interpretar de la forma siguiente:

Sea $C^p([\pi])$ la aplicación

$$C^p(\mathcal{Q}; \mathcal{F}^q) \longrightarrow C^p(\mathcal{Q}'; \mathcal{F}^q)$$

dada por

$$C^p([\pi])(\zeta) = \zeta' \quad \text{con} \quad \zeta'^{j*} = \zeta^{\pi(j*)} \big|_{f^{-1}(V_{j*})}$$

Entonces el diagrama

$$\begin{array}{ccc} E_{1^{p,q}}(\mathcal{Q}) & \xrightarrow{\eta_1(\pi)} & E_{1^{p,q}}(\mathcal{Q}') \\ \downarrow \cong & & \downarrow \cong \\ C^p(\mathcal{Q}; \mathcal{F}^q) & \xrightarrow{C^p([\pi])} & C^p(\mathcal{Q}'; \mathcal{F}^q) \end{array} \quad (2)$$

es conmutativo

Notemos ahora que

$$\dots C^p(\mathcal{Q}; \mathcal{F}^q) \xrightarrow{d} C^{p+1}(\mathcal{Q}; \mathcal{F}^q) \longrightarrow \dots$$

es una cadena compleja y que $C^*([\pi], \Phi^{*,q})$ son dos aplicaciones de cadena. Entonces $C^p([\pi])$ induce una aplicación

$$\mathcal{H} C^*([\pi]): \mathcal{H}^p C^*(\mathcal{Q}; \mathcal{F}^q) \longrightarrow \mathcal{H}^p C^*(\mathcal{Q}'; \mathcal{F}^q)$$

que es independiente de la elección π . ([5] Teor. 5.7.1, pág. 220).

Se sigue entonces inmediatamente que aplicando el functor $\mathcal{H}^p$ a (2), tenemos un diagrama conmutativo;

$$\begin{array}{ccc} E_{2^{p,q}}(\mathcal{Q}) & \xrightarrow{\eta_2(\pi)} & E_{2^{p,q}}(\mathcal{Q}') \\ \downarrow \cong & & \downarrow \cong \\ \mathcal{H}^p C^*(\mathcal{Q}; \mathcal{F}^q) & \xrightarrow{\mathcal{H} C^*([\pi])} & \mathcal{H}^p C^*(\mathcal{Q}'; \mathcal{F}^q) \end{array} \quad (3)$$

donde la independencia de $\mathcal{H} C^*([\pi])$ de π implica la independencia de $\eta_2(\pi)$ de π . La

independencia de $\eta_r(\pi)$ de π se sigue entonces $\forall r \geq 2$ de la definición de sucesión espectral, y la primera afirmación de la proposición es entonces válida.

Para demostrar la segunda afirmación de la proposición, es decir que para $E_{r,p,q}(\cdot)$, $p, q, r \in \mathbb{Z}$, $r \geq 2$ es un functor debemos demostrar que para $\mathcal{Q}' = \mathcal{Q}$ la aplicación η es la identidad, y que si $\mathcal{Q}'' = \{V_k'' \mid k \in I''\}$ es un refinamiento de $\mathcal{Q}'$ con proyección $\pi' : I'' \rightarrow I'$ la aplicación $\eta(\pi \circ \pi') = \eta(\pi') \circ \eta(\pi)$. En efecto, estas dos propiedades se siguen de que son válidas para $C^*(\cdot, \mathcal{F}^q)$ y de la conmutatividad del diagrama (3). $\#$

Definición 2.2. Para $p, q, r \in \mathbb{Z} \wedge r \geq 2$, sea

$$E_{r,p,q}(f) = \lim_{\mathcal{Q}} \text{injec. } E_{r,p,q}(f^{-1} \mathcal{Q})$$

Proposición 2.3. $\{E_{r,p,q}(f)\}$ es una sucesión espectral.

Demostración: Definimos

$$d'_{r,p,q} : E_{r,p,q}(f) \longrightarrow E_{r,p+q-r,q-r+1}(f)$$

como el límite inyectivo de

$$d'_{r,p,q} : E_{r,p,q}(f^{-1} \mathcal{Q}) \longrightarrow E_{r,p+q-r,q-r+1}(f^{-1} \mathcal{Q})$$

cuando refinamos $\mathcal{Q}$. Pasar al límite inyectivo es un functor aditivo luego

$$d'_{r,p,q}, d'_{r,p-r,q+r-1} = 0.$$

El mismo functor es exacto, luego existe un isomorfismo:

$$\mathcal{H}^{p,q}_r E_{r,p,q}(f) \longrightarrow \lim_{\mathcal{Q}} \text{injec. } \mathcal{H}^{p,q}_r E_{r,p,q}(f^{-1} \mathcal{Q})$$

Componiendo este isomorfismo con el límite inyectivo de los isomorfismos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{p,q}_r E_{r,p,q}(f^{-1} \mathcal{Q}) &\xleftarrow{u_{r,p,q}} E_{r+1,p,q}(f^{-1} \mathcal{Q}) \\ &\cong \end{aligned}$$

tenemos definido el isomorfismo buscado

$$u'_{r,p,q} : E_{r+1,p,q}(f) \xrightarrow{\cong} \mathcal{H}^{p,q}_r E_{r,p,q}(f)$$

Proposición 2.1.

$$E_{r,p,q}(f) \cong H^p(Y; \mathcal{F}^q)$$

Demostración:

$$\begin{aligned} E_{r,p,q}(f) &= \lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } E_{r,p,q}(f^{-1} \mathcal{Q}) = \lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } K^{p+q}(G_p, G_{p-1}) = \lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } C^p(\mathcal{Q}; \mathcal{F}^q) = \\ &= \check{C}^p(Y; \mathcal{F}^q) \end{aligned}$$

cocadenas de Čech de Y con valores en el haz $\mathcal{F}^q$. Este haz es el asociado al prehaz $\mathcal{F}^q$ tal que $\mathcal{F}^q(V) = K^q(f^{-1} \bar{V}) \forall V$ abierto $\subset Y$. En consecuencia

$$E_{r,p,q}(f) = \check{H}^p(Y; \mathcal{F}^q) \cong H^p(Y; \mathcal{F}^q)$$

siendo este isomorfismo el dado por el teorema 5.10.1 de [5]. $\#$

3. $E_2^{**}(f)$ y conjuntos K-críticos

A continuación daremos una nueva expresión del término $E_2^{**}(f)$ en la que jugarán un papel importante lo que llamaremos conjuntos K-críticos de f .

Recordemos que dado un morfismo $f: X \longrightarrow Y$ de la categoría $\mathcal{L}_C$, la ley que asocia a cada abierto V de Y , el Z -módulo $K^q(f^{-1}\bar{V})$ constituye un prehaz sobre Y que designamos $\mathcal{F}^q$. Llamamos al haz asociado a este prehaz con las mismas notación.

Definición 3.1. Sea $f: X \longrightarrow Y$ suprayectiva e Y localmente conexo, $y_0 \in Y$ es un valor no K-crítico de f si es un punto no crítico del haz $\mathcal{F}^q$ sobre V . ([4], pág. 449). Los otros puntos de V se llaman valores K-críticos de f .

Es decir, $y_0 \in Y$ es valor no K-crítico de f si existe un entorno cerrado F de y_0 en Y , tal que $\mathcal{F}^q|_F$ sea puntualmente isomorfo a un haz constante.

Ejemplos:

- 1.º Si $f: X \longrightarrow Y$ es un espacio fibrado con Y localmente conexo todos los puntos de Y son valores no K-críticos, puesto que en cada componente conexa de Y , todas las fibras son homeomorfas y por tanto $\mathcal{F}^q$ es un haz puntualmente constante.
- 2.º $f: R \longrightarrow C$ siendo C la curva en el plano R^2 dada por $(x-y)^3 = xy$ y parametrizada de la

$$\text{forma } \begin{cases} x = t^2(t-1) \\ y = t(t-1)^2 \end{cases}$$

$$f \text{ es la aplicación } f(t) = \begin{cases} t^2(t-1) \\ t(t-1)^2 \end{cases}$$

Veamos que $(0, 0) \in C$ es un valor K-crítico. En efecto: $f^{-1}(0, 0) = \{0, 1\}$ dos puntos distintos. Luego $K^0(f^{-1}(0, 0)) = Z \oplus Z$. Tomando un entorno V de $(0, 0)$ en C $\forall c \in V \subset C$ $f^{-1}(c) = c'$ un único punto si $c \neq (0, 0)$. Luego $\mathcal{F}^0|_V$ no es puntualmente isomorfo a un haz constante por ser

$$\mathcal{F}^0(0, 0) = Z \oplus Z \neq Z = \mathcal{F}^0(c) \wedge c \neq (0, 0)$$

Sea Y_1 el conjunto de valores K-críticos de f . Es un cerrado de Y . Si $Y_1 \neq Y$, e Y_1 es localmente conexo, ponemos $X_1 = f^{-1}(Y_1)$, en caso contrario X_1 no está definido. En el caso favorable sea Y_2 el conjunto de valores K-críticos de $f|_{X_1}$. En ciertos casos se podrá definir entonces una sucesión

$$Y = Y_0 \supset Y_1 \supset \dots$$

de cerrados de Y , llamamos *conjuntos K-críticos* de f , tales que $Y_{\alpha+1}$ es el conjunto de valores K-críticos de la restricción de f a $f^{-1}(Y_\alpha)$.

Definición 3.2. Una aplicación $f: X \longrightarrow Y$ es de tipo de homología sencillo, si Y_α está definido $\forall \alpha \in N$ y $\bigcap Y_\alpha, Y_\alpha = 0$. (Si $Y_\alpha = \emptyset$, convenimos $f^{-1}(\emptyset) = \emptyset$ $K(\emptyset) = 0$)

Supondremos en adelante que f es de tipo de homología sencillo.

Proposición 3.3. La sucesión de conjuntos K-críticos determina una descomposición

$$Y = \bigcup_{\alpha} (Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1})$$

del espacio Y en subespacios localmente compactos disjuntos y tales que $f|_{f^{-1}(Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1})}$ no tiene valores K-críticos.

Demostración: Es claro que $\bigcup (Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}) \subset Y$, veamos el contenido contrario. Si

$y \in Y$, puesto que $\bigcap_{\alpha} Y_{\alpha} = \emptyset$, $\exists \beta$ el más pequeño de los índices para los cuales $y \notin Y_{\beta}$, este $\beta = \alpha + 1$ y entonces $y \in Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1} \Rightarrow y \in \bigcup_{\alpha} (Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1})$. Por la definición de Y_{α} se tiene inmediatamente que la restricción de f a $f^{-1}(Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1})$ no tiene valores K -críticos.

Teniendo en cuenta que los conjuntos K -críticos de un morfismo $f: X \rightarrow Y$ de $\mathcal{L}_c$, son los conjuntos críticos del haz $\mathcal{F}^q$, son aplicables todos los resultados relativos a conjuntos críticos de un haz. En particular tenemos que si f es de tipo de homología sencillo (último conjunto crítico del haz $\mathcal{F}^q$ vacío), cada conjunto K -crítico es raro en los anteriores. ([4], pág. 451).

En estas condiciones estudiemos

$$E_{2^{p,q}}(f) = H^p(Y; \mathcal{F}^q) = H^p(\bigcup_{\alpha} (Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}); \mathcal{F}^q) = \bigoplus_{\alpha} H^p(Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}; \mathcal{F}^q|_{Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}})$$

Definamos el subhaz $\mathcal{F}_{\alpha}^q$ de $\mathcal{F}^q$ de la siguiente forma.

$$\mathcal{F}_{\alpha}^q(F) = \begin{cases} \mathcal{F}^q(F) = K^q(f^{-1}F) & \text{si } F \subseteq Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

entonces

$$\mathcal{F}^q|_{Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}} = \mathcal{F}_{\alpha}^q|_{Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}} = \mathcal{F}_{\alpha}^q$$

y por tanto

$$E_{2^{p,q}}(f) = \bigoplus_{\alpha} H^p(Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}; \mathcal{F}_{\alpha}^q)$$

Cada sumando puede interpretarse como una cohomología con coeficientes locales de la siguiente forma: Sean V_i las componentes conexas del espacio diferencia $Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}$. V_i es entonces conexo, localmente conexo, abierto y cerrado en $Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}$. Se tiene entonces

$$H^p(Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}; \mathcal{F}_{\alpha}^q) = \bigoplus_i H^p(V_i; \mathcal{F}_{\alpha}^q)$$

$(\bigcup_i V_i, Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1})$. Los $\mathcal{F}_{\alpha}^q$ son sistemas de coeficientes locales en el sentido clásico. Un $\mathcal{F}_{\alpha}^q$ está entonces determinado por un anillo $\mathcal{F}_{\alpha}^q(y) = \mathcal{F}_{\alpha}^q(y) = K^q(f^{-1}(y)) \wedge y \in V_i$, y por las operaciones de $\pi_1(V_i, y)$ en este anillo. $H(V_i, \mathcal{F}_{\alpha}^q)$ es un álgebra de cohomología respecto a un sistema de coeficientes locales.

4. Cálculo del término $E_{\infty}^{p,q}(f)$

Para estudiar el término $E_{\infty}^{p,q}(f)$ debemos estudiar primero $E_{\infty}^{p,q}(f^{-1}\mathcal{Q}^k)$. Supongamos que $\mathcal{Q}^k$ es un recubrimiento de orden $k < \infty$. Esto significa que $U_s = \emptyset$ si s tiene más de k vértices, es decir entonces la filtración de G es finita.

$$G_0 \subset G_1 \subset \dots \subset G_k = G$$

por tanto se cumplen las dos condiciones de convergencia

- 1) $A^{p-r, q+r} \xrightarrow{f} A^{p-r-1, q+r+1}$ es 0 para $r > v(p, q)$
- 2) $A^{p+r, q-r} \xrightarrow{f} A^{p+r-1, q-r+1}$ es $\cong$ para $r > \tilde{v}(p, q)$

en efecto

$$f: A^{p-r, q+r} = K^{p+q}(G_{p-r}) \longrightarrow A^{p-r-1, q+r+1} = K^{p+q}(G_{p-r-1}) \text{ es } 0$$

$$\text{si } p-r-1 < 0 \Rightarrow r > p-1 = v(p)$$

$$f: A^{p+r, q-r} = K^{p+q}(G_{p+r}) \longrightarrow A^{p+r-1, q-r+1} = K^{p+q}(G_{p+r-1}) \text{ es } \cong$$

$$\text{si } p+r > k \Rightarrow r > k-p = \tilde{v}(p) \text{ por ser } k \text{ fijo, luego se cumple 2).}$$

Entonces si $r > p-1 \wedge r > k-p \Leftrightarrow r > \max(p-1, k-p)$

$$E_r^{p, q}(f^{-1} \mathcal{Q}^k) = E_{r-1}^{p, q}(f^{-1} \mathcal{Q}^k)$$

Para $p+q=n$, $A^n = \varprojlim (A^{p+q}, f)$ que será en nuestro caso $K^{p+q}(G)$.

Sea $F_p^v A^n = \text{Ker}(A^n \longrightarrow A^{p, q})$ es decir $F_p^v K^{p+q}(G) = \text{Ker}(K^{p+q}(G) \longrightarrow K^{p+q}(G_p))$

Es claro que $F_p^v K^{p+q}(G) \supset F_{p+1}^v K^{p+q}(G)$.

Proposición 4.1.

$$E_{\infty}^{p, q}(f^{-1} \mathcal{Q}^k) \cong F_{p-1}^v K^{p+q}(G) / F_p^v K^{p+q}(G).$$

Demostración: Si $r > \max(p-1, k-p)$ se tiene

$$\begin{aligned} E_{\infty}^{p, q}(f^{-1} \mathcal{Q}^k) &\cong E_r^{p, q}(f^{-1} \mathcal{Q}^k) = Z_r^{p, q} / B_r^{p, q} = g^{-1}(\text{Im } f^{(r-1)}) / h(\text{Ker } f^{(r-1)}) \\ &= g^{-1}(\text{Im } f^{(r-1)}) / h(A^{p-1, q}) = g^{-1}(\text{Im}(A^n \longrightarrow A^{p, q})) / \text{Ker}(g: C^{p, q} \longrightarrow A^{p, q}) \cong \\ &\cong \text{Ker}(A^n \longrightarrow A^{p-1, q+1}) / \text{Ker}(A^n \longrightarrow A^{p, q}) = F_{p-1}^v(A^n) / F_p^v(A^n) = \\ &= F_{p-1}^v K^{p+q}(G) / F_p^v K^{p+q}(G). \end{aligned}$$

Los isomorfismos anteriores se deducen del diagrama de pares exactos.

Proposición 4.2. — El homomorfismo

$$K^p(X) \longrightarrow K^q(G) \quad q \in \mathbb{Z}$$

inducido por la aplicación coordinada $p: X \times [I] \longrightarrow X$ es un isomorfismo.

Demostración: Si $B \subset X$ designaremos por G^B a $(B \times [I]) \cap G$.

Para cada $n \in \mathbb{Z}$, sea $X^n = \bigcup_{\dim [s] = n} U_s$. Es suficiente demostrar que p induce un isomorfismo

$$\psi^n: K^q(X^n, X^{n+1}) \longrightarrow K^q(G^{X^n}, G^{X^{n+1}})$$

$\forall q, n \in \mathbb{Z}$, porque, empezando con $n=0$, podemos aplicar el lema de los cinco inductivamente al diagrama:

$$\begin{array}{ccccccc} K^{q-1}(X^n, X^{n+1}) & \rightarrow & K^q(X, X^n) & \rightarrow & K^q(X, X^{n+1}) & \rightarrow & K^q(X^n, X^{n+1}) \rightarrow K^{q+1}(X, X^n) \rightarrow \\ \psi^n \downarrow \cong & & \downarrow \cong & & \downarrow & & \psi^n \downarrow \cong \downarrow \cong \\ K^{q-1}(G^{X^n}, G^{X^{n+1}}) & \rightarrow & K^q(G, G^{X^n}) & \rightarrow & K^q(G, G^{X^{n+1}}) & \rightarrow & K^q(G^{X^n}, G^{X^{n+1}}) \rightarrow K^{q+1}(G, G^{X^n}) \rightarrow \end{array}$$

que demuestra que p induce un isomorfismo

$$K^p(X, X^n) \longrightarrow K^p(G, G^{X^n})$$

$\forall q \in \mathbb{Z}$ y $n=1, 2, \dots, k$ siendo k el orden del recubrimiento $\mathcal{Q}^k$ que hemos supuesto finito. Si tomamos el caso $n=k+1$ entonces

$$X^n = \Phi = G^{X^n} \Rightarrow K^q(X) \xrightarrow{\cong} K^q(G).$$

Si probamos que para cada n -símple $[s]$ de $[I]$ la aplicación p induce un isomorfismo;

$$\psi^s : K^q(U_s, U_s \cap X^{n+1}) \xrightarrow{\cong} K^q(G^{U_s}, G^{U_s \cap X^{n+1}})$$

entonces el diagrama conmutativo

$$\begin{array}{ccc} K^q(X^n, X^{n+1}) & \xrightarrow{\psi^n} & K^q(G^{X^n}, G^{X^{n+1}}) \\ \downarrow \cong & & \downarrow \cong \\ \bigoplus_{\dim[s]=n} K^q(U_s \cup X^{n+1}, X^{n+1}) & \longrightarrow & \bigoplus_{\dim[s]=n} K^q(G^{U_s \cap X^{n+1}}, G^{X^{n+1}}) \\ \downarrow \cong & & \downarrow \cong \\ \bigoplus_{\dim[s]=n} K^q(U_s, U_s \cap X^{n+1}) & \xrightarrow{\bigoplus \psi^s} & \bigoplus_{\dim[s]=n} K^q(G^{U_s \cap X^{n+1}}) \end{array}$$

demuestra que ψ^n es un isomorfismo.

$$\begin{aligned} \text{Consideramos entonces } \psi^s; \text{ tenemos que } G^{U_s} &= \bigcup_{s' \supset s} (U_{s'} \times [s']) \text{ y } G^{U_s \cap X^{n+1}} = \\ &= \bigcup_{\substack{s' \supset s \\ s' \neq s}} (U_{s'} \times [s']) \end{aligned}$$

Veamos que es posible una deformación de $(G^{U_s}, G^{U_s \cap X^{n+1}})$ de la siguiente forma. Para alguna retracción $r: I \rightarrow s$, con aplicación simplicial inducida $[r]: [I] \rightarrow [s]$, sea $D_t: [I] \rightarrow [I]$, o $0 \leq t \leq 1$ la homotopía

$$D_t(x)^i = t[r](x)^i + (1-t)(x)^i \times \epsilon[I], \quad i \in j, i \in I.$$

Entonces para cada símple $[s']$ que contiene a $[s]$, la homotopía $\{1_{U_s} \times D_t \mid t \in [0,1]\}$ de forma $U_{s'} \times [s']$ en $U_{s'} \times [s]$, entonces el par $G^{U_s}, G^{U_s \cap X^{n+1}} = (\bigcup_{s' \supset s} U_{s'} \times [s],$

$$\bigcup_{\substack{s' \supset s \\ s' \neq s}} U_{s'} \times [s']) \text{ de forma } (\bigcup_{s' \supset s} N_{s'} \times [s], \bigcup_{\substack{s' \supset s \\ s' \neq s}} U_{s'} \times [s]) = (U_s \times [s], U_s \cap X^{n+1} \times [s])$$

ψ^s es ahora un isomorfismo por la conmutatividad del diagrama

$$\begin{array}{ccc} K^q(U_s, U_s \cap X^{n+1}) & \xrightarrow{\psi^s} & K^q(G^{U_s}, G^{U_s \cap X^{n+1}}) \\ \searrow \text{(equivalencia de homotopía)} & & \downarrow \text{(deformación con } \{1_{U_s} \times D_t\}) \\ & & K^q(U_s \times [s], U_s \cap X^{n+1} \times [s]) \end{array}$$

Entonces ψ^n es un isomorfismo y la proposición está demostrada.

Corolario 4.3.

$$E_{\infty}^{p,q}(f^{-1} \mathcal{Q}) \cong F_{p-1}^v K^{p+q}(X) / F_p^v K^{p+q}(X)$$

donde $F_p^v K^{p+q}(X)$ es el núcleo del homomorfismo

$$K^{p+q}(X) \xrightarrow{\cong} K^{p+q}(G) \longrightarrow K^{p+q}(G_p)$$

Demostración: Es consecuencia inmediata de las proposiciones 4.1, 4.2. $\#$

Supongamos en adelante que Y es un espacio de dimensión de recubrimiento finito: m . En estas condiciones podemos calcular el límite inyectivo considerando recubrimientos $\mathcal{Q}$ de orden finito menor o igual que m . Esto es cierto porque tales recubrimientos forman un conjunto cofinal en la clase dirigida de todos los recubrimientos abiertos de Y . Para tales recubrimientos $E_r^{*,*}(f^{-1}\mathcal{Q})$ es convergente, como acabamos de ver y $E_{\infty}^{p,q}(f^{-1}\mathcal{Q}) = E_r^{p,q}(f^{-1}\mathcal{Q})$ siendo $r > \max(p-1, k-p)$.

Sea $\mathcal{Q}'$ entonces un refinamiento de $\mathcal{Q}$ de orden finito $\leq m$. Llamamos G' al grafo de $\mathcal{Q}'$; por ser conmutativo el diagrama;

$$\begin{array}{ccccc} & \cong & & & \\ & \nearrow & K^{p+q}(G) & \longrightarrow & K^{p+q}(G_p) \\ K^{p+q}(X) & & \downarrow & & \downarrow \\ & \searrow & K^{p+q}(G') & \longrightarrow & K^{p+q}(G'_p) \\ & \cong & & & \end{array}$$

(donde las aplicaciones verticales están inducidas por la proyección del refinamiento) tenemos que

$$F_p^V K^{p+q}(X) \subset F_p^{V'} K^{p+q}(X)$$

Definición 4.4.

$$F_p K^{p+q}(X) = \bigcup_{\mathcal{Q}} F_p^V K^{p+q}(X) = \lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } F_p^V K^{p+q}(X)$$

Proposición 4.5.

$$E_{\infty}^{p,q}(f) \cong F_{p-1} K^{p+q}(X) / F_p K^{p+q}(X)$$

Demostración: Si $r > \max(p-1, m-p)$ tenemos:

$$\begin{aligned} E_r^{p,q}(f) &= \lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } E_r^{p,q}(f^{-1}\mathcal{Q}) \cong \lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } E_r^{p,q}(f^{-1}\mathcal{Q}) \cong \\ &\cong \lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } \frac{F_{p-1}^V K^{p+q}(X)}{F_p^V K^{p+q}(X)} \cong \frac{\lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } F_{p-1}^V K^{p+q}(X)}{\lim_{\mathcal{Q}} \text{iny. } F_p^V K^{p+q}(X)} = \frac{E_{p-1} K^{p+q}(X)}{F_p K^{p+q}(X)} \end{aligned}$$

El último isomorfismo es posible porque el paso al límite inyectivo es un functor exacto.

Conclusión: Hemos demostrado en este capítulo de manera constructiva el siguiente

Teorema 4.6. Sea $f: X \rightarrow Y$ un morfismo suprayectivo de la categoría $\mathcal{L}_c$ e Y paracompacto y con dimensión de recubrimiento finito. Existe entonces una sucesión espectral $\{E_r^{*,*}(f)\}$ tal que

$$a) \quad E_2^{p,q}(f) \cong \bigoplus_{\alpha} H^p(Y_{\alpha} - Y_{\alpha+1}, \mathcal{F}_{\alpha}^q)$$

$$b) \quad E_{\infty}^{p,q} \cong F_{p-1} K^{p+q}(X) / F_p K^{p+q}(X).$$

§ 5. Aplicaciones

Expondremos en este párrafo las sucesiones espectrales que resultan al aplicar $\{E_r^{*,*}(f)\}$ construida en el párrafo anterior a una aplicación $f: X \rightarrow Y$ particular.

Caso 1.º (X, Y, f) espacio fibrado.

Teorema 5.1. Sea $\xi = (X, Y, f)$ un fibrado con base Y localmente compacto, Hausdorff paracompacto y con dimensión de recubrimiento finito. Entonces existe una sucesión espectral convergente, tal que

$$\begin{aligned} E_2^{p,q} &= H^p(Y; \mathcal{F}^q) \\ E_\infty^{p,q} &\cong F_{p-1} K^{p+q}(X) / F_p K^{p+q}(X) \end{aligned}$$

Además si Y es conexo:

$$E_2^{p,q} = H^p(Y; K^q(F))$$

siendo F la fibra del fibrado ξ .

Demostración: En este caso el primer conjunto crítico Y_1 es vacío, puesto que no existen valores críticos, entonces

$$E_2^{p,q}(f) = H^p(Y; \mathcal{F}^q)$$

Si Y es conexo las fibras son homeomorfas a un espacio F , y por tanto el haz $\mathcal{F}^q$ tiene todas sus fibras isomorfas a $K^q(f)$. $\#$

Caso 2.º $f = 1_X: X \rightarrow X$.

Teorema 5.2. Sea X un espacio Hausdorff localmente compacto, paracompacto y con dimensión de recubrimiento finito. Entonces existe una sucesión espectral convergente $\{E_r^{**}(X)\}$ tal que

$$\begin{aligned} E_2^{p,q}(X) &\cong H^p(X; K^q(\text{punto})) \\ E_\infty^{p,q}(X) &\cong F_{p-1} K^{p+q}(X) / F_p K^{p+q}(X) \end{aligned}$$

La diferencial

$$d_r: E_r^{p,q}(X) \rightarrow E_r^{p+r, q-r+1}(X)$$

se anula para r par, puesto que $E_r^{p,q}(X)$ se anula para todo valor impar de q .

Demostración: Se puede considerar como caso particular del anterior con fibra un único punto.

Puesto que $K^q(\text{punto})$ es cero si q es impar, se sigue que $E_r^{p,q}(X) = 0$ si q es impar. $\#$

Esta sucesión espectral generaliza, en cuanto a las hipótesis hechas sobre el espacio X , es la dada por Atiyah-Hirzebruch en [1], en cuyo trabajo se exige que X sea complejo simplicial finito.

Caso 3.º $f = 1_X: X \rightarrow X \wedge X$ complejo simplicial finito.

Teorema 5.3. Sea X un complejo simplicial finito. Entonces existe una sucesión espectral convergente $\{E_r^{**}(X)\}$ tal que:

$$\begin{aligned} E_2^{p,q}(X) &= H^p(X; K^q(\text{punto})) \\ E_\infty^{p,q}(X) &= F_{p-1} K^{p+q}(X) / F_p K^{p+q}(X) \end{aligned}$$

La diferencial

$$d_r: E_r^{p,q}(X) \rightarrow E_r^{p+r, q-r+1}(X)$$

se anula para r par.

Demostración: En efecto, si X es complejo simplicial finito, es un espacio compacto

con dimensión de recubrimiento finito, por tanto la sucesión espectral del enunciado es la dada en el teorema 4.2. $\#$

Además, esta sucesión espectral tiene $E_1^{p,q} = C^p(X; K^q(\text{punto}))$, d_1 operador coborde ordinario, es decir, coincide exactamente con la sucesión espectral de Atiyah-Hirzebruch.

BIBLIOGRAFIA

1. M. ATIYAH, F. HIRZEBRUCH. — Proc. Symp. Pure Math. A. M. S. Vol. III (1961), pp. 7-38.
2. J. DUGUNDJI. — *Topology*. Allyn and Bacon, Boston, 1966.
3. B. CCKMANN, P. J. HILTON. — Journal of Algebra. Vol. 3 (1966), pp. 38-87.
4. I. FARY. — Annals of Mathematics. Vol. 63 (1956), pp. 437-490.
5. R. GODEMENT. — *Theorie des faisceaux*. Hermann. París, 1964.
6. M. T. LOZANO. — *Teoría K para espacios localmente compactos*. Revista Acad. Ciencias Zaragoza (España), 31 (1976).
7. M. T. LOZANO. — *La sucesión espectral de un morfismo con puntos K-críticos*. Tesis doctoral.

CONVEXIDAD Y ACOTACION EN ESPACIOS VECTORIALES TOPOLOGICOS SOBRE CUERPOS CUASIVALORADOS

P O R

JESÚS BASTERO ELEIZALDE

Departamento de Teoría de Funciones. Facultad de Ciencias, Zaragoza (España)*

Abstract

In this paper we introduce a notion of convexity for subsets of a vector space which includes the convexity for subsets of a real, complex or non archimedean vector space, obtaining the usual properties for this general case; moreover, we study and classify the locally bounded spaces on a valued field, proving their p -seminormability ($p > 0$); in particular, we study with detail the l^p spaces of sequences on a non archimedean field.

Introducción

La teoría de los espacios vectoriales topológicos sobre el cuerpo real o complejo y sobre un cuerpo no arquimediano sigue desarrollos en muchos puntos análogos, por lo que es posible ofrecerlos conjuntamente, como lo hace Schaeffer en el capítulo I de [21]; sin embargo en el capítulo II sólo estudia convexidad real y compleja. Cuartero (v. [9]), también presenta un desarrollo unificado de ambas teorías, aunque en el tratamiento de la convexidad se ve obligado a distinguir lo que él llama «convexidad absoluta» de la «convexidad fuerte» (K-convexidad de Monna). Nuestro propósito es llegar a los resultados habituales de la convexidad con un único tratamiento, válido par el caso real o complejo y el no arquimediano; así mismo, y como consecuencia, estudiamos los espacios localmente acotados sobre un cuerpo valorado, obteniéndose un teorema análogo al de AOKI-ROLEWICZ (v. [1], [20]), en el que se prueba la p -seminormabilidad ($p > 0$) de los mismos.

A lo largo de la memoria nos serviremos de una aplicación Φ de $R_+ \times R_+$ en R_+ que cumpla:

$$\Phi(0, 0) = 0$$

y

$$\Phi(s, t) = \Phi(t, s)$$

para todo $s, t \in R_+$ (normalmente, por comodidad de notación, representaremos

$$\Phi(s, t) = s \Phi t.$$

* Resumen de la Tesis Doctoral, dirigida por el Dr. Cuartero Ruiz y leída el 18 de diciembre de 1975 ante el tribunal formado por los Doctores Rodríguez Vidal, Vigil y Vázquez, y Garay de Pablo (Universidad de Zaragoza), Rodríguez-Salinas Palero (Universidad de Madrid) y Onieva Aleixandre (Universidad de Bilbao).

Algunas propiedades que puede cumplir Φ y de las que se hace uso en la memoria son las siguientes:

- (Φ 1) Φ es p -homogénea ($p > 0$) si,
(rs) $\Phi (rt) = r^p (s \Phi t)$ para todo $r, s, t \in R_+$.
- (Φ 2) Φ es creciente respecto de cada una de las variables si siempre que $0 \leq s \leq s'$ y $0 \leq t \leq t'$ se cumple $s \Phi t \leq s' \Phi t'$.
- (Φ 3) Φ es asociativa, cuando lo sea como operación entre reales positivos.
- (Φ 4) Φ está acotada en un entorno de $(0, 0)$ si lo está como aplicación de $R_+ \times R_+$ en R_+ con las topologías habituales.
- (Φ 5) Φ es cuasisemicontinua superiormente si para todo par de elementos s, t de R_+ se cumple que, dado $\varepsilon > 0$ existe $\delta > 0$ tal que, cuando $s \leq s' < s + \delta$ y $t \leq t' < t + \delta$, se verifica

$$s' \Phi t' < (s \Phi t) + \varepsilon$$

Representaremos por K un cuerpo no trivial; llamaremos cuasivalor absoluto sobre K a toda aplicación $|\cdot|$ de K en R_+ que cumpla

$$(c1) \quad |a| = |a| |b| \quad (a, b \in K)$$

$$(c2) \quad |a| = 0 \text{ si y sólo si } a = 0$$

y que además engendre en K una topología compatible de la forma habitual.

Puede demostrarse que estas aplicaciones son potencia p -ésimas de valores absolutos (v. [2]), y que, por consiguiente, al igual que para éstos, se presentan dos tipos de cuasivaloración no trivial, densa y ρ -discreta, donde

$$\rho = \inf \{ |a|; a \in K, |a| > 1 \}$$

es un generador del subgrupo de la cuasivaloración en el caso ρ -discreto. En [6] se prueba que un cuasivalor absoluto debe verificar

$$(c3) \quad |a + b| \leq \alpha \max \{ |a|, |b| \} \quad (a, b \in K)$$

para algún $\alpha \geq 1$.

En lo sucesivo, X será un espacio vectorial sobre un cuerpo cuasivalorado K no trivial y Φ una aplicación del tipo ya citado.

I. Φ -convexidad y (Φ, p) -seminormas

Definición. — Llamamos (Φ, p) -seminorma ($p > 0$) a toda aplicación de X en R_+ que satisfaga

$$(i) \quad q(ax) = |a|^p q(x) \quad (a \in K, x \in X)$$

$$(ii) \quad q(x + y) \leq q(x) \Phi q(y) \quad (x, y \in X)$$

Una aplicación que sólo verifique (i) será llamada *función p -homogénea*. Las seminormas, seminormas no arquimedianas, p -seminormas, cuasiseminormas y p -seminormas no arquimedianas, ya conocidas, son casos particulares de (Φ, p) -seminormas para funciones Φ apropiadas.

Utilizando la función de Minkowski clásica no hemos obtenido los mismos resultados en todos los casos de cuasivaloración del cuerpo; por ello hemos construido otro tipo de funciones a partir de subconjuntos del espacio a las que llamamos *calibres*. Para de-

finirlas consideramos una sucesión $\{\Phi_n\}_{n=1}^{\infty}$ de aplicaciones de $(R_+)^n$ en R_+ definidas mediante inducción completa, de la siguiente manera: si $s_1, \dots, s_n \in R_+$,

$$\Phi_1(s_1) = s_1$$

$$\Phi_n(s_1, \dots, s_n) = \inf \{ [\Phi_r(s_{i_1}, \dots, s_{i_r})] \Phi [\Phi_{n-r}(s_{i_{r+1}}, \dots, s_{i_n})];$$

$$1 \leq r < n, (i_1, \dots, i_n) \in \Sigma_n \}$$

(Σ_n es el grupo simétrico de orden n).

Definición. — Si U es un subconjunto de X , el calibre de U , q_U , es una aplicación de X en $R_+ \cup \{\infty\}$ definida por

$$q_U(x) = \inf \{ \Phi_n(|a_1|, \dots, |a_n|); a_i \in K, 1 \leq i \leq n,$$

$$x \in \sum_{i=1}^n a_i U; n \in N \}$$

para todo elemento $x \in X$.

Si la clausura lineal de U es X y Φ cumple $(\Phi 1)$ para $p = 1$ y $(\Phi 5)$, el calibre de U es una $(\Phi, 1)$ -seminorma.

Definición. — Un conjunto $U \subseteq X$ es Φ -convexo (o Φ -semiconvexo) si dados $a_1, \dots, a_n \in K$, ($n \in N$), tales que $\Phi_n(|a_1|, \dots, |a_n|) \leq 1$ (o $\Phi_n(|a_1|, \dots, |a_n|) < 1$) se cumple $\sum_{i=1}^n a_i U \subseteq U$.

Imponiendo condiciones restrictivas a la función Φ , demostramos que la definición de conjunto Φ -convexo coincide con una generalización (a través de la función Φ) de la convexidad clásica. La envolvente Φ -convexa de U (mínimo Φ -convexo que contiene a U) es

$$C(U) = \{ \sum_{i=1}^n a_i x_i; a_i \in K, x_i \in U, (1 \leq i \leq n), n \in N, \\ \Phi_n(|a_1|, \dots, |a_n|) \leq 1 \}$$

y la envolvente Φ -semiconvexa es de la forma

$$S(U) = U \cup \{ \sum_{i=1}^n a_i x_i, a_i \in K, x_i \in U, 1 \leq i \leq n, n \in N, \\ \Phi_n(|a_1|, \dots, |a_n|) < 1 \}$$

Las relaciones entre un conjunto U y las «bolas unidad» de su calibre q_U vienen dadas en la proposición siguiente:

Proposición. — Si U es no vacío, $U \subseteq \{x \in X; q_U(x) \leq 1\}$. Si Φ cumple $(\Phi 1)$ para $p = 1$, $(\Phi 2)$, $(\Phi 5)$ y la clausura lineal de U es X , entonces, U es Φ -semiconvexo sí y sólo si

$$\{x \in X; q_U(x) < 1\} \subseteq U$$

Por último, en este primer capítulo, calculamos qué relación existe entre la función de Minkowski de un conjunto y su calibre, y así se tiene:

Proposición. — Si U es no vacío, Φ cumple $(\Phi 1)$ para $p = 1$ y $(\Phi 2)$, q es el calibre de U y q_1 su función de Minkowski, entonces:

- (i) q es también el calibre de $S(U)$ y $C(U)$.
- (ii) Si además U es Φ -convexo, $q = q_1$, cuando la cuasivaloración de K es densa y

$$\frac{1}{\rho} q_1 \leq q \leq q_1$$

cundo es ρ -discreta.

II. Espacios localmente Φ -convexos

Estudiamos en este capítulo la topologización de espacios vectoriales sobre cuerpos cuasivalorados a través de (Φ, p) seminormas; notemos que, como un cuerpo cuasivalorado es cuerpo topológico, tiene sentido hablar de topologías compatibles en el espacio vectorial. Recordando lo ya comentado en la introducción, es inmediato que un espacio vectorial topológico sobre un cuerpo cuasivalorado es espacio vectorial topológico sobre un cuerpo valorado y que son válidas todas las propiedades que dependen intrínsecamente de la topología de X y de la de K .

Como resultados más interesantes citamos:

Proposición. — Una función p -homogénea, q , definida en el espacio X define una topología compatible de la manera habitual si y sólo si existe $\alpha \geq 1$ tal que

$$q(x + y) \leq \alpha \max \{q(x), q(y)\}$$

para todo $x, y \in X$.

Proposición. — Si Φ cumple $(\Phi 4)$, una (Φ, p) -seminorma engendra topología compatible en el espacio de la forma usual. Lo mismo sucede con una familia de (Φ^i, p_i) -seminormas ($i \in I$), siempre que cada función Φ^i cumpla $(\Phi 4)$; en este caso la topología es la mínima invariante por traslaciones que hace continuas en el origen a las (Φ^i, p_i) -seminormas ($i \in I$).

Proposición. — Supongamos que X es un espacio vectorial topológico y que Φ cumple $(\Phi 1)$ para $p = 1$, $(\Phi 2)$ y $(\Phi 5)$; una condición necesaria y suficiente para que la topología de X sea $(\Phi, 1)$ -seminormable es que el origen posea un entorno Φ -semiconvexo y acotado.

Esta proposición que es básica para el capítulo III puede ser considerada como una generalización del teorema de normabilidad de Kolmogoroff (v. [15]).

Como epílogo de este capítulo definimos *espacio localmente Φ -convexo*, como aquel espacio vectorial topológico en el que el origen posea una base de entornos Φ -convexos o, equivalentemente, aquel cuya topología venga originada por una familia de $(\Phi, 1)$ -seminormas.

III. Espacios localmente acotados

En este capítulo consideramos espacios vectoriales topológicos sobre un cuerpo cuasivalorado en los que el origen posee un entorno acotado (espacio localmente acotados); es inmediato probar que su topología es cuasiseminormable (v. [15]).

Si U es un entorno acotado del origen en el espacio X , existe $c \in K$ ($c \neq 0$) tal que

$$U + U \subseteq cU \tag{1}$$

según esto, se tiene:

Teorema. — (i) Si existe c con $|c| = 1$ que cumple (1), el cuasivalor absoluto es un valor absoluto no arquimediano y, además, la topología de X es seminormable no arquimediana.

(ii) Si (1) se cumple para algún c , con $|c| > 1$, la topología de X viene definida por una p -seminorma (v. [15]), siendo

$$p = \frac{\log 2}{\log |c|}$$

Este apartado (ii) generaliza el teorema de AOKI-ROLEWICZ, ya conocido para espacios

reales o complejos, al caso de espacios localmente acotados sobre cuerpos valorados en general.

Como apéndice de este capítulo se puede ver que, utilizando funciones de Minkowski en lugar de calibres, no se hubiera logrado el resultado anterior.

IV. Clasificación de los espacios localmente acotados

Se ha visto en el apartado anterior que los espacios localmente acotados pueden ser estudiados bajo tres puntos de vista: entornos acotados del origen, p -seminormas (o seminormas no arquimedianas) y cuasiseminormas que originan su topología. De ellos nacen los conceptos de módulo de concavidad, tipo y multiplicador, y a través de ellos los vamos a clasificar.

En este capítulo, X será un espacio localmente acotado sobre un cuerpo cuasivalorado K .

Llamaremos *módulo de concavidad* de X a $\text{mod}(X) = \inf \{ \text{mod}(U); U \text{ es un entorno acotado del origen} \}$, donde entendemos por

$$\text{mod}(U) = \inf \{ |c|; c \in K, U + U \subseteq cU \}$$

(nótese que si la topología de X no es la indiscreta $\text{mod}(X) \geq 1$)

Tipo de X , p_0 , al supremo de los $p > 0$ para los que la topología de X es p -seminormal (claramente $p_0 > 0$).

Ultramultiplicador de X a

$m_1(X) = \inf \{ m_1(q); q \text{ es una cuasiseminorma que engendra la topología de } X \}$
y *multiplicador de X*

$m_2(X) = \inf \{ m_2(q); q \text{ es una cuasiseminorma que engendra la topología de } X \}$
siendo

$$m_1(q) = \inf \{ \alpha > 0; q(x+y) \leq \alpha \max \{ q(x), q(y) \}; x, y \in X \}$$

y

$$m_2(q) = \inf \{ \beta > 0; q(x+y) \leq \beta [q(x) + q(y)]; x, y \in X \}$$

(es evidente que si X es no indiscreto, $m_1(X) \geq 1$, $m_2(X) \geq 1$ y $(1/2)m_1(X) \leq m_2(X) \leq m_1(X)$).

Si en el cuerpo K consideramos otro cuasivalor absoluto $|\cdot|'$ equivalente a $|\cdot|$ ($|\cdot|' = |\cdot|^p$) los nuevos módulos de concavidad, $\text{mod}(X)'$, tipo, p_0' , ultramultiplicador, $m_1(X)'$, y multiplicador, $m_2(X)'$, cumplen:

- (i) $\text{mod}(X)' = [\text{mod}(X)]^p$
- (ii) $p_0' = p_0 p^{-1}$
- (iii) $m_1(X)' = [m_1(X)]^p$
- (iv) $m_2(X)' \leq [m_2(X)]^p \leq 2^{1-p} m_2(X)'$ ($p < 1$)
 $m_2(X)' \leq 2^{p-1} [m_2(X)]^p \leq 2^{p-1} m_2(X)'$ ($p > 1$)

Las relaciones obtenidas entre el $\text{mod}(X)$, p_0 , $m_1(X)$ y $m_2(X)$ son las siguientes

- (IV. 1) i) Si $|\cdot|$ es denso y $m_1(X) \geq 2$, $m_2(X) = 2^{-1} m_1(X)$
 ii) Si $|\cdot|$ es denso y $m_1(X) < 2$, $m_2(X) = 1$
 iii) Si $|\cdot|$ es p -discreto y $[\log_p m_1(X)] < [\log_p 2]$, $m_2(X) = 1$ ($[\cdot]$ es la función parte entera).

iv) Si $|\cdot|$ es ρ -discreto y $[\log m_1(X)] \geq [\log 2]$, $(1/2) m_1(X) \leq m_2(X) \leq$ mínimo $\{1, \frac{1}{2}\} \cdot m_1(X)$

(IV. 2) i) Si $|\cdot|$ es denso, $m_1(X) = 2^{1/p_0} = \text{mod}(X)$

ii) Si $|\cdot|$ es ρ -discreto, $m_1(X) \leq 2^{1/p_0} \leq \text{mod}(X) \leq \rho m_1(X)$

entendiendo que $2^{1/p_0} = 1$ cuando $p_0 = \infty$

(IV. 3) i) Si $p_0 > 1$, $m_2(X) = 1$

ii) Si $p_0 \leq 1$, $m_2(X) = 2^{(1/p_0)-1}$

Respecto de la accesibilidad (como ínfimos o supremos) del módulo de concavidad, tipo, ultramultiplicador y multiplicador se cumple:

(i) Si $|\cdot|$ es ρ -discreto, $\text{mod}(X)$ es accesible.

(ii) Cuando $|\cdot|$ es denso, si $\text{mod}(X)$ es accesible, p_0 también lo es, no siendo cierto el recíproco en general.

(iii) Existen espacios localmente acotados sobre cuerpos cuasivalorados densos cuyo tipo no es accesible (por ejemplo los espacios l^{p_n} , v. [20]).

(iv) Si p_0 es accesible, $m_2(X)$ también lo es, y si además el cuasivalor absoluto es denso, $m_1(X)$ es accesible.

Ejemplo. — Como aplicación de esta teoría se han estudiado, con detalle, los espacios l^p ($p > 0$) de sucesiones sobre un cuerpo no arquimediano. Si K es un cuerpo valorado no arquimediano y $p > 0$

$$l^p = \{ (a_n)_{n \in N}; a_n \in K, \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^p < \infty \}$$

para estos espacios la función $||| \cdot |||$, definida por

$$||| (a_n)_{n \in N} ||| = \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^p,$$

es una p -norma (para todo $p > 0$), luego son espacios localmente acotados. Además se tiene:

$$(i) \text{ mod}(l^p) = \begin{cases} 2^{1/p}, & \text{si } |\cdot| \text{ es denso} \\ \rho^n, & (\rho^{n-1} < 2^{1/p} \leq \rho^n), \text{ si es } \rho\text{-discreto.} \end{cases}$$

$$(ii) p_0 = p$$

$$(iii) m_1(l^p) = 2^{1/p}$$

$$(iv) m_2(l^p) = 1 \text{ si } p \geq 1$$

$$m_2(l^p) = 2^{(1/p)-1} \text{ si } p \leq 1$$

Como consecuencia de todo lo anterior, se puede establecer una clasificación entre los espacios localmente acotados sobre el mismo cuerpo cuasivalorado a través de su tipo, llamando espacios equivalentes a aquellos que tengan el mismo tipo.

Si el cuerpo cuasivalorado es denso, la clasificación anterior coincide con la que se puede definir a través del *módulo de concavidad* o del *ultramultiplicador*; sin embargo, con el *multiplicador* quedan sin diferenciar los espacios seminormables de los seminormables no arquimedianos, por lo que la clasificación no es equivalente, salvo en el caso en que el cuerpo sea arquimediano (en particular R o C provistos del valor absoluto ordinario, en cuyo caso,

$$2 \leq \text{mod}(X) = 2^{1/p_0} = m_1(X) = 2 m_2(X).$$

Cuando el cuerpo cuasivalorado es ρ -discreto, no podemos asegurar que todas estas clasificaciones coincidan.

En el caso de que el cuerpo sea valorado no arquimediano (tanto denso, como ρ -discreto) se puede asegurar que hay un solo espacio l^p (sobre el mismo cuerpo), $0 \leq p \leq \infty$, en cada una de las clases de equivalencia definidas a través del tipo y que además l^p puede ser considerado como el representante natural de su clase (el espacio l^∞ sobre un cuerpo no arquimediano aparece estudiado en [17]).

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. AOKI: *Locally bounded topological spaces*. Proc. Imp. Acad. Tokyo 18 (1942), núm. 10.
- [2] BACHMAN, NARICI, BECKENSTEIN: *Functional Analysis and Valuation Theory*. Marcel Decker, Inc. New York, 1971.
- [3] J. BASTERO: *Semiconvexidad y convexidad de Minkowski*. II Jorn. Mat. Hispano-Lusas, Madrid, 1973.
- [4] F. BOHNENBLUST: *An axiomatic characterization of L_p -spaces*. Duke Math. J. 6 (1940), 627-640.
- [5] N. BOURBAKI: *Espaces Vectoriels Topologiques*. Herman and Cie. París, 1953.
- [6] N. BOURBAKI: *Algebre commutative*, (Chap. 5 y 6). Hermand and Cie. París, 1964.
- [7] D. G. BOURGIN: *Linear topological spaces*. Amer. Jour. of Math. 65 (1943), 637-659.
- [8] J. L. CERDÁ: *Dualidad de Kothe y funciones analíticas*. Coll. Math. XXII (2), 157-190 (1971).
- [9] B. CUARTERO: *Teoría de la aproximación en espacios vectoriales sobre cuerpos valorados*. (Tesis doctoral). Zaragoza.
- [10] B. CUARTERO: *Una caracterización de las topologías compatibles en un espacio vectorial sobre un cuerpo valorado mediante familias de funciones homogéneas en valor absoluto*. II Jornadas Mat. Hispano-Lusas, Madrid, 1973.
- [11] J. HORVATH: *Topological Vector Spaces and Distributions*. Addison-Wesley, Pub. Co. 1966.
- [12] D. H. HYERS: *Locally Bounded linear topological Spaces*. Rev. de Ciencias, Lima, 41, 566-574 (1939).
- [13] K. ISEKI: *A class of quasi-normed spaces*. Proc. Japan Acad. 36, 22-23 (1960).
- [14] T. KONDA: *On quasi-normed spaces over fields with non-archimedean valuation*. Proc. Jap. Acad. 36 (1960), 543-546.
- [15] G. KOTHE: *Topological Vector Spaces I*. Springer, 1969.
- [16] M. LANDSBERG: *Lineare Topologische Raume, die nicht lokalconvex sind*. Math. Z. 56 (1956), 104-112.
- [17] A. F. MONNA: *Analyse non-archimédienne*. Springer, 1970.
- [18] A. P., W. J. ROBERTSON: *Topological Vector Spaces*. Cambridge Univ. Press (1973).
- [19] S. ROLEWICZ: *On a certain class of linear metric spaces*. Bull. Acad. Polon. Sci. 5 (1957), 471-473.
- [20] S. ROLEWICZ: *Metric Linear Spaces*. Polish. Scientific. Pub. Warszawa, 1972.
- [21] H. H. SCHAEFER: *Topological Vector Spaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1971.
- [22] S. SIMONS: *Boundedness in Linear Topological Spaces*. Trans. Amer. Math. Soc., 113, 169-180 (1964).
- [23] M. SOLER: *Topologías engendradas en un espacio vectorial por familias de funciones homogéneas respecto de un subgrupo de R* . (Tesis doctoral). Zaragoza.
- [24] W. ZELAZKO: *On the locally bounded and m -convex topological algebras*. Stud. Math. 19 (1960).

SERIES CARACTERÍSTICAS DE UN GRUPO FINITO π -SEPARABLE (CHUNIKHIN)

P O R

J. M. DE OLAZÁBAL

Departamento de Álgebra y Fundamentos
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

All groups considered are finite.

Let π be a set of prime numbers. Following Chunikhin we remember that a group G is said to be π -separable when for each composition factor H/K of G exists, at the most, one prime $p \in \pi$ dividing $|H/K|$.

The object of this note is to give this definition characterised by means of principal series, instead of composition series, proving that the π -separable groups constitute a formation of Fitting s -closed and extensible.

A first step will consist of characterising the π -separable groups by means of characteristic series; the said series will give rise to the definition of two natural numbers in each π -separable group: length and height (π -separable). It is proved that such numbers coincide, studying the class of π -separable groups of bounded length.

Introducción

Todos los grupos considerados en este trabajo se suponen finitos.

Sea π un conjunto de números primos. Siguiendo a Chunikhin [1] recordemos que un grupo G se dice π -separable cuando para cada factor de composición H/K de G , existe a lo más un primo $p \in \pi$ dividiendo al orden de H/K .

El objetivo de este trabajo es dar esta definición, caracterizada por medio de series principales, en lugar de series de composición, probándose que los grupos π -separables constituyen una formación de Fitting, s -cerrada y extensible.

Un primer paso consistirá en caracterizar los grupos π -separables mediante series características; dichas series dan lugar a la definición de dos números naturales en cada grupo π -separable: longitud y altura (π -separable). Se prueba que tales números coinciden, estudiando la clase de grupos π -separables de longitud acotada.

I. Series características

(1.1) Notación

i) Sea π un conjunto de números primos y p un elemento cualquiera, pero fijo de π ; la clase de los grupos cuyo orden sea divisible sólo por primos del conjunto $\pi' \cup \{p\}$

será denotada por $\mathcal{F}_{\pi'}^p$. Recordemos que dicha clase es una formación de Fitting s -cerrada y extensible; y, por tanto, saturada (v. [4], I. (2.5), p. 263).

ii) Notaremos por G^p y G_p , respectivamente, el residual y el radical del grupo G respecto de la clase $\mathcal{F}_{\pi'}^p$. Así:

$$G^p = 0_{\pi'} \cup \{p\} (G) \quad \text{y} \quad G_p = 0_{\pi'} \cup \{p\} (G)$$

(1.2) Definición

Sea G un grupo.

i) Sea $w = (p_1, \dots, p_n) \in \pi^n$, donde $n \in \mathbb{N}$ y p_i divide al orden de G , para $i = 1, \dots, n$. La serie

$$G \geq G_{p_1} \geq \dots \geq G_{p_1 \dots p_i} \geq \dots \geq G_{p_1 \dots p_n}$$

donde $G_{p_1 \dots p_i} = (G_{p_1 \dots p_{i-1}})^{p_i}$, para $i = 2, \dots, n$, es una serie de G todos cuyos términos son característicos en el anterior, que recibe el nombre de w -serie π -separable descendente de G .

ii) Análogamente se define la w -serie π -separable ascendente de G :

$$1 \leq G_{p_1} \leq \dots \leq G_{p_1 \dots p_i} \leq \dots \leq G_{p_1 \dots p_n}$$

donde

$$G_{p_1 \dots p_i} / G_{p_1 \dots p_{i-1}} = (G / G_{p_1 \dots p_{i-1}})^{p_i}$$

para $i = 2, \dots, n$.

(1.3) Proposición

La clase de los grupos π -separables es un homomorfo s -cerrado.

Demostración:

a) Sea G π -separable y N un subgrupo normal de G ; refinando la serie $1 \leq N \leq G$ a una serie de composición estudiemos la parte

$$N = N_0 < N_1 < \dots < N_r = G;$$

tendremos que $N_{i+1}/N_i \in \mathcal{F}_{\pi'}^{p_{i+1}}$ para $i = 0, \dots, r-1$; ahora

$$N/N = N_0/N < N_1/N < \dots < N_r/N = G/N$$

es una serie de composición de G/N que cumple la definición de Chunikhin (v. [1] Definición 1.15.1).

b) Sea G π -separable y S un subgrupo cualquiera de G . Sea

$$1 = G_0 < G_1 < \dots < G_r = G$$

una serie de composición de G ; debe ser $G_{i+1}/G_i \in \mathcal{F}_{\pi'}^{p_{i+1}}$; $p_{i+1} \in \pi$; $i = 0, \dots, r-1$.

Consideremos la serie

$$1 = G_0 \cap S \leq G_1 \cap S \leq \dots \leq G_r \cap S = S$$

y supongamos que $p \in \pi$, $p \mid |G_{i+1} \cap S| / |(G_i \cap S)|$; se tiene $p \in \pi$ y $p \mid |G_{i+1}/G_i|$; de esta forma, $p = p_{i+1}$; por tanto

$$(G_{i+1} \cap S) / (G_i \cap S) \in \mathcal{F}_{\pi'}^{p_{i+1}}, \quad i = 0, \dots, r-1$$

Refinando ahora tal serie a una de composición, (1.1, i) asegura que S es un grupo π -separable. //

(1.4) Proposición

Sea G un grupo. Son equivalentes:

- i) G es π -separable.
- ii) Existe una w -serie π -separable descendente de G , con factores no triviales, acabando en 1.
- iii) Existe una w -serie π -separable ascendente de G , con factores no triviales, acabando en G .

Demostración:

Si G es π -separable, existe un subgrupo normal maximal M_1 tal que $G/M_1 \in \mathcal{S}_{\pi, q_1}'$, para algún $q_1 \in \pi$. De esta forma,

$$G^{q_1} \underset{\neq}{\leq} M_1 < G$$

Ahora G^{q_1} es π -separable; aplicando el proceso reiteradamente, la finitud del grupo G nos da una serie

$$G > G^{q_1} > G^{q_{12}} > \dots > G^{q_1 \dots n} = 1$$

Basta ahora elegir $w = (q_1, \dots, q_n)$ y la serie anterior será la w -serie pedida. Así i) implica ii).

Recíprocamente, si existe una w -serie π -separable descendente de G , podemos obtener actores de composición de G pertenecientes a la clase $\mathcal{S}_{\pi, p_i}'$, para ciertos p_i de π ; así G es π -separable.

Análogamente, iii) implica i).

Finalmente, supongamos que G es π -separable y sea

$$G > G^{p_1} > G^{p_{12}} > \dots > G^{p_1 \dots r} > G^{p_1 \dots r, r+1} = 1$$

$$w = (p_1, p_2, \dots, p_{r+1})$$

la w -serie π -separable descendente de G que debe existir según ii). Se tiene:

$$1 < G^{p_{12} \dots r} \underset{\neq}{\leq} G_{p_{r+1}}$$

Notemos el primo p_{r+1} por q_1 . Así $1 < G_{q_1}$. Puesto que G/G_{q_1} es asimismo π -separable, debe existir un primo q_2 en π tal que

$$G_{q_1}/G_{q_1} < (G/G_{q_1})_{q_2} = G_{q_{12}}/G_{q_1}$$

a no ser que $G_{q_1} = G$, en cuyo caso la tesis es inmediata.

Reiterando este proceso, la finitud del grupo G nos lleva a una serie

$$1 < G_{q_1} < G_{q_{12}} < \dots < G_{q_{12} \dots r} = G_1$$

para ciertos primos $q_1, \dots, q_r$ de π . Tomando ahora $w = (q_1, \dots, q_r)$ la proposición queda totalmente probada. //

(1.5) Proposición

Sea G un grupo. Son equivalentes:

- i) G es π -separable.
- ii) G posee una serie invariante cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi' p_i}$, donde p_i varía en π .

Demostración:

Que i) implica ii) se obtiene de (1.4) teniendo en cuenta que toda serie característica es invariante.

Recíprocamente, sea $1 = G_0 < G_1 < \dots < G_n = G$ la serie invariante, cuya existencia asegura ii), de la que hemos suprimido los factores triviales. Sea $G_{i+1}/G_i \in \mathcal{S}_{\pi' p_{i+1}}$, p_{i+1} en π , $i = 0, \dots, n-1$. Refinando a una serie de composición sea H/K un factor del refinamiento entre G_i y G_{i+1} ; según (1.1 i) $H/K \in \mathcal{S}_{\pi' p_{i+1}}$; por tanto, G es π -separable. //

(1.6) Proposición

La clase de los grupos π -separables es una formación de Fitting, s -cerrada, extensible, y, por tanto, saturada.

Demostración:

- i) Sean G/N y N grupos π -separables; sean:

$$\begin{aligned} N/N &= G_0/N < G_1/N < \dots < G_r/N = G/N \\ 1 &= N_0 < N_1 < \dots < N_s = N \end{aligned}$$

las series características de G/N y N que deben existir en las condiciones de (1.4). De esta forma,

$$1 = N_0 < N_1 < \dots < N_s = N = G_0 < \dots < G_r = G$$

es una serie invariante de G cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi' p_i}$, p_i variando en π ; por tanto, G es π -separable según (1.5).

- ii) Sean N_i subgrupos normales de G tales que N_i es π -separable, $i = 1, 2$; veamos que $N_1 N_2$ es π -separable.

$$(N_1 N_2)/N_1 \cong N_2/(N_1 \cap N_2) \text{ } \pi\text{-separable (v. 1.3))}$$

Así, basta aplicar i) a los grupos $(N_1 N_2)/N_1$ y N_1 .

- iii) Se ha probado ya que la clase de los grupos π -separables es un homomorfo s -cerrado, de Fitting y extensible. El reto es ahora inmediato. //

(1.7) Proposición

Son equivalentes:

- i) G es π -separable.
- ii) G posee una serie normal cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi' p_i}$.
- iii) G posee una serie característica cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi' p_i}$.
- iv) G posee una serie característica maximal cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi' p_i}$.

- v) G posee una serie de términos característicos en el siguiente, cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi', p_1}$.
- vi) G posee una serie invariante cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi', p_1}$.
- vii) G posee una serie principal cuyos factores están en $\mathcal{S}_{\pi', p_1}$.
- viii) Todo divisor normal minimal de cualquier imagen homomorfa de G pertenece a $\mathcal{S}_{\pi', p_1}$.

Demostración:

La equivalencia de los siete primeros enunciados se obtiene de forma análoga a la utilizada en (1.4) y (1.5). Veamos aquí que i) es equivalente a viii).

Sea G π -separable y sea N normal minimal de G . Puesto que N es asimismo π -separable, existe una serie característica

$$1 = N_0 < N_1 < \dots < N_r = N \quad \text{con} \quad N_{i+1}/N_i \in \mathcal{S}_{\pi', p_i} \quad i = 0, \dots, r-1$$

Basta ahora observar que la minimalidad de N conduce a ser $N_i = 1$ ó $N_i = N$, para todo i ; así $N/1 \in \mathcal{S}_{\pi', p_1}$, para cierto p_1 de π .

Puesto que toda imagen homomorfa de un grupo π -separable es también π -separable, aplicando el razonamiento anterior a dichas imágenes, i) implica viii).

Recíprocamente, sea G un grupo satisfaciendo la propiedad viii) y sea N normal minimal de G ; como $N \in \mathcal{S}_{\pi', p'}$ para algún $p \in \pi$, N debe ser π -separable. Ahora el cociente G/N debe poseer la propiedad viii), por lo que un razonamiento de tipo inductivo da G/N π -separable. Puesto que la clase de los grupos π -separables es extensible (v. (1.6)) G es π -separable. //

II. Longitud y altura de un grupo π -separable

La caracterización de los grupos π -separables mediante series de términos característicos da lugar a la consideración de un número natural, que viene determinado por un grupo G π -separable.

(2.1) Definición

i) Sea G π -separable y sea $G > G^{p_1} > \dots > G^{p_{12} \dots p_r} > 1$ una w -serie π -separable descendente de G . Llamaremos w -altura π -separable de G , y notaremos por $h_{w\pi}(G)$ al número de factores de dicha w -serie.

ii) Sean $h_{w_i\pi}(G)$; $i = 1, \dots, n$, todas las w_i -alturas π -separables de G , correspondientes a respectivas w_i -series π -separables descendentes de G , con factores no triviales; llamamos altura π -separable de G al mínimo de las w_i -alturas.

iii) Análogamente se definen los conceptos de w -longitud y longitud π -separable de G , correspondientes a w -series ascendentes. Son notados por $l_{w\pi}(G)$ y $l_{\pi\pi}(G)$ respectivamente.

(2.2) Proposición

Sea G π -separable y sea $1 = N_0 \leq N_1 \leq \dots \leq N_r = G$ una serie invariante tal que $N_{i+1}/N_i \in \mathcal{S}_{\pi', p_{i+1}}$, $p_{i+1} \in \pi$, para $i = 0, \dots, r-1$. Entonces existe una w -serie π -separable ascendentes de G tal que $N_i \leq G_{p_1 \dots p_i}$, $i = 1, \dots, r$.

Demostración:

Sea $w = (p_1, \dots, p_s)$ la s -tupla de primos de π para los que existe un factor H/K no trivial de la serie invariante, cuyo orden sea múltiplo de un tal primo. Evidentemente, el orden de dicha s -tupla vendrá inducido por el orden natural en el conjunto $\{0, 1, 2, \dots, r\}$ de los subíndices que aparecen en los términos de la serie invariante del enunciado.

Razonaremos por inducción sobre el conjunto $\{0, 1, \dots, r\}$.

Si $N_0 = 1$, $N_1 \leq G_{p_1}$ trivialmente.

Si $1 = N_0 < N_1$, N_1/N_0 debe pertenecer a $\mathcal{S}'_{\pi' p_1}$, por lo que N_1 es, en cualquier caso, subgrupo de $G_{p_1}^\#$.

Supongamos $N_j \leq G_{p_1 \dots j}$ y veamos que $N_{j+1} \leq G_{p_1 \dots j+1}$.

En efecto:

$$(N_{j+1} G_{p_1 \dots j}) / G_{p_1 \dots j} \trianglelefteq G / G_{p_1 \dots j}$$

$$(N_{j+1} G_{p_1 \dots j}) / G_{p_1 \dots j} \cong N_{j+1} / (N_{j+1} \cap G_{p_1 \dots j})$$

$$N_j \leq G_{p_1 \dots j} \quad \text{y} \quad N_j \leq N_{j+1}$$

luego

$$|N_{j+1} / (N_{j+1} \cap G_{p_1 \dots j})| \mid |N_{j+1} / N_j|$$

y así

$$(N_{j+1} G_{p_1 \dots j}) / G_{p_1 \dots j} \in \mathcal{S}'_{\pi' p_{j+1}}$$

por lo que

$$\begin{aligned} (N_{j+1} G_{p_1 \dots j}) / G_{p_1 \dots j} &\leq (G / G_{p_1 \dots j})_{p_{j+1}} = \\ &= G_{p_1 \dots j+1} / G_{p_1 \dots j} \end{aligned}$$

Se tiene $N_{j+1} \leq G_{p_1 \dots j+1}$. //

(2.3) Corolario

El número de factores de la serie

$$1 = N_0 \leq N_1 \leq N_2 \leq \dots \leq N_r = G$$

de la proposición anterior es mayor o igual que la w -longitud π -separable de G , siendo w la s -tupla de primos de π construida en la demostración de (2.2).

(2.4) Proposición

Sea G un grupo π -separable y sea

$$G = M_0 \geq M_1 \geq \dots \geq M_{s-1} \geq M_s = 1$$

una serie invariante tal que

$$M_i / M_{i+1} \in \mathcal{S}'_{\pi' p_{i+1}}, \quad p_{i+1} \in \pi, \quad i = 0, \dots, s-1$$

Entonces, existe una w -serie π -separable descendente de G tal que $G^{p_1 \dots i} \leq M_i$, $i = 0 \dots s$.

Demostración:

Se utiliza un razonamiento análogo al de (2.2). //

(2.5) Corolario

El número de factores de la serie

$$1 = M_s \leq M_{s-1} \leq \dots \leq M_1 \leq M_0 = G$$

de la proposición anterior es mayor o igual que la w -altura π -separable de G , para cierto w ; dicho w será obtenido de modo análogo al de (2.2).

(2.6) Corolario

La longitud y la altura π -separable de G coinciden.

Demostración:

Sea r la altura π -separable de G ; existe una w -serie π -separable descendente de G con r factores. Según (2.3) $r \geq l_{w\pi}(G)$ para cierto w . Se tiene: $r \leq l_{\pi s}(G) = t$.

Análogamente, al ser $t = l_{\pi s}(G)$, existirá un $\bar{w}$ -serie π -separable ascendente de G con t factores. Según (2.5),

$$t \geq h_{\bar{w}\pi}(G),$$

para cierto $\bar{w}$. Entonces,

$$t \geq h_{\pi s}(G) = r.$$

De esta forma, $h_{\pi s}(G) = l_{\pi s}(G)$. //

El estudio de la clase de los grupos π -separables de longitud acotada necesita dos lemas previos, que dan el cálculo de los términos de las series características de subgrupos subnormales y de grupos cocientes en función de los términos de las series características de G .

(2.7) Lema

Sea G un grupo admitiendo una w -serie π -separable ascendente, $w = (p_1, \dots, p_r)$; sea N subnormal en G . Entonces:

$$N_{p_{1\dots i}} = \bigcap G_{p_{1\dots i}}; \quad i = 1, \dots, r.$$

Demostración:

Se utiliza un razonamiento inductivo sobre i , observando que el caso $i = 1$ es sobradamente conocido.

Supongamos que $N_{p_{1\dots i}} = N \cap G_{p_{1\dots i}}$; puesto que:

$$(N \cap G_{p_{1\dots i+1}})/N_{p_{1\dots i}} \leq N/N_{p_{1\dots i}}$$

$$(N \cap G_{p_{1\dots i+1}})/N_{p_{1\dots i}} = (N \cap G_{p_{1\dots i+1}})/(N \cap G_{p_{1\dots i}}) \cong$$

$$\cong ((N \cap G_{p_{1\dots i+1}})/N_{p_{1\dots i}})/G_{p_{1\dots i}} \leq G_{p_{1\dots i+1}}/G_{p_{1\dots i}}$$

que pertenece a $S_{\pi' p_{i+1}}$, se debe tener:

$$(N \cap G_{p_{1\dots i+1}})/N_{p_{1\dots i}} \leq (N/N_{p_{1\dots i}})_{p_{i+1}} = N_{1\dots i+1}/N_{p_i}$$

Así:

$$N \cap G_{p_{1\dots i+1}} \leq N_{p_{1\dots i+1}}$$

Por otro lado, sea $N \trianglelefteq N_1 \trianglelefteq N_2 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq G$ la serie normal que debe existir entre N y G ; veamos que $N_{p_{1...i+1}}$ es subgrupo de $(N_1)_{p_{1...i+1}}$

$$(N_1)_{p_{1...i}} = N_1 \cap G_{p_{1...i}} \supseteq N \cap G_{p_{1...i}} = N_{p_{1...i}}$$

así

$$(N_{p_{1...i+1}} (N_1)_{p_{1...i}}) / (N_1)_{p_{1...i}}$$

es una imagen homomorfa de

$$N_{p_{1...i+1}} / N_{p_{1...i}};$$

por lo que

$$(N_{p_{1...i+1}} (N_1)_{p_{1...i}}) / (N_1)_{p_{1...i}}$$

pertenece a $\mathcal{S}_{\pi, p_{i+1}}$. Por tanto:

$$\begin{aligned} & (N_{p_{1...i+1}} (N_1)_{p_{1...i}}) / (N_1)_{p_{1...i}} \supseteq \\ & \leq (N_1 / (N_1)_{p_{1...i}})_{p_{i+1}} = (N_1)_{p_{1...i+1}} / (N_1)_{p_{1...i}} \end{aligned}$$

De esta forma podremos construir la serie:

$$N_{p_{1...i+1}} \leq (N_1)_{p_{1...i+1}} \leq (N_1)_{p_{1...i+1}} \leq \dots \leq G_{p_{1...i+1}}$$

y concluir:

$$N_{p_{1...i+1}} \leq N \cap G_{p_{1...i+1}} //$$

(2.8) Lema

Sea G un grupo admitiendo una w -serie π -separable descendente, $w = (p_1, \dots, p_r)$; sea N subgrupo normal de G . Entonces:

$$(G/N)^{p_{1...i}} = (G^{p_{1...i}} \cap N) / N \quad i = 1, \dots, r$$

Demostración:

Puesto que el caso $i = 1$ se obtiene directamente de [4] I (2.3), p. 263, supongamos como en (2.7):

$$(G/N)^{p_{1...i}} = (G^{p_{1...i}} N) / N$$

y probaremos que:

$$(G/N)^{p_{1...i+1}} = (G^{p_{1...i+1}} N) / N.$$

Se tiene:

$$\begin{aligned} (G/N)^{p_{1...i+1}} N / N & \leq (G^{p_{1...i}} N) / N = (G/N)^{p_{1...i}} \\ & ((G^{p_{1...i}} N) / N) / ((G^{p_{1...i+1}} N) / N) \end{aligned}$$

es isomorfo a

$$\begin{aligned} (G^{p_{1...i}} N) / (G^{p_{1...i+1}} N) & = (G^{p_{1...i}} G^{p_{1...i+1}} N) = (G^{p_{1...i+1}} N) \cong \\ & \cong G^{p_{1...i}} / (G^{p_{1...i}} \cap G^{p_{1...i+1}} N), \end{aligned}$$

imagen homomorfa de

$$G^{p_{1...i}} / G^{p_{1...i+1}};$$

por tanto:

$$(G/N)^{p_{1...i}} / ((G^{p_{1...i+1}} N) / N) \in \mathcal{S}_{\pi, p_{i+1}}$$

luego:

$$(G/N)^{p_{1...i+1}} \leq (G^{p_{1...i+1}} N) / N.$$

Reíprocamente, notemos

$$(G/N)^{p_1 \dots i} = L_i/N \quad \text{y} \quad (G/N)^{p_1 \dots i+1} = L_{i+1}/N,$$

así que

$$L_{i+1} \leq L_i \quad \text{y} \quad L_i/L_{i+1} \in \mathcal{S}_{\pi'}^{p_{i+1}}$$

además,

$$L_i = G^{p_1 \dots i} N \quad \text{y} \quad L_{i+1} \leq G^{p_1 \dots i+1} N.$$

Por tanto,

$$(G^{p_1 \dots i} L_{i+1})/L_{i+1}$$

pertenece a $\mathcal{S}_{\pi'}^{p_{i+1}}$; luego,

$$G^{p_1 \dots i}/(G^{p_1 \dots i} \cap L_{i+1}) \in \mathcal{S}_{\pi'}^{p_{i+1}};$$

de esta forma,

$$G^{p_1 \dots i+1} \leq G^{p_1 \dots i} \cap L_{i+1} \leq L_{i+1}$$

y finalmente

$$(G^{p_1 \dots i+1} N)/N \leq L_{i+1}/N = (G/N)^{p_1 \dots i+1}. \quad //$$

(2.9) Proposición

La clase de los grupos cuya longitud π -separable sea menor o igual que un cierto entero positivo k es una formación n -cerrada y saturada.

Demostración:

i) Que es un homomorfo es consecuencia de (2.8) y que es cerrada para subgrupos normales de (2.7).

ii) Sean N_i , $i = 1, 2$, subgrupos normales de G tales que $l_{\pi_s}(G/N_i) = r_i \leq k$. Entonces $(G/N_i)^{p_1 \dots r_i} = 1$; por tanto, $G^{p_1 \dots r_i} \leq N_i$, según (2.8); sea $r = \max(r_1, r_2)$, así:

$$\begin{aligned} G^{p_1 \dots r} &\leq N_1 \cap N_2 \\ G/(N_1 \cap N_2) \end{aligned}$$

es imagen homomorfa de $G/G^{p_1 \dots r}$ por lo que i) asegura que

$$l_{\pi_s}(G/(N_1 \cap N_2)) \leq l_{\pi_s}(G/G^{p_1 \dots r}) \leq r \leq k.$$

iii) Sea $G/\emptyset(G)$ un grupo π -separable de longitud menor o igual que k y G contraejemplo minimal. Sea N normal minimal de G ; puesto que $\emptyset(G/N) \geq (\emptyset(G)N)/N$, $(G/N)/(\emptyset(G)N)$ es π -separable de longitud menor o igual que k ; ahora, el hecho de ser G contraejemplo minimal obliga a ser G/N un grupo π -separable de longitud menor o igual que k y $\emptyset(G)$ un p -grupo no trivial. Sea:

$$\begin{aligned} 1 &< M_r/\emptyset(G) < M_{r-1}/\emptyset(G) < \dots < M_1/\emptyset(G) = G/\emptyset(G) \\ &\neq & \neq & \neq & \neq \end{aligned}$$

la w -serie π -separable que debe existir con $r \leq k$.

Sea $M_r/\emptyset(G) = (G/\emptyset(G))^{p_1 \dots r-1}$.

Si $p = p_r$, como $M_r = G^{p_1 \dots r-1} \emptyset(G)$, $G^{p_1 \dots r} \leq M_r$; ahora $M_r \in \mathcal{S}_{\pi'}^{p_r}$; por tanto, $G^{p_1 \dots r} = 1$; G es π -separable de longitud menor o igual que k .

Si $p \in \pi'$ debe ser igualmente $G^{p_1 \dots r}$ un $\mathcal{S}_{\pi'}^{p_r}$ -grupo con análoga conclusión.

Sea, entonces, $p \notin \pi'$ y $p \neq p_r$; $\emptyset(G)$ es un p -subgrupo de Sylow de M_r , por lo que el teorema de Schur-Zassenhaus asegura $M_r = \emptyset(G)E$, siendo E complemento de $\emptyset(G)$ en M_r y cualquier otro complemento de $\emptyset(G)$ en M_r es conjugado de E .

Fácilmente se ve que dicho complemento E debe ser normal en G , y puesto que N es normal minimal único, E es trivial y $M_r = \emptyset(G)$, contradicción. //

BIBLIOGRAFIA

- [1] CHUNIKIN, S. A.: *Subgroups of finite groups*. Wolters-Noordhoff publishing Groningen. 1969. The Netherlands.
- [2] HALL, P.: *Teorems like Sylow's*. Proc. London Math. Soc., Vol. 6 (1956), pp. 286-304.
- [3] HUPPERT, B.: *Endliche Gruppen I*. Springer Verlag, Berlín (1967).
- [4] PÉREZ MONASOR, F.: *Grupos finitos separados respecto de una Formación de Fitting*. Revista Acad. de Ciencias de Zaragoza (2.), Vol. 28, núm. 3 (1973), pp. 253-301.

$\mathcal{H}$ -NIL RADICAL Y $\mathcal{H}$ -RADICAL, RANGO Y $\mathcal{H}$ -RANGO DE UN ALGEBRA DE LIE

P O R

V. R. VAREA

Departamento de Algebra y Fundamentos
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

It is known that in group theory the commutator subgroup of a supersoluble group is nilpotent and that the commutator subgroup of a p -supersoluble is p -nilpotent. The first result is also true in Lie algebras. Moreover Barnes shows several characterizations of supersoluble Lie algebras similars to the ones proved by Huppert and Iwasawa, by using homologic methods.

In these notes we try to introduce some classe in Lie algebras playing a similar role to p -nilpotent, p -supersoluble, and p -solvable groups.

First of all we study through a homomorph $\mathcal{H}$, two classes $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ ($\mathcal{H}$ -nilpotent) and $\mathcal{S}_{\mathcal{H}}$ ($\mathcal{H}$ -solvable) parallely to [13] in groups, pointing out the existent differences between both situations; for example, about the strong saturation of $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$.

We characterize the radicals of the classes in a Lie algebra. If charac. $F = 0$ we shall find an ideal supplement and a complement of $\mathcal{H}$ -radical being projector in L and in a Levi subalgebra of L respectively, of a certain homomorph in relation with $\mathcal{H}$.

In the second place we define rank and $\mathcal{H}$ -rank of a Lie algebra. We show that the algebras having $\mathcal{H}$ -rank one ($\mathcal{H}$ -supersoluble), have on $\mathcal{H}$ -nilpotent derived algebra. We finish giving any results on Lie algebras having an supersolubly immersed ideal and some supersolubility criterions similars to Baer's, Huppert's and Beidleman-Spencer's in groups.

All Lie algebras considered here, have finite dimension over some fixed field F .

Denotamos por: $N(L)$ el nil radical, $R(L)$ el radical resoluble, $\mathcal{O}(L)$ la subálgebra de Frattini, $\psi(L)$ el mayor ideal de L contenido en $\mathcal{O}(L)$ y por $\mathcal{A}$, $\mathcal{N}$, $\mathcal{H}$, $\mathcal{S}$, las clases de álgebras de Lie abelianas, nilpotentes, supersolubles y resolubles, respectivamente.

Decimos que un homomorfismo $\mathcal{H}$ es ψ -saturado si $L/\psi(L) \in \mathcal{H}$ implica $L \in \mathcal{H}$ (v. [12]).

1. $\mathcal{H}$ -Nilpotencia y $\mathcal{H}$ -nil radical

1.1. Definición

Dado un homomorfo $\mathcal{H}$, diremos que un álgebra de Lie L es $\mathcal{H}$ -nilpotente si todo factor principal H/K de L que no pertenezca a $\mathcal{H}$ es central, es decir $H/K \leq Z(L/K)$.

Denotaremos por $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ la clase de todas las álgebras de Lie $\mathcal{H}$ -nilpotentes.

1.2. Observaciones y ejemplos

1) Si $(e) \in \mathcal{H}$, $L \in \mathcal{N}_H$ si y sólo si todos los factores principales están en $\mathcal{H}$. Si $(e) \notin \mathcal{H}$, $L \in \mathcal{N}_H \Leftrightarrow$ todos factores principales abelianos son centrales y los simples están en $\mathcal{H}$.

En cualquier caso, L $\mathcal{H}$ -nilpotente implica L $\mathcal{H}$ -separable-2 (v. [12]).

2) $\mathcal{N}^{\circ} \{o\} = \mathcal{N}^{\circ}$, $\mathcal{N}^{\circ} \{o, (e)\} = \mathcal{O}\mathcal{L}$. $\mathcal{N}^{\circ}_A = \mathcal{S}$.

3) $\mathcal{N}^{\circ} \subseteq \mathcal{N}^{\circ}_H$ para todo homomorfo $\mathcal{H}$ y $\mathcal{O}\mathcal{L} \subseteq \mathcal{N}^{\circ}_H$ para todo homomorfo $\mathcal{H}$ que contega a (e) .

4) Si $(e) \notin \mathcal{H}$, un álgebra de Lie L resoluble es $\mathcal{H}$ -nilpotente si y sólo si L es nilpotente (es decir, $\mathcal{N}^{\circ}_H \cap \mathcal{S} = \mathcal{N}^{\circ}$).

Si

$$\mathcal{H} \cap \mathcal{A} = \{0, (e)\}, \quad \mathcal{N}^{\circ}_H \cap \mathcal{S} = \mathcal{O}\mathcal{L}.$$

5) La clase $\mathcal{N}^{\circ}_H$, es una formación n -cerrada para todo homomorfo $\mathcal{H}$.

1.3. Definición

Un homomorfo $\mathcal{F}$ diremos que es fuertemente saturado si siendo L un álgebra de Lie, $N \leq L$ con $N/\psi(L) \in \mathcal{F}$ en tonces $N \in \mathcal{F}$.

Barnes y Newell demuestran en [4] pág. 186, que toda formación no-trivial $\mathcal{F}$ de resolubles y ψ -saturada es fuertemente saturada.

Ahora veremos que si $\text{caract. } F = 0$, la formación $\mathcal{N}^{\circ}_H$ es fuertemente saturada para homomorfos $\mathcal{H}$ cumpliendo una de las condiciones siguientes: $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{H}$, $(e) \notin \mathcal{H}$ o bien $\mathcal{H} \cap \mathcal{A} = \{0, (e)\}$.

1.4. Teorema.

Suponemos $\text{caract. } F = 0$. Si $(e) \notin \mathcal{H}$ entonces la formación $\mathcal{N}^{\circ}_H$ es fuertemente saturada.

Demostración:

Sea L contraejemplo minimal, $N' \leq L$ con $N'/\psi(L) \in \mathcal{N}^{\circ}_H$. Por el teorema de Barnes (v. [10]. Prop. 4) podemos suponer que $N' \not\leq \psi(L)$. Por ser $N' \leq L$, $\psi(N') \leq \psi(L)$ ([11], 4.2), tenemos así que $\psi(N') \leq \psi(L) \cap N' \neq N'$.

Consideremos $K/\psi(L) \leq N'/\psi(L)$ minimal con $K \leq N' + \psi(L)$, entonces como $K = K \cap N' + \psi(L)$ tenemos

$$K \cap N'/\psi(L) \cap N' \approx K/\psi(L) \quad (N\text{-isomorfos})$$

y $K \cap N'/\psi(L) \cap N'$ es factor principal de N entre $\psi(N)$ y N' luego no puede ser central en N , pues en otro caso

$$K \cap N'/\psi(L) \cap N' \leq Z(N/\psi(L) \cap N') \cap (N/\psi(L) \cap N')' \leq \psi(N/\psi(L) \cap N')$$

que es igual a cero, hemos utilizado ([9], pág. 422) y [11], 7.11).

Así deducimos que $K/\psi(L) \in \mathcal{H}$ por lo que es simple no-abeliano y entonces por [15], 2.4.17, tenemos

$$K/\psi(L) \text{ ch } N/\psi(L)$$

luego

$$K \leq L.$$

Además, $R(K) = \psi(L)$ y por el teorema de Levi

$$K = \psi(L) \dot{+} S, \quad S \approx K/\psi(L)$$

luego S es simple no-abeliana.

Consideremos el homomorfo $\chi = \{O, S\}$ (salvo isomorfismos) y probemos que S es χ -envoltura de K . En efecto:

Sea

$$S \leq P \leq K$$

y

$$P/Q \in \chi$$

entonces

$$Q \leq P \cap \emptyset(L) + Q \leq P$$

luego

$$P = P \cap \emptyset(L) + Q$$

ó

$$P \cap \emptyset(L) \leq Q.$$

En este último caso como

$$P = P \cap \emptyset(L) + S \leq Q + S \leq P,$$

y en el otro caso

$$P/Q \approx (P \cap \emptyset(L))/(Q \cap \emptyset(L)) \text{ resoluble,}$$

luego $P = Q$. Así que S es χ -envoltura de K .

Aplicando ahora el argumento de Frattini, demostrado por Barnes ([2], Th. 3.1) tenemos

$$L = K + N_L(S) = \emptyset(L) + N_L(S)$$

luego

$$S \trianglelefteq L.$$

Consideremos ahora el álgebra de Lie L/S ,

$$\emptyset(L/S) = \emptyset_i/S \supseteq (\emptyset(L) + S)/S = K/S \approx \emptyset(L),$$

además

$$((N + \emptyset_i)/S)/(\emptyset_i/S) \approx (N + \emptyset_i)/\emptyset_i \approx N/N \cap \emptyset_i$$

que es $\mathcal{H}$ -nilpotente. Entonces por hipótesis de inducción $(N + \emptyset_i)/S$ es $\mathcal{H}$ -nilpotente, y como S es ideal en L y simple deducimos que $N + \emptyset_i \in \mathcal{N}_H$, por consiguiente N es $\mathcal{H}$ -nilpotente. //

Para probar la saturación fuerte de $\mathcal{N}_H$ en el caso de que $\mathcal{H} \cap \mathcal{A} = \{0, (e)\}$, necesitamos demostrar primero un resultado sobre álgebras de Lie que poseen un ideal inmerso supersoluble, su análogo en grupos está demostrado por Baer (v. [7], VI-9.8).

1.5. Proposición

Sea L un álgebra de Lie arbitraria, $N \trianglelefteq L$ y

$$(O) = N_0 \trianglelefteq N_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq N_m = N \text{ con } N_i \trianglelefteq L \quad \forall i$$

y de manera que

$$\dim N_{i+1}/N_i = 1 \quad (i = 0, \dots, m-1).$$

Entonces, $L/C_L(N)$ es supersoluble.

Demostración

Por inducción sobre m . 1) Para $m = 1$, y $\dim N = 1$ y como $L/C_L(N) \leq gl(N)$ deducimos que $L/C_L(N)$ es abeliana.

2) Supongamos ahora $m > 1$. Por la hipótesis de inducción tenemos que $L/C_L(N_{m-1})$ es supersoluble. Además,

$$N/N_1 \trianglelefteq L/N_1, \quad (O) = N_1/N_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq N_m/N_1 = N/N_1,$$

y así tenemos que $L/C_L(N/N_i)$ también es supersoluble. Si llamamos

$$C = C_L(N_{m-1}) \cap C_L(N/N_i)$$

resulta que L/C es supersoluble.

Ahora como $\dim N/N_{m-1}=1$, sea $N = \langle N_{m-1}, n_o \rangle$. Definimos la aplicación $\alpha: C \rightarrow N_i$ dada por

$$\alpha(x) = [x, n_o] \quad \forall x \in C,$$

observemos que como

$$x \in C_L(N/N_i), \quad [x, n_o] \in N_i.$$

Es fácil ver que α es homomorfismo de Lie y $\text{Ker } \alpha = C_L(N)$, luego $C/C_L(N) \leq N_i$ y se sigue que $\dim C/C_L(N) = 0$ ó 1 por consiguiente $L/C_L(N)$ es supersoluble. //

1-6. Teorema

Supongamos $\text{caract. } F = 0$. Si $\mathcal{H} \cap \mathcal{A} = \{0, (e)\}$ entonces, la formación $\mathcal{A}^p_H$ es fuertemente saturada.

Demostración:

Sea L contraejemplo minimal, $N \leq L$ con $N/\mathcal{O}(L) \in \mathcal{A}^p_H$. Por ser caracte. $F = 0$, $R(N) = R(L) \cap N$, $R(N') = R(L) \cap N'$ y

$$N/R(N) \approx N'/R(N') \approx N''/R(N'') \approx A_1 \oplus \dots \oplus A_r$$

siendo A_i ($i = 1, \dots, r$) álgebras de Lie simples no-abelianas, además $\mathcal{O}(L)$ es nilpotente (v. [11], 3.7 y [10], pág. 430) luego $\mathcal{O}(L) \leq R(N)$, por tanto $A_i \in \mathcal{H} \quad \forall i$.

Demostremos que $R(N'') \leq \mathcal{O}(L)$.

Supongamos que $R(N') \not\leq \mathcal{O}(L)$. Sea U/V un factor principal de N entre $\mathcal{O}(L) \cap R(N')$ y $R(N')$, como U/V es N -isomorfo a un factor principal de N entre $\mathcal{O}(L)$ y $R(N)$, deducimos que $\dim U/V = 1$. [$\mathcal{O}(N) \leq R(N') \cap \mathcal{O}(L) \leq R(N') \cap \mathcal{O}(L)$].

Por otra parte, $R(N')$ es nilpotente ([8], pág. 91) luego aplicando [11], 7.8, 4.2, tenemos que

$$\mathcal{O}(N') = R(N')' \quad \text{y} \quad \mathcal{O}(N') \leq \mathcal{O}(L) \cap R(N')$$

esto nos dice que

$$R(N')/\mathcal{O}(L) \cap R(N')$$

es ideal abeliano de

$$N/\mathcal{O}(L) \cap R(N').$$

Aplicando ahora 1-5, deducimos que

$$\bar{N}/C_{\bar{N}}(R(N')/\mathcal{O}(L) \cap R(N'))$$

es supersoluble, siendo

$$\bar{N} = N/\mathcal{O}(L) \cap R(N').$$

Llamemos

$$C/\mathcal{O}(L) \cap R(N') = C_{\bar{N}}(R(N')/\mathcal{O}(L) \cap R(N')),$$

observemos que

$$R(N') \leq C \cap N' \leq N' \quad \text{y} \quad N'/C \cap N' \approx (N' + C)/C \leq N/C \in \mathcal{H}.$$

Por consiguiente

$$C \cap N' = N' \quad \text{y} \quad N' \leq C$$

es decir

$$[N', R(N')] \leq \mathcal{O}(L) \cap R(N').$$

Ahora bien, por [8], pág. 91, $[N', R(N')] = N'' \cap R(N') = R(N'')$ hemos obtenido que $R(N'') \leq \emptyset(L)$. Distingamos ahora dos casos:

1.º Caso. $R(N'') \neq N''$. Entonces existe $K/R(N'') \trianglelefteq N''/R(N'')$ minimal, notemos que como $K/R(N'')$ es simple no-abeliano por [15], 2.4.17 K es ideal de L . Además por lo visto anteriormente $K/R(N'') \in \mathcal{H}$.

Por el teorema de Levi, $K = R(N'') + S$, $S \approx K/N''$. Se prueba, como en 1.4 que S es χ -envoltura de K , siendo $\chi = \{0; S\}$. Aplicando el argumento de Frattini tenemos,

$$L = K + N_L(S) = R(N'') + N_L(S) = \emptyset(L) + N_L(S) \Rightarrow S \leq L.$$

Por último aplicando la hipótesis de inducción al álgebra de Lie L/S , deducimos que $N \in \mathcal{N}_H$, por un procedimiento análogo al efectuado en 1.4.

2.º Caso. $N'' = R(N'')$. Entonces N es resoluble y $N/\emptyset(L) \in \mathcal{N}_H$ implica $N/\emptyset(L) \in \mathcal{O}\mathcal{L}$ y por [4], pág. 186, $N \in \mathcal{O}\mathcal{L} \subseteq \mathcal{N}_H$. //

Observemos que si $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{H}$ es claro que $\mathcal{N}_H$ es fuertemente saturada, siendo el cuerpo F arbitrario.

Intentamos ver cuándo la clase $\mathcal{N}_H$ es clase de Fitting y caracterizar su radical en un álgebra de Lie.

1.7. Definición

Dados un homomorfo $\mathcal{H}$ y un álgebra de Lie L , a la subálgebra de L siguiente

$$N_H(L) = \bigcap \{ C_L(H/K) \mid H/K \text{ fac. prin. de } L \text{ y } H/K \notin \mathcal{H} \}$$

la llamamos $\mathcal{H}$ -nil radical de L .

Evidentemente $N_H(L)$ es ideal en L y por [11], 3.2 si $\text{caract. } F = 0$, $N_H(L)$ es ideal característico de L .

1.8. Proposición

Dados un homomorfo $\mathcal{H}$ y un álgebra de Lie L , entonces $N_H(L)$ es $\mathcal{H}$ -nilpotente.

Demostración:

Llamemos $T = N_H(L)$ y sea $O = L_0 < L_1 < \dots < L_n = L$ una serie principal de L , consideremos $L_i \cap T = T_i$ ($i = 0, \dots, n$) tenemos,

$$T_{i+1}/T_i \approx (T_{i+1} + L_i)/L_i \trianglelefteq L_{i+1}/L_i$$

luego

$$T_{i+1} + L_i = L_{i+1}$$

o bien

$$T_{i+1} = T_i.$$

Sea H/K factor principal de T con $T_i \leq K < H \leq T_{i+1}$, supongamos que $H/K \notin \mathcal{H}$. Si H/K es no-abeliano, entonces $H/K \approx L_{i+1}/L_i$ luego $L_{i+1}/L_i \notin \mathcal{H}$. Si H/K es abeliano, también lo es L_{i+1}/L_i y tampoco está en $\mathcal{H}$, por ser $\mathcal{H}$ homomorfo.

Luego si $H/K \notin \mathcal{H}$ se tiene que $T \leq C_L(L_{i+1}/L_i)$ y de aquí deducimos

$$[H, T] \leq [T_{i+1}, T] \leq [L_{i+1}, T] \leq L_i$$

así

$$[H, T] \leq L_i \cap T = T_i < K$$

es decir que H/K es factor principal de T central. //

1-9. Corolario

Un Álgebra de Lie L es $\mathcal{H}$ -nilpotente si y sólo si $N_{\mathcal{H}}(L) = L$.

1-10. Proposición

Sea $\mathcal{H}$ un homomorfo no conteniendo a (e) , o bien conteniendo a las álgebras de Lie abelianas, entonces se tiene:

$$N \trianglelefteq L, \quad N\text{-}\mathcal{H}\text{-nilpotente} \Rightarrow N \leq N_{\mathcal{H}}(L).$$

Demostración:

Supongamos que $(e) \notin \mathcal{H}$. Consideremos $H \trianglelefteq L$ minimal $H \notin \mathcal{H}$ y supongamos que $H \leq N$. Sea $R \trianglelefteq N$ minimal, con $R \leq H$, separemos los dos casos siguientes:

1.º H abeliano. Entonces R es abeliano luego no está en $\mathcal{H}$, y como N es $\mathcal{H}$ -nilpotente $R \leq Z(N)$ por lo tanto $l < Z(N) \cap H \leq H$ y por la minimalidad de H tenemos que $H \leq Z(N)$.

2.º H no abeliano. Entonces H es simple y $R = H$ por lo que $H \leq Z(N)$.

Hemos visto que en cualquier caso $N \leq C_L(H)$. //

1-11. Corolario

Si $\mathcal{H}$ es un homomorfo no conteniendo a (e) , o bien conteniendo a las abelianas, la clase $\mathcal{N}_{\mathcal{H}}$ es clase de Fitting cuyo radical en un álgebra de Lie L es $N_{\mathcal{H}}(L)$.

1-12. Observaciones

1.ª — Si $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{H}$ y L es resoluble, $N_{\mathcal{H}}(L) = L$.

2.ª — Si $(e) \notin \mathcal{H}$ y L es resoluble, $N_{\mathcal{H}}(L) = N(L)$.

1-13. Corolario

Sea L un álgebra de Lie arbitraria. Entonces, $R(L) = \bigcap \{ C_L(H/K) \mid H/K \text{ es fact. prin. de } L \text{ no-abeliano} \}$.

Demostración:

Basta tomar $\mathcal{H} = \mathcal{A}$ en 1-11, teniendo en cuenta que $\mathcal{N}_{\mathcal{A}} = \mathcal{F}$. //

 1-14. Corolario. (caract. $F = 0$)

Sea $\mathcal{H}$ un homomorfo no conteniendo a (e) , o bien conteniendo a las abelianas. Entonces, para toda álgebra de Lie L se tiene:

$$N_{\mathcal{H}}(L/\emptyset(L)) = N_{\mathcal{H}}(L)/\emptyset(L).$$

Demostración:

Si $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{H}$ es inmediato. Si $(e) \notin \mathcal{H}$ basta con aplicar 1-4 y 1-10.

 2. $\mathcal{H}$ -resolubilidad y $\mathcal{H}$ -radical

2-1. Definición.

Dado un homomorfo $\mathcal{H}$, diremos que un álgebra de Lie es $\mathcal{H}$ -resoluble si los factores principales de L que no pertenezcan a $\mathcal{H}$ son resolubles.

Denotaremos por $\mathcal{S}_{\mathcal{H}}$ esta clase de álgebras de Lie.

2.2. Observaciones y ejemplos.

- 1.° $\mathcal{S} \subseteq \mathcal{S}_H$ para todo homomorfo $\mathcal{H}$.
- 2.° Si $\mathcal{H}$ es n-cerrado, $\mathcal{H} \subseteq \mathcal{S}_H$.
- 3.° $\mathcal{S}_{\{0\}} = \mathcal{S}_a = \mathcal{S}$.
- 4.° $\mathcal{N}_H \subseteq \mathcal{S}_H$ para todo homomorfo $\mathcal{H}$.

2.3. Proposición.

1.°) $\mathcal{S}_H$ es una formación n-cerrada, extensible y ψ -saturada para todo $\mathcal{H}$. (En particular, $\mathcal{S}_H$ es clase de Fitting).

2.° Si $\mathcal{H}$ es s-cerrado también lo es $\mathcal{S}_H$.

En [14] se define la codimensión ideal de una subálgebra maximal y se dice que una subálgebra maximal M de L es de $\mathcal{H}$ -codimensión ideal en L , si ningún factor principal de L suplementado por M pertenece a $\mathcal{H}$. ($\mathcal{H}$ homomorfo).

Es fácil probar que un álgebra de Lie es resoluble si y sólo si ninguna subálgebra maximal es de $\mathcal{A}$ -codimensión ideal.

Ahora, imponiendo condiciones a una subálgebra maximal, relacionadas con la codimensión ideal, obtenemos el siguiente resultado.

2.4. Teorema.

Si L posee una subálgebra maximal M $\mathcal{H}$ -resoluble, con $\text{codim}_{\text{id}} M \leq 2$ si M es de $\mathcal{H}$ -codimensión ideal en L , entonces L es $\mathcal{H}$ -resoluble.

Demostración:

Sea L contraejemplo minimal y M subálgebra maximal de L cumpliendo las condiciones del teorema.

L no es simple, pues en otro caso $\text{codim}_{\text{id}} M = \dim L$ y como si $L \notin \mathcal{H}$, M es de $\mathcal{H}$ -codimensión ideal en L , se tiene $\dim L \leq 2$ y L es simple luego $\dim L = 1$.

Distingamos los tres casos siguientes:

1.º. Caso. $\text{Core } M \neq 1$. Entonces, existe $N \trianglelefteq L$ minimal con $N \trianglelefteq \text{Core } M$ y tenemos $M/N \trianglelefteq L/N$ maximal, por [14], 3.2 $\text{codim}_{L/N} M/N = \text{codim}_L M$ y además si M/N es de $\mathcal{H}$ -codimensión ideal en L/N se tiene por [14], 3.5 que M es $\mathcal{H}$ -codim. ideal en L . Por la minimalidad de L , L/N es $\mathcal{H}$ -resoluble y como N es $\mathcal{H}$ -resoluble también lo es L (v. 2.3). Esto es una contradicción.

2.º. Caso. $\text{Core } M = 1$ y M no es de $\mathcal{H}$ -codimensión id. en L . Entonces, existe $N \triangleleft L$ minimal con $N \in \mathcal{H}$, además $L = M + N$ y $L/N \approx M/M \cap N$ es $\mathcal{H}$ -resoluble luego L es $\mathcal{H}$ -resoluble, contradicción.

3.º. Caso. $\text{Core } M = 1$ y M de $\mathcal{H}$ -codimensión ideal en L . Entonces, existe $N \triangleleft L$ minimal, $N \not\subseteq M$ luego $L = M + N$ y L/N es $\mathcal{H}$ -resoluble, se tiene además que $\dim N = \text{codim}_{\text{id}} M \leq 2$, luego N es abeliano y L es $\mathcal{H}$ -resoluble. //

2.5. Proposición.

En un álgebra de Lie arbitraria L , la subálgebra $R_H(L) = \bigcap \{C_L(H/K) \mid H/K \text{ es fact. prin. de } L, \text{ con } H/K \notin \mathcal{H} \cup \mathcal{A}\}$ es el mayor ideal de L que es $\mathcal{H}$ -resoluble. (Es el radical en L de la clase $\mathcal{S}_H$).

A $R_H(L)$ le llamaremos $\mathcal{H}$ -radical de L .

Demostración:

1.º) $R_H(L)$ es $\mathcal{H}$ -resoluble. En efecto: Pongamos $T = R_H(L)$ sea $O = L_0 < L_1 < \dots < L_n = L$ una serie principal de L , consideremos $T_i = L_i \cap T$ ($i = 0, \dots, n$), tenemos que

$$T_{i+1} = T_i \quad \text{ó} \quad T_{i+1}/T_i \approx L_{i+1}/L_i.$$

Sea H/K factor principal de T con $T_i \leq K < H \leq T_{i+1}$, entonces. Si H/K no es abeliano y no pertenece a $\mathcal{H}$, $H/K = T_{i+1}/T_i$, luego $T \leq C_L(L_{i+1}/L_i)$, así

$$[T, T_{i+1}] \leq [T, L_{i+1}] \leq L_i \quad \text{y} \quad [T, T_{i+1}] \leq T_i$$

por consiguiente H/K es central en T , contradicción.

2.º) Si $N < L$, N $\mathcal{H}$ -resoluble entonces, $N \leq R_H(L)$. En efecto: Consideremos $H \trianglelefteq L$ minimal, con $H \notin \mathcal{H}$ y H no abeliano. Si $H \leq N$, por ser H no-abeliano, H es ideal minimal de N , esto no puede ocurrir, pues N es $\mathcal{H}$ -resoluble, luego $H \not\leq N$ y $[H, N] = 0$, es decir $N \leq C_L(H)$. //

2-6. Corolario.

Un álgebra de Lie L es $\mathcal{H}$ -resoluble si y sólo si $R_H(L) = L$.

En toda álgebra de Lie L de característica cero, el teorema de Levi asegura que el radical resoluble posee complemento, que es precisamente una envoltura de L respecto de la formación de las álgebras de Lie semi-simples. (Así, toda álgebra de Lie posee envoltura semi-simple).

Aquí encontramos en L un suplemento del $\mathcal{H}$ -radical (con algunas condiciones para $\mathcal{H}$), que será además ideal en L , y envoltura de L respecto de un cierto homomorfo relacionado con $\mathcal{H}$ (si $\mathcal{H}$ es s-cerrado). La intersección de éste ideal con cualquier subálgebra de Levi S de L será un complemento del $\mathcal{H}$ -radical, y además envoltura en S de dicho homomorfo (si $\mathcal{H}$ es s-cerrado).

2-7. Definición.

Dado un homomorfo $\mathcal{H}$ en [12] se define la clase

$$\mathcal{H}^* = \{L \mid L^H = L\}$$

y se comprueba que es un homomorfo extensible, ψ -saturado y que en un álgebra de Lie L existe siempre un único ideal máximo entre los pertenecientes a $\mathcal{H}^*$, y se denota por L_{H^*} .

2-8. Teorema. (F. cuerpo arbitrario)

Toda álgebra de Lie posee una $\mathcal{H}^*$ -envoltura, si $\mathcal{H}$ es s-cerrado.

Demostración

Sea L contraejemplo minimal, $L^H \neq L$.

Distingamos dos casos:

1.º Caso. $L^H \neq 0$. Entonces existe $N \trianglelefteq L$ minimal con $N \trianglelefteq L^H$. Por minimalidad de L , existe E/N $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L/N . Ahora si $E < L$, existe K $\mathcal{H}^*$ -envoltura de E y por [3], 1.8, K es $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L , contradicción.

Luego $L/N \in \mathcal{H}^*$ por lo que $(L/N)^H = L^H/N = L/N$ así $L = L^H$, contradicción.

2.º Caso. $L^H = 0$. L es simple, pues si tiene un ideal minimal M con $M \neq L$ por un razonamiento análogo al caso anterior deducimos que $L/M \in \mathcal{H}^*$. Pero ahora $(L/M)^H = 0 = L/M$.

Ahora como $L \in \mathcal{H}^*$ de [12], 2.4, deducimos que $L \in \mathcal{H}$. Demostremos que en esta situación 0 es $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L . En efecto: Si $U \leq L$ y $U/K \in \mathcal{H}^*$, como $L \in \mathcal{H}$ también $U \in \mathcal{H}$ y $U = K$. //

2.9. Corolario

Si $\text{caract. } F = 0$ y $\mathcal{H}$ es s -cerrado, se tiene:

- 1.° L_{H^*} es precisamente la única $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L .
- 2.° $S \leq L$ y $S \in \mathcal{H}^*$ entonces $S \leq L_{H^*}$.

Demostración

1.° Por contraejemplo minimal, seguimos los pasos del teorema.

En el 1.° Caso, por inducción tenemos que $E/N = (L/N)_{H^*}$ es $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L/N , si $E_{H^*} < L$ entonces E_{H^*} es $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L . Pero E_{H^*} es un subespacio de E invariante por los automorfismos de Lie de E , luego por [11], 3.2, $E_{H^*} \text{ ch } E$ y $E_{H^*} \trianglelefteq L$. Ahora

$$E_{H^*} \leq L_{H^*} \leq L \quad \text{y} \quad L_{H^*}/E_{H^*} \in \mathcal{H}^*$$

luego

$$L_{H^*} = E_{H^*}$$

En el caso 2.° L es simple, $L \in \mathcal{H}$ luego $L_{H^*} = 0$ que es la $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L . //

2.° Sea $S \leq L$ y $S \in \mathcal{H}^*$. Consideremos

$$(L_{H^*} + S)/L_{H^*} \approx S/L_{H^*} \cap S \in \mathcal{H}^*$$

luego $L_{H^*} + S = L_{H^*}$ por ser L_{H^*} $\mathcal{H}^*$ -envoltura, es decir $S \leq L_{H^*}$.

Por fin, como consecuencia del 2.° apartado deducimos que L_{H^*} es la única $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L . //

2.10. Lema (caract. $F = 0$)

Si L es tal que $R_H(L) = 0$ entonces $L \in \mathcal{H}^*$ y $L \approx A_1 \oplus \dots \oplus A_r$, siendo A_i simples no-abelianos y $A_i \notin \mathcal{H}$.

Demostración

Como $R(L) \leq R_H(L) = 0$, L es semi-simple. Sea N ideal minimal de L , si $N \in \mathcal{H}$ entonces N es $\mathcal{H}$ -resoluble luego $N \leq R_H(L) = 0$, contradicción. Por consiguiente $N \notin \mathcal{H}$. //

2.11. Teorema. (caract. $F = 0$)

Sea L un álgebra de Lie y S una subálgebra de Levi de L , se tiene:

- 1.° $L = R_H(L) \dot{+} S_{H^*}$ y $L_{H^*} \cap S \leq S_{H^*}$.
- Además si $\mathcal{H}$ es s -cerrado ó $(e) \notin \mathcal{H}$, $L_{H^*} \cap S = S_{H^*}$.
- 2.° Si $\mathcal{H}$ es s -cerrado, $L = R_H(L) + L_{H^*}$.
- 3.° Si $(e) \notin \mathcal{H}$, $L = R_H(L) + L_{H^*}$ y $R(L) = R_H(L) \cap L_{H^*}$.

Demostración

1.° Como $L/R_H(L)$ es semi-simple, por [5], pág. 91 existe $N \trianglelefteq S$ tal que $L = R_H(L) \dot{+} N$ y además

$$S = (R_H(L) \cap S) \oplus N$$

luego

$$N \approx L/R_H(L) \in \mathcal{H}^*$$

implica $N \leq S_{H^*}$.

Por otra parte, $R_H(L) = R(L) + R_H(L) \cap S$, $R_H(L)/R(L) \approx R_H(L) \cap S \approx S/N$, pero $R_H(L)/R(L)$ no posee ideales en $\mathcal{H}^*$, luego $S_{H^*} \leq N$.

Además como por [5], pág. 92, $L_{H^*} = L_{H^*} \cap S + R(L) \cap L_{H^*}$ deducimos que $L_{H^*} \cap S \leq S_{H^*}$.

Supongamos ahora que $(e) \in \mathcal{H}$. Entonces $R(L) \leq L_{H^*}$ por tanto L/L_{H^*} es semi-simple y por el razonamiento anterior $L = L_{H^*} + M$, con $S = (L_{H^*} \cap S) \oplus M$. Ahora

$$S/L_{H^*} \cap S \approx M \approx L/L_{H^*} \approx R_H(L)/R(L)$$

(el último isomorfismo es cierto por el apartado 3.º que luego demostraremos), esto implica que $S_{H^*} \leq L_{H^*} \cap S$.

Si ahora $(e) \in \mathcal{H}$ y además $\mathcal{H}$ es s-cerrado, aplicando 2-9.2 resulta que $S_{H^*} \leq L_{H^*}$ y $S_{H^*} \leq L_{H^*} \cap S$.

2.º Al ser la clase $\mathcal{S}_H$ extensible se tiene que $R_H(L/R_H(L)) = 0$, luego por 2-10 $L/R_H(L) \in \mathcal{H}^*$ implica que $L/R_H(L) + L_{H^*} \in \mathcal{H}^*$ y por ser L_{H^*} $\mathcal{H}^*$ -envoltura de L deducimos que $L = R_H(L) + L_{H^*}$.

3.º Si $(e) \notin \mathcal{H}$, $\mathcal{S} \subseteq \mathcal{H}^*$ luego $R(L) \leq L_{H^*} \cap R_H(L)$.

Sea $T/R(L)$ complemento de $R_H(L)/R(L)$ en $L/R(L)$ entonces, $T \cap R_H(L) = R(L)$ y $T/R(L) \approx L/R_H(L)$ que pertenece a $\mathcal{H}^*$ por 2-10, y por ser $\mathcal{H}^*$ extensible $T \leq L_{H^*}$.

Por otra parte, $L/T \approx R_H(L)/R(L)$ que no posee ningún ideal en $\mathcal{H}^*$ pues es $\mathcal{H}$ -resoluble, en consecuencia $T = L_{H^*}$. //

2-12. Corolario. (caract. $F = 0$)

Para todo homomorfo $\mathcal{H}$ y toda álgebra de Lie L se tiene que:

$$[L, R_H(L)] = L' \cap R_H(L).$$

Demostración

Por el teorema anterior $L = R_H(L) + S_{H^*}$ entonces $L' = [R_H(L), L] + S_{H^*}$ y como $[R_H(L), L] \leq R_H(L)$ se tiene

$$L' \cap R_H(L) = S_{H^*} \cap R_H(L) + [L, R_H(L)] = [L, R_H(L)]. //$$

NOTA: $R_H(L) = R(L) + L^{H^*}$.

3. Rango y $\mathcal{H}$ -rango

3-1. Definición

1.º Llamamos rango de un álgebra de Lie L resoluble, al número

$$r(L) = \max \{ \dim H/K \mid H/K \text{ fact. prin. de } L \}.$$

2.º Dado un homomorfo $\mathcal{H}$, llamamos $\mathcal{H}$ -rango de un álgebra de Lie L $\mathcal{H}$ -resoluble, al número $r_{\mathcal{H}}(L) = \max \{ \dim H/K \mid H/K \text{ es fact. princ. de } L \text{ y } H/K \notin \mathcal{H} \}$.

Observaciones

1.^a Si L es resoluble, $r(L) = r_H(L)$ para todo $\mathcal{H}$ no conteniendo a (e) y $r(L) \geq r_H(L)$ para todo $\mathcal{H}$ conteniendo a (e) .

2.^a Si $(e) \in \mathcal{H}$, $\mathcal{N}_H = \{L \in \mathcal{S}_H \mid r_H(L) = 0\}$.

3.2. Proposición

Dado un homomorfo $\mathcal{H}$ y un álgebra de Lie L $\mathcal{H}$ -resoluble, se tiene:

- 1.^o $r_H(L/N) \leq r_H(L)$, para todo ideal N de L .
- 2.^o i) $r_H(N) \leq r_H(L)$, para todo ideal N de L .
ii) $r_H(U) \leq r_H(L)$, $\forall U \leq L$, si $\mathcal{H}$ es s -cerrado.
- 3.^o $r_H(L_1 \oplus L_2) = \max \{r_H(L_1), r_H(L_2)\}$ siendo L_1 y L_2 álgebras de Lie $\mathcal{H}$ -resolubles.
- 4.^o $r_H(L/N \cap M) = \max \{r_H(L/N), r_H(L/M)\}$, $N, M \leq L$.

3.3. Observación

Un álgebra de Lie L es supersoluble si y sólo si L es resoluble y $r(L) \leq 1$.

3.4. Definición

Un álgebra de Lie L diremos que es $\mathcal{H}$ -supersoluble si L es $\mathcal{H}$ -resoluble y $r_H(L) \leq 1$. Denotaremos por $\mathcal{M}_H$ esta clase de álgebras de Lie.

3.5. Ejemplos y observaciones

- 1.^o $\mathcal{M}_{\{0\}} = \mathcal{M}$, $\mathcal{M} \subseteq \mathcal{M}_H$ para todo homomorfo $\mathcal{H}$.
- 2.^o Si $(e) \notin \mathcal{H}$, $\mathcal{M}_H \cap \mathcal{S} = \mathcal{M}$.
- 3.^o Se tienen las siguientes relaciones:

$$\begin{array}{ccccc} \mathcal{N}_H & \subseteq & \mathcal{M}_H & \subseteq & \mathcal{S}_H \\ \cup & & \cup & & \cup \\ \mathcal{N} & \subseteq & \mathcal{M} & \subseteq & \mathcal{S} \end{array}$$

- 4.^o La clase $\mathcal{M}_H$ es formación n -cerrada, $\forall \mathcal{H}$.

Huppert demuestra que el grupo derivado de un grupo supersoluble es nilpotente ([6], pág. 415), y que el derivado de un grupo p -supersoluble es p -nilpotente ([7], pág. 716).

En álgebras de Lie se sabe que el álgebra derivada de un álgebra supersoluble es nilpotente (cuerpo arbitrario), si $\text{car. } F = 0$ la derivada de una resoluble también es nilpotente.

Ahora veremos que el álgebra derivada de un álgebra de Lie $\mathcal{H}$ -supersoluble es $\mathcal{H}$ -nilpotente.

3.6. Proposición

Si L es un álgebra de Lie $\mathcal{H}$ -supersoluble, entonces:

- 1.^o $L' \leq N_H(L)$ y por consiguiente
- 2.^o L' es $\mathcal{H}$ -nilpotente.

Demostración

Sea H/K un factor principal de L , con $H/K \notin \mathcal{H}$. Como L es $\mathcal{H}$ -supersoluble, $\dim H/K = 1$.

Por otra parte se sabe que $L/C_L(H/K) \leq \text{gl}(H/K)$, luego $L/C_L(H/K)$ es abeliana y $L' \leq C_L(H/K)$. Por tanto $L' \leq N_H(L)$ y además por 1.8 L' es $\mathcal{H}$ -nilpotente. //

Huppert en [6] estudia los grupos que tienen rango mayor que uno, por ejemplo obtiene que si $r(G) = p > 2$, entonces $G^{(3)} \leq F(G)$, $G/F(G)$ es supersoluble y $G' \leq F(G)$ o $p \mid |G|$ (Satz 18 de [6]).

Nosotros obtenemos el siguiente resultado sobre álgebras de Lie de $\mathcal{H}$ -rango menor ó igual que dos.

3-7. Proposición

Sea L $\mathcal{H}$ -resoluble y $r_H(L) \leq 2$, entonces:

- 1.° $L/N_H(L)$ es $\mathcal{H}$ -supersoluble.
- 2.° Si $\text{caract. } F = 2$, se tiene $L''' \leq N_H(L)$.
- 3.° Si $\text{carat. } F \neq 2$ y $\mathcal{H}$ no contiene al álgebra de Lie simple "split" tri-dimensional, $L''' \leq N_H(L)$.

Demostración:

Consideremos H/K factor principal de L con $H/K \notin \mathcal{H}$, entonces $\dim H/K \leq 2$.

1.° Sabemos que $L/C_L(H/K) \leq \text{gl}(H/K)$. Si $\dim H/K = 1$ claramente $L/C_L(H/K)$ es abeliana. Supongamos pues que $\dim H/K = 2$ y distingamos los dos casos siguientes:

1.º Caso. $L/C_L(H/K) \leq \text{gl}(H/K)$.

Si $\text{caract. } F \neq 2$ se comprueba que $(\text{gl}(H/K))'$ es el álgebra de Lie simple "split" tri-dimensional, luego

$(L' + C_L(H/K))/C_L(H/K)$ es un factor principal de L y por tanto pertenece a $\mathcal{H}$, pues L es $\mathcal{H}$ -resoluble, y como $\dim L/(L' + C_L(H/K)) = 1$ obtenemos que

$$L/C_L(H/K) \text{ es } \mathcal{H}\text{-supersoluble.}$$

Si $\text{carat. } F = 2$ se ve que $\text{gl}(H/K)$ es supersoluble, por consiguiente también lo es $L/C_L(H/K)$.

2.º Caso. $\dim L/C_L(H/K) < 4$.

Si $L/C_L(H/K)$ es simple no-abeliano, entonces pertenece a $\mathcal{H}$ y evidentemente $L/C_L(H/K)$ es $\mathcal{H}$ -supersoluble.

En otro caso,

$$L/C_L(H/K) \neq (L/C_L(H/K))'$$

y como

$$\dim L/C_L(H/K) \leq 3$$

tenemos que

$$L/C_L(H/K) \in \mathcal{A} \subseteq \mathcal{A}_H.$$

En los dos casos anteriores, al ser la clase $\mathcal{A}_H$ formación, se sigue que

$$L/N_H(L) \in \mathcal{A}_H. //$$

2.º Si $\text{caract. } F \neq 2$ y $\mathcal{H}$ no contiene al álgebra de Lie simple «split» tri-dimensional entonces, necesariamente $\dim L/C_L(H/K) < 4$ y no es simple, a no ser que sea abeliana, pues la única subálgebra de $\text{gl}(H/K)$ simple de dimensión tres es $(\text{gl}(H/K))'$. En estas condiciones la derivada tercera es nula, es decir $L''' \leq C_L(H/K)$.

Si $\text{caract. } F=2$ hemos notado que $gl(H/K)$ es supersoluble pero además $(gl(H/K))'''=0$ y por tanto

$$L''' \leq C_L(H/K). //$$

3-8. Corolario

Si L es resoluble y $r(L) \leq 2$, entonces:

- 1.° $L/N(L)$ es supersoluble.
- 2.° $L''' \leq N(L)$, (para cualquier cuerpo F).

Demostración

Tomando $\mathcal{H} = \{0\}$, en el teorema 3-7. //

Terminamos dando dos criterios de supersolubilidad en álgebras de Lie, paralelos a los demostrados por Huppert y Beidleman-Spencer en grupos. El primero de ellos lo demostraremos apoyándonos en la proposición 1-5 sobre álgebras de Lie con un ideal inmerso supersoluble.

3-9. Proposición

Sea L resoluble, si existe una serie

$$\emptyset(L) = N_0 \triangleleft N_1 \triangleleft \dots \triangleleft N_m = N(L)$$

con

$$N_i \triangleleft L \quad \text{y} \quad \dim N_{i+1}/N_i = 1$$

entonces L es supersoluble.

Demostración

Primero tengamos en cuenta que como L es resoluble, $\emptyset(L)$ es ideal en L ([3], 3.3). Y el teorema de Barnes asegura que $N(L/\emptyset(L)) = N(L)/\emptyset(L)$, (v. [10], 4).

Ahora fijándonos en $L/\emptyset(L) = \bar{L}$ observamos que su nilradical $N(\bar{L})$ verifica las hipótesis de 1-5, luego

$$\bar{L}/C_{\bar{L}}(N(\bar{L})) \text{ es supersoluble.}$$

Por otra parte como L es resoluble, $C_{\bar{L}}(N(\bar{L})) = N(\bar{L})$ ([10], 4-1). Por tanto $\bar{L}/N(\bar{L})$ es supersoluble.

Consideremos la siguiente serie, en $\bar{L}$

$$(0) = N_0/\emptyset(L) \triangleleft N_1/\emptyset(L) \triangleleft \dots \triangleleft N_m/\emptyset(L) = N(\bar{L})$$

que verifica,

$$N_i/\emptyset(L) \triangleleft L/\emptyset(L) \quad \forall i$$

y los factores son de dimensión uno. De aquí deducimos que $\bar{L} = L/\emptyset(L)$ es supersoluble, por serlo $\bar{L}/N(\bar{L})$. Y por fin como la clase $\mathcal{O}_L$ es saturada ([1], 6) tenemos que L es supersoluble. //

3-10. Proposición

Si L contiene una subálgebra maximal M supersoluble de codimensión ideal uno, y el nil radical $N(L)$ no está contenido en M , entonces L es supersoluble.

Demostración

Por contraejemplo minimal. Aplicando el teorema 2.4 al homomorfo $\mathcal{H} = \{0\}$ tenemos que L es resoluble.

Supongamos que $\mathcal{O}(L) \neq 0$. Entonces $M/\mathcal{O}(L)$ es subálgebra maximal supersoluble de $L/\mathcal{O}(L)$ y por [14], 3.2

$$\text{codim}_{L/\mathcal{O}(L)} \text{id. } M/\mathcal{O}(L) = \text{codim}_L \text{id. } M = 1.$$

Además por el teorema de Barnes $N(L/\mathcal{O}(L)) = N(L)/\mathcal{O}(L) \not\leq M/\mathcal{O}(L)$. Por inducción $L/\mathcal{O}(L)$ es supersoluble, luego L también lo es, contradicción.

Por consiguiente, $\mathcal{O}(L) = 0$. Y por [10], 3, $N(L) = \text{Asoc}(L)$, luego existe $N \triangleleft L$ minimal con $L = M + N$, así $L/N \in \mathcal{OL}$ y al ser $\dim N = \text{codim}_L \text{id. } M = 1$, L es supersoluble. //

BIBLIOGRAFIA

1. BARNES, D. W.: Math. Z. 101, 343-349 (1967).
3. BARNES, D. W.: Math. Z. 133, 277-283 (1973).
3. BARNES, D. W., GASTINEAU-HILL, H. M.: Math. Z. 106, 343-354 (1968).
4. BARNES, D. W., NEWELL, M. L.: Math. Z. 115, 179-187 (1970).
5. BOURBAKI: Groupes et Algèbres de Lie. Chap. I, Algèbres de Lie. Hermann, París (1960).
6. HUPPERT, B.: Math. Z. 60, 409-434 (1954).
7. HUPPERT, B.: Endliche Gruppen, I. Springer-Verlag, Berlín (1967).
8. JACOBSON, N.: Lie Algebras. Interscience (1962).
9. MARSHALL, E. I.: J. London Math. Soc. 42, 416-422 (1967).
10. STITZINGER, E. L.: J. London Math. Soc. (2), 2, 429-438 (1970).
11. TOWERS, D. A.: Proc. London Math. Soc. (3) 27, 440-462 (1973).
12. VAREA, V. R.: Publ. Dep. Algebra y Fundamentos. U. Zaragoza (1974).
13. VAREA, V. R.: Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza (2.), XXX, núms. 3-4, 129-136 (1975).
14. VAREA, V. R.: Rev. Acad. de Ciencias de Madrid. (En prensa).
15. WINTER, D.: Abstract Lie Algebras. The MIT Press. (1972).

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE ALGUNOS BIS-COMPLEJOS DE Ni (II) CON 1,2 PROPILENODIAMINA Y ANIONES DE ACIDOS FUERTES*

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN y R. FLORÍA SUÁREZ

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

Abstract

The reflectance spectra in the 8000-30000 cm^{-1} range of several complexes of formula $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{L}_2$ in which pn means 1,2 propylenediamine and L_2 two anionic, neutral or mixed ligands consuming two coordination positions have been recorded. From the number and frequencies of the absorption bands found insights into spatial form of the coordination core present in every compound have been obtained. IR spectra corroborate the structural findings.

Introducción

En un trabajo anterior (1) se han descrito la preparación y propiedades espectroscópicas de los bis complejos de níquel que forman la 1,2 propilenodiamina y algunos aniones derivados de la serie del acetato. Una de las conclusiones más interesantes de dicho trabajo fue que, con ninguno de los aniones empleados se obtuvo nunca un complejo tetracoordinado y planocuadrado. Tal comportamiento, diametralmente opuesto al de la mesoestilbenodiamina (2), pudiera deberse, sin embargo, al hecho de que todos los aniones utilizados en aquellos complejos eran bases bastante blandas por lo que se podría suponer, en principio, que bases más duras pudieran dar lugar a los complejos diamagnéticos buscados. En este sentido, es conocido (3) que el complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2$, obtenido por deshidratación a 60-70°C del compuesto $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, es de color amarillo y presenta una susceptibilidad paramagnética muy baja, indicando que se encuentra en gran medida en su forma planocuadrada y diamagnética.

De todo ello parece deducirse que, en principio, puede existir la posibilidad de obtener complejos del catión planocuadrado $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$ empleando aniones de ácidos más fuertes, tales como los halogenuros o los iones NO_3^- y SO_4^{2-} .

Así pues, con el fin de comprobar la validez de esta suposición, en lo que sigue se describirá la preparación de varios complejos de níquel con estos aniones así como los datos estructurales que se pueden deducir de su estudio físico-químico.

Además de lo anterior, G. Narain (4) describe la preparación de un complejo de bis 1,2 propilenodiamina y el ión CrO_4^{2-} que, en disolución acuosa, produce únicamente el catión diamagnético $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$. Este resultado merece una revisión por lo que también hemos preparado el $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$.

Junto al ClO_4^- , los aniones NO_3^- y SO_4^{2-} se eligieron como posibles favorecedores de la

* Es una parte de la Tesis Doctoral de R. Floría.

existencia del catión $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$ a la vista de los resultados de Lifschitz, Bos y Dijkema (5) referentes a complejos de Ni^{2+} con feniletilenodiamina y aniones NO_3^- .

Preparación y caracterización de los complejos

1. Reactivos utilizados

La 1,2 propilenodiamina fue un producto de la casa FLUKA calidad «purissimum» que se utilizó sin mayor purificación.

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

Los halogenuros de hidrógeno utilizados lo fueron en forma de disoluciones acuosas comerciales calidad R. A. Lo mismo sucedió en el caso de los ácidos ClO_4H , NO_3H y SO_4H_2 .

2. Obtención de los complejos

2.1. Complejos con halogenuros

En todos los casos la metodología inicial fue igual: Mezclar cantidades estequiométricas de carbonato de níquel y disoluciones acuosas de los ácidos correspondientes, calentando suavemente a unos $50-60^\circ\text{C}$ con el fin de eliminar todo el CO_2 producido. Se obtuvieron así disoluciones acuosas de concentración conocida de las correspondientes sales de níquel de los halógenos, del fluor al iodo, sobre las que se adicionó con agitación constante y continua la cantidad necesaria de 1,2 propilenodiamina para que se formase el bis complejo correspondiente. A partir de este punto, el procedimiento de obtención del producto final pudo variar en cada caso por lo que, en lo que sigue, se describirá la metodología seguida en cada halogenuro en particular.

2.1.1. Fluoruro de bis 1,2 propilenodiamina níquel

En el caso de este halogenuro se obtuvieron hasta cuatro complejos distintos en función del contenido en agua de la molécula. Estos complejos son los que aparecen en la Tabla 1 en la que se dan además los resultados de los análisis de C, N y H, llevados a cabo en un analizador elemental Perkin-Elmer, modelo 240.

TABLA 1
Tantos por ciento en C, N y H de los fluoruros complejos preparados

Complejo	Hallados			Teóricos		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24.51	18.81	8.90	24.10	18.73	8.76
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.73	19.98	9.21	25.64	19.94	8.61
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22.96	17.73	8.63	22.73	17.67	8.90
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.45	20.97	8.89	27.40	21.30	8.43

El trihidrato fue el compuesto que se obtuvo por evaporación a sequedad a $40-50^\circ\text{C}$ de la disolución azul procedente de la adición de 1,2 propilenodiamina a la disolución acuosa verde de fluoruro de níquel. El sólido azul violáceo, débilmente higroscópico, así preparado dio el análisis que se recoge en la Tabla 1.

Al realizar el espectro infrarrojo de este compuesto se observó que no estaba bien formado desde el punto de vista cristalino, por lo que se repitió la síntesis en condiciones análogas a las descritas, obteniendo como producto final el dihidrato igualmente reseñado en la Tabla 1. Este hecho nos llevó a la conclusión de que, ni el dihidrato ni el trihidrato eran la forma estable en presencia de agua, por lo que dejamos cristalizar por sí misma la disolución acuosa de esta última sal, obteniendo así el tetrahidrato también reseñado en la Tabla 1. Es interesante decir que esta forma tetrahidratada es la que aparece si se dejan los hidratos inferiores durante diez días a la atmósfera y a temperatura ambiente por lo que, sin duda se puede decir, que es la forma termodinámicamente estable a dicha temperatura.

Finalmente, la forma monohidratada del compuesto se obtuvo por calentamiento a 100°C, durante 10 horas, en una estufa de vacío. Resultó así un sólido higroscópico, de color azul violáceo, cuyo análisis es el que aparece en la Tabla 1. Esta deshidratación es reversible al compuesto tetrahidratado.

La presencia o no de agua en los cuatro hidratos preparados se comprobó por espectrometría infrarroja.

No fue posible obtener un compuesto anhidro por métodos suaves, como lavado con acetona, reflujo con benceno, etc., por lo que, no siendo interesante forzar esta situación se abandonó el intento.

Ninguno de estos cuatro compuestos hidratados se disuelve en cloroformo, nitrometano, acetonitrilo o nitrobenceno por lo que no nos ha sido posible determinar su conductividad eléctrica ni obtener espectros en disolución en disolventes «orgánicos».

2.1.2. Cloruro de bis 1,2 propilenodiamina níquel

La síntesis llevada a cabo en la forma general a partir de disoluciones acuosas de concentración conocida en cloruro de níquel y 1,2 propilenodiamina, se dejó evaporar lentamente a sequedad a temperatura ambiente. Se obtuvo así un compuesto estable al aire, de color azul violáceo, cuyos análisis de C, N y H corresponden a la fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ver Tabla 2).

El tetrahidrato, sometido a desecación a vacío a 100°C durante 10 horas, condujo a un compuesto anhidro, cuya fórmula y análisis se dan en la Tabla 2. Este compuesto, de color azul turquesa, es muy higroscópico por lo que siempre se manejó bajo atmósfera de nitrógeno.

El complejo anhidro, dejado al aire durante una semana, absorbe agua y conduce a compuesto de color azul pálido cuyos análisis concuerdan con la fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tabla 2). Se comprobó así la reversibilidad del proceso de deshidratación aunque el producto final no fue el de partida.

TABLA 2

Por cientos en C, N y H de los cloruros de 1,2 propilenodiamina preparados

Compuesto	Hallados			Teóricos		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.21	15.73	7.79	20.59	16.01	8.06
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23.15	18.12	7.50	22.96	17.85	7.70
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2$	25.90	20.32	7.88	25.93	20.16	7.25

Patel y Bhattacharya en (6) describen el complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Todos los compuestos son insolubles en los disolventes orgánicos comúnmente utilizados para llevar a cabo medidas conductimétricas pero se disuelven bien en agua.

2.1.3. Bromuro de bis 1,2 propilenodiamina níquel

La disolución de color azul violáceo procedente de la neutralización del NiCO_3 , con HBr , a la que se había añadido 1,2 propilenodiamina en la cantidad necesaria para formar el complejo, se dejó cristalizar una vez adecuadamente concentrada. Aparecieron grandes cristales de color azul que se filtraron, lavaron con acetona, se dejaron secar al aire y se analizaron de sus contenidos en C, N y H. El producto así obtenido respondió a la fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Tabla 3).

El tetrahidrato, estable al aire, se calentó en estufa de vacío a 100°C durante una semana. Se obtuvo así un sólido verde azulado, higroscópico, cuyo análisis correspondió a la fórmula: $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Br}_2$. La ausencia de agua en el compuesto anhidro se comprobó por espectrometría infrarroja.

Dejado la aire durante una semana, el compuesto anhidro se transforma de nuevo en el tetrahidrato lo que revela que es la forma estable a temperatura ambiente del bromuro de bis 1,2 propilenodiamina níquel.

Ninguno de los bromuros obtenidos es soluble en cloroformo, nitrometano, etc., y los dos son muy solubles en agua.

TABLA 3

Por cientos en C, N y H de los bromuros preparados de 1,2 propilenodiamina níquel

Compuesto	Hallados			Teóricos		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16.56	12.69	6.39	16.42	12.76	6.43
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Br}_2$	19.63	15.29	6.31*	19.65	15.27	5.49

* El valor, muy elevado sobre el teórico del por ciento en hidrógeno se debe, sin duda, a la higroscopicidad del compuesto.

2.4. Ioduro de bis 1,2 propilenodiamina níquel

La disolución de ioduro de níquel, obtenida por reacción del IH acuoso sobre NiCO_3 , tiene un color verde indefinido. Esta disolución se oscurece mucho al añadir la 1,2 propilenodiamina y, de ella, la cabo de cierto tiempo, precipitan, si el líquido se mantiene en agitación constante, unos finos cristales de color marrón rijizo. El líquido sobrenadante, de color azul violáceo, una vez separado de los cristales por filtración, se evaporó a $40-50^\circ\text{C}$ hasta sequedad. El sólido así obtenido, de color marrón rojizo, aunque de aspecto menos cristalino que las agujas inicialmente aparecidas, pierde lentamente el color si se le deja expuesto al aire a temperatura ambiente, transformándose en un sólido verde azulado.

A la vista de este comportamiento parece ser que hay dos productos: uno, posiblemente poco hidratado, formado por cristales marrones-rojizos y, otro, seguramente hidratado, formado por los sólidos verde azulados.

Con el fin de obtener los dos productos en sus estados extremos, se desecó durante un mes y a 50°C una parte del producto original procedente de la evaporación de la disolución madre mientras que la otra parte se dejaba al aire durante el mismo tiempo a temperatura ambiente.

Los productos así preparados, que llamaremos I y II respectivamente, responden por sus análisis de C, N y H a productos anhidro y tetrahidratado (Tabla 4).

El sólido II es estable al aire mientras que el I es higroscópico y, tras dos semanas

de exposición al aire da un compuesto verde, cuyo análisis de C, N y H corresponde a un complejo de fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tabla 4).

Por otra parte, los finos cristales rojizos que aparecen espontáneamente de la disolución original, calentados a 40-50°C no cambian de aspecto y presentan un análisis de C, N y H que se corresponde bien con los tantos por ciento teóricos de la molécula $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Denominamos a esta variedad «ioduro III».

TABLA 4

Resultados de los análisis de C, N y H de los ioduros preparados de 1,2 propilenodiamina níquel.

Compuestos	Hallados			Teóricos		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ioduro II)	13.75	10.59	4.50	13.52	10.51	5.29
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ioduro III).	13.69	10.36	3.70	13.52	10.51	5.29
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.64	11.38	4.37	14.50	11.27	4.86
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2$ (ioduro I)	15.44	12.05	4.42	15.64	12.16	4.34

La circunstancia de que por hidratación al aire del «ioduro I» se obtuvo siempre el ioduro dihidratado y, nunca, el «ioduro III», nos llevó a considerar inicialmente que, este último, era posiblemente sólo una especie fortuitamente aparecida en la síntesis llevada a cabo. Sin embargo se repitió varias veces la síntesis citada y siempre se obtuvo el mismo producto, respondiendo al mismo análisis. Así pues, el «ioduro III» parece ser un compuesto definido que, seguramente, precipita por razones de solubilidad, producto que, por lo demás, es perfectamente estable al aire.

Con el fin de ver las posibilidades de conversión del «ioduro II» en «ioduro I» se sometieron a secado a vacío en presencia de P_2O_5 y a dos temperaturas distintas (ambiente y 50°C), muestras del compuesto tetrahidratado de color azul verdoso. Con distinta velocidad, dependiendo de la temperatura, se obtuvo siempre el producto anhidro, muy higroscópico, que por exposición al aire volvía rápidamente a la variedad azul original. El cambio «ioduro II» a «ioduro I» y viceversa es, pues, muy fácil.

Ninguno de los ioduros preparados es soluble en disolventes orgánicos de los empleados en determinar conductividades pero, salvo el «ioduro III», todos los demás son fácilmente solubles en agua.

Es interesante indicar que en (7) se describe un método general de obtención de bromuro y ioduro complejos de Ni(II) con diaminas cuya única diferencia con el aquí utilizado está en el empleo de alcohol absoluto como medio de reacción del NiCO_3 y HBr o HI concentrados.

2.2. Complejos con los aniones oxigenados

A pesar de que los complejos de 1,2 propilenodiamina níquel con los aniones ClO_4^- , NO_3^- y SO_4^{2-} se obtuvieron por el mismo camino, reacción de CO_3Ni con la cantidad precisa de los ácidos HClO_4 , HNO_3 y H_2SO_4 , a fin de obtener disoluciones acuosas de concentración conocida en las sales de níquel correspondientes y posterior adición de la propilenodiamina, lo cierto es que las vicisitudes posteriores de los complejos obtenidos presentaron a veces diferencias apreciables que conviene describir. Por ello, vamos a reseñar independientemente cada uno de ellos.

2.2.1. *Nitrato de bis 1,2 propilenodiamina níquel*

A la disolución de nitrato de níquel preparada según lo indicado se añadió la amina en forma líquida pura. Con ello, la disolución de color verde se volvió azul violácea intensa. Esta disolución acuosa del complejo se evaporó a sequedad a 40-50°C obteniendo un sólido violáceo que lavado con acetona y dejado secar al aire demostró ser estable. El análisis de C, N y H llevado a cabo sobre él, correspondió a un compuesto de fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tabla 5). Este producto es insoluble en cloroformo, tetracloruro de carbono... etc.

El nitrato anterior se desecó a vacío a 100°C en una estufa durante 10 horas. Se obtuvo así un sólido rosáceo inestable al aire a temperatura ordinaria. Su análisis elemental (C, N y H) reveló que su fórmula era $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{NO}_3)_2$ (Tabla 5). Tampoco se disuelve en disolventes orgánicos.

El complejo anhidro así preparado vuelve de nuevo a su estado original dihidratado tras dejarlo tres días a la atmósfera del laboratorio revelando que el proceso de hidratación es reversible.

2.2.2. *Sulfato de bis 1,2 propilenodiamina níquel*

La evaporación a 40-50°C, de la disolución acuosa de color azul violáceo que contenía sulfato de níquel y 1,2 propilenodiamina en las cantidades necesarias para formar el complejo «bis», suministró un sólido de color azul algo más pálido que el del nitrato descrito antes. Se filtró y lavó con acetona, y una vez seco al aire a temperatura ambiente, proporcionó unos resultados de análisis de C, N y H (Tabla 5) que correspondían al complejo dihidratado.

El sulfato anterior, secado a vacío a 100°C durante 10 horas, produjo un compuesto del mismo color y aspecto que el producto de partida y cuyo análisis correspondió a la fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabla 5).

La deshidratación así obtenida no fue tan drástica como la conseguida en el caso del nitrato a pesar de ser comparables las condiciones de trabajo en los dos casos.

Como es habitual, a los dos sulfatos se les hicieron los espectros IR y V—UV en estado sólido. De los resultados de estas medidas dedujimos la poca utilidad que tendría el deshidratar totalmente el complejo. Por ello, no lo llevamos a cabo.

La deshidratación parcial conseguida es reversible sin más que dejar el complejo al aire a temperatura ambiente.

Ambos sulfatos son insolubles en ClCH_3 , Cl_4C ... etc., por lo que no se pudieron hacer determinaciones de conductividad eléctrica.

2.2.3. *Perclorato de bis 1,2 propilenodiamina níquel*

La disolución acuosa, conteniendo perclorato de níquel y 1,2 propilenodiamina, de color azul violáceo, se evaporó a sequedad a 40-50°C conduciéndonos a un sólido de color amarillo anaranjado que, tras varias horas de exposición al aire a temperatura ambiente acaba por tomar el color de cualquier de los complejos hasta ahora estudiados es decir, azul violáceo.

Lifschitz y Dijkema (3) obtienen por cristalización a temperatura ambiente de la disolución acuosa del complejo, cristales azul violáceos cuyo análisis de níquel y agua les da una fórmula correspondiente a $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por secado a 60-70°C el complejo pierde, según los autores, las tres moléculas de agua, dando un sólido amarillo.

Nuestros resultados están de acuerdo con estos hechos.

El sólido naranja que recogimos de la estufa proporcionó un análisis elemental de C, N y H correspondiente a la fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2$, mientras, que el azul violáceo obtenido tras 24 horas de exposición al aire del sólido naranja dio un análisis correspondiente al trihidrato descrito por Lifschitz y Dijkema (3) (Tabla 5).

Es interesante decir que basta poner al trihidrato en presencia de P_2O_5 a temperatura ambiente para que pierda las moléculas de agua. Ello revela la facilidad con que se produce el proceso de deshidratación.

2.2.4. Cromato de bis 1,2 propilenodiamina níquel

Para sintetizarlo empleamos el método descrito por Narain (4). Siguiendo sus indicaciones no observamos cambio aparente en el cromato de níquel a lo largo del tratamiento con la diamina. Se obtuvo un precipitado que lavamos varias veces en acetona para eliminar el exceso de amina, y, a continuación, lo secamos a vacío en presencia de P_2O_5 . Siguiendo a Narain (4) lavamos el producto con agua en la que es soluble. La disolución amarilla resultante la dejamos evaporar hasta pequeño volumen a temperatura ambiente y, en estas condiciones, le añadimos acetona con lo que se formó un precipitado de color pardo rojizo que, una vez filtrado, seco y analizado resultó ser $Ni(pn)_2CrO_4$ (Tabla 5).

Narain (4) disolvía el complejo en agua y precipitaba después el ión CrO_4^{2-} por adición de Ba^{2+} . Con ello, le quedaba una disolución del ión $Ni(pn)_2^{2+}$, tetracoordinado y plano-cuadrado, que reconocía por la existencia de una transición d-d en $397 m\mu$ ($25190 cm^{-1}$). Nosotros no hemos conseguido nunca obtener tal cosa.

El cromato anhidro así preparado no se disuelve en ninguno de los disolventes orgánicos utilizados para determinar conductividades eléctricas.

Los análisis elementales de carbono, nitrógeno e hidrógeno de los complejos últimamente descritos se llevaron también a cabo en el analizador elemental modelo 240 de Perkin Elmer antes indicado. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 5.

TABLA 5

Por cientos en C, N y H de los complejos preparados con ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y CrO_4^{2-}

	Hallados			Teóricos		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
$Ni(pn)_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	19.72	22.89	6.37	19.64	22.90	6.59
$Ni(pn)_2(NO_3)_2$	21.58	24.98	6.21	21.77	25.39	6.09
$Ni(pn)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	20.57	16.31	6.96	21.25	16.52	7.13
$Ni(pn)_2SO_4 \cdot H_2O$	22.64	17.71	6.60	22.45	17.45	6.90
$Ni(pn)_2(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	15.48	12.11	4.55	15.67	15.67	5.69
$Ni(pn)_2(ClO_4)_2$	17.25	13.42	4.92	17.76	13.80	4.96
$Ni(pn)_2CrO_4$	22.74	17.49	6.24	22.31	17.35	6.24

Medidas fisicoquímicas

1. Espectrofotometría infrarroja

Se llevaron a cabo los espectros IR de todos los complejos analizados utilizando un espectrofotómetro Beckman IR modelo 20 A y la técnica del nujol. Sólo se barrió en la mayor parte de los casos la zona del NaCl.

El objetivo de los espectros fue múltiple, pues se pretendía examinar: la presencia o no de agua en el complejo, las bandas debidas al grupo NH_2 , así como la zona de $1000 cm^{-1}$ en la que aparecen vibraciones generales del complejo como conjunto.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6 para los halógenuros y en la 7 para los correspondientes a los ácidos oxigenados.

TABLA 6

Espectros IR de los halogenuros complejos de 1,2 propilenodiamina níquel. Frecuencias en cm⁻¹

Complejo	$\nu(\text{OH})$ libre	$\nu(\text{OH})$ ligada	$\nu_1(\text{NH})$	$\nu_2(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	Vibraciones de anillo			
Ni (pn) ₂ F ₂ · 4H ₂ O*		No se resuelve en bandas			1600 (m)	—	1040 (f)	1010 (f)	—
Ni (pn) ₂ F ₂ · H ₂ O	3420 (m)	—	3260 (f)	3135 (f)	1580 (m)	Absorción muy ancha			
Ni (pn) ₂ F ₂ · H ₂ O*		No se resuelve en bandas			1595 (m)	1070 (m)	1040 (f)	1015 (f)	—
Ni (pn) ₂ Cl ₂	—	—	3230 (f)	3120 (m)	1580 (m)	1070 (m)	1035 (f)	1015 (f)	985 (f)
Ni (pn) ₂ Br ₂ · 4H ₂ O	3400 (m)	3280 (f)	3250 (m)	3140 (m)	1595 (m)	1070 (m)	1040 (f)	1015 (f)	—
Ni (pn) ₂ Br ₂	—	—	3230 (m)	3130 (m)	1585 (m)	1085 (d)	1035 (m)	1015 (m)	980 (f)
Ni (pn) ₂ I ₂ · 4H ₂ O (ioduro II)		No se resuelve en bandas			1560 (m)	1070 (m)	1040 (m)	1015 (m)	—
Ni (pn) ₂ I ₂ · 4H ₂ O (ioduro III)	—	—	3240 (m)	3120 (m)	1560 (m)	1070 (m)	1040 (m)	1015 (m)	—
Ni (pn) ₂ I ₂		No se resuelve en bandas			1565 (m)	1065 (m)	1035 (m)	1010 (m)	—

* Los espectros de los compuestos tri- y dihidratados preparados cuyas bandas no aparecen en esta tabla presentan formas absolutamente análogas a los de los correspondientes tetrahidratados del mismo anión. Por este motivo no se reseñaron aquí.

TABLA 7

Espectros infrarrojos de los complejos preparados

Región de 4000 a 1200 cm^{-1}

Complejo	$\nu_{\text{(OH)}}$	$\nu_{1\text{(NH)}}$	$\nu_{2\text{(NH)}}$	$\delta_{\text{(OH)}}$	$\delta_{\text{(NH)}}$
Ni (pn) ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3400 (m)	—*	—*	1634 (m)	1592 (m)
Ni (pn) ₂ (NO ₃) ₂	—	3300 (m)	3175 (d)	—	1608 (m)
Ni (pn) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	(3400)	3268 (m)	3155 (m)	—**	1603 (m)
Ni (pn) ₂ SO ₄ · H ₂ O	3322 (f)	(3279)	3165 (m)	—**	1597 (m)
Ni (pn) ₂ (ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O	3492 (f) — 3367 (m)	3300 (m)	(3195)	1631 (m)	1590 (m)
Ni (pn) ₂ (ClO ₄) ₂	—	3268 (m)	3185 (m)	—	1590 (m)
Ni (pn) ₂ CrO ₄	—	3236 (m)	3115 (m)	—	1592 (m)

* Englobada en la anterior, tensión del OH del agua, aparece como un hombro muy poco diferenciado.

** Englobada en la posterior.

Región de 1200 - 650 cm^{-1}

Complejo	Vibraciones de grupo	Vibraciones del anión
Ni (pn) ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	1048 (f), 1014 (f)	1375 (f), 1320 (m), 820 (m), 706 (d)
Ni (pn) ₂ (NO ₃) ₂	1079 (m), 1037 (f), 1006 (f)	1420 (f), 1311 (f), 819 (d), 686 (d)
Ni (pn) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	— — —	Muy ancha 1087 (f), 970 (d)
Ni (pn) ₂ SO ₄ · H ₂ O	— — —	Muy ancha 1072 (f), 993 (d), 966 (d)
Ni (pn) ₂ (ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O	(1028)	Muy ancha 1074 (f), 932 (d)
Ni (pn) ₂ (ClO ₄) ₂	1028 (m), 987 (d)	Muy ancha 1078 (f), 929 (d)
Ni (pn) ₂ CrO ₄	1031 (m)	855 (f), 858 (f), 822 (m)

2. Espectros visibles y ultravioletas

Se llevaron a cabo de dos formas: Sobre los compuestos sólidos con la técnica de la reflectancia difusa y sobre disoluciones acuosas de los complejos (casi único disolvente donde se disuelven). En todos los casos se empleó un Beckman modelo DU provisto, cuando fue necesario, de un cabezal de opacos. En los espectros por reflectancia difusa se utilizó MgCO₃ como patrón de reflexión y en los espectros en disolución, células de 1 cm. de espesor y tres disoluciones, de 30000, 12000 y 6000 γ por c.c., respectivamente, con el fin de poder calcular los coeficientes de extinción de las bandas que aparecen. En los casos de los complejos higroscópicos se colocaron éstos dentro de una célula de cuarzo de 2 mm. de espesor, célula que se cargó y tapó fuera del contacto del aire.

2.1. Espectros por reflectancia difusa

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 8 para los halogenuros y en la 9 para los restantes complejos.

Con el fin de que puedan observarse las diferencias entre los diversos espectros recogidos, en el caso de los halogenuros, en la Fig. 1 se presentan los correspondientes a Ni (pn)₂Br₂ · 4H₂O y Ni (pn)₂Br₂ y en la Fig. 2 los espectros de los ioduros complejos de níquel.

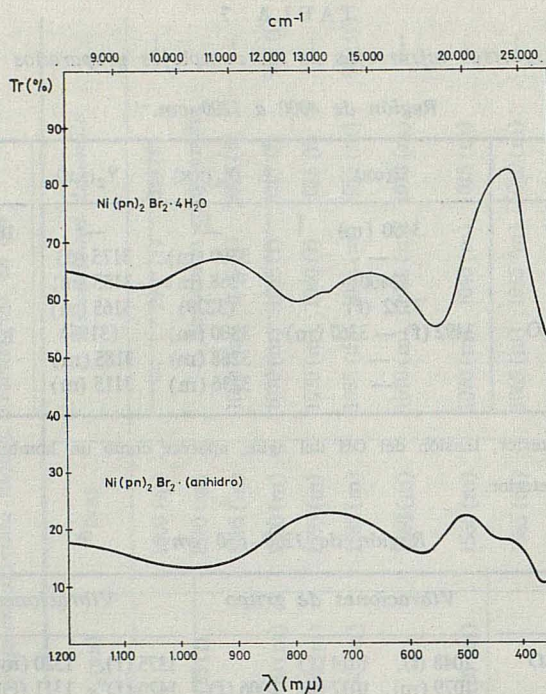


Fig. 1

TABLA 8

Espectros por reflectancia difusa de los haluro complejos de níquel y 1,2 propilenodiamina

Complejo	ν_1 cm^{-1}	ν_2 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}	ν_4 cm^{-1}	ν_5 cm^{-1}	ν_6 cm^{-1}
Ni (pn) ₂ F ₂ · 4H ₂ O	9660	12270	13250	17953	—	(28600)
Ni (pn) ₂ F ₂ · H ₂ O	≈ 10990*	—	—	17860	—	—**
Ni (pn) ₂ Cl ₂ · 4H ₂ O	9520	12630	13420	18180	—	—**
Ni (pn) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	9420	12580	13330	18020	—	—**
Ni (pn) ₂ Cl ₂	≈ 10000*	—	—	17390	—	27550
Ni (pn) ₂ Br ₂ · 4H ₂ O	9360	12660	13330	18180	—	—**
Ni (pn) ₂ Br ₂	≈ 10100*	—	—	17240	(23260)	27550
Ni (pn) ₂ I ₂ · 4H ₂ O (ioduro II)	9760	—	—	17180	(23260)	28170
Ni (pn) ₂ I ₂ · 4H ₂ O (ioduro III)	11260	(12500)	—	Desde 15000	absorción intensa	
Ni (pn) ₂ I ₂ · 2H ₂ O	9850	—	—	17860	—	—**
Ni (pn) ₂ I ₂ (ioduro I)	10200	—	—	17860	—	—**

* Banda muy ancha y poco intensa cuyo máximo está, aproximadamente, en la posición indicada.

** Existe una absorción, pero el alcance del aparato no permite determinar su máximo.

*** Bandas muy anchas e intensas.

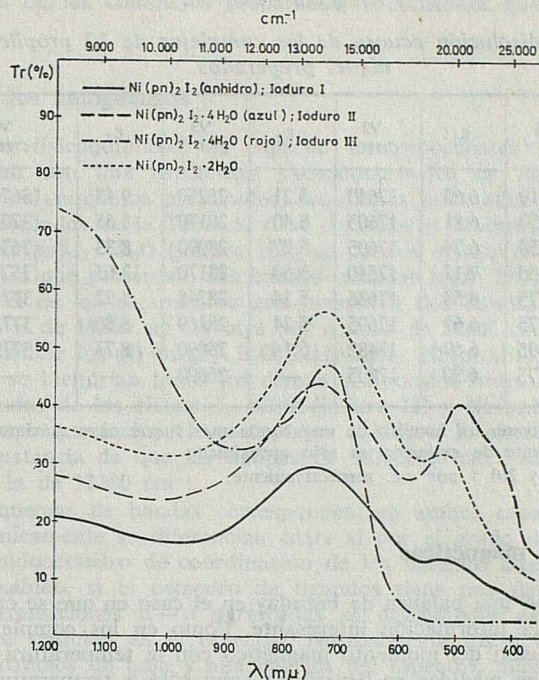


Fig. 2

TABLA 9

*Espectros V, U - V de los complejos con oxiaácidos obtenidos por reflectancia difusa.
Bandas en cm^{-1}*

Complejo	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9434	12740	13640	18180	29400*
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{NO}_3)_2$	8695	12738	13986	18518	< 29400*
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10810	—	—	17636	< 29400*
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8810	12658	13774	17889	28571
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8620	12903	13698	18083	< 29400*
$\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2$	—	—	—	22075	—
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$	8695	12091	≈ 13420	≈ 21050	≈ 26315

* No se puede detectar exactamente la posición del máximo.

2.2. Espectros en disolución acuosa

Se llevaron a cabo en células de 1 cm. de espesor utilizando disoluciones que contenían 30000, 15000 y 6000 γ por c.c. en todos y cada uno de los casos. Se calcularon los coeficientes de extinción de las bandas principales.

Los resultados se recogen en la Tabla 10.

TABLA 10

Espectros en disolución acuosa de los complejos de 1,2 propilenodiamina níquel preparados.

Complejo	ν_1 cm^{-1}	ϵ_1	ν_2 cm^{-1}	ϵ_2	ν_3 cm^{-1}	ϵ_3	ν_4 cm^{-1}	ν_4^*
Ni (pn) ₂ F ₂	10810	6.60	17640	5.21	28250	9.48	(36760)	≈ 12.2
Ni (pn) ₂ Cl ₂	10750	6.81	17605	5.40	28170	8.65	(37037)	≈ 3
Ni (pn) ₂ Br ₂	16750	6.74	17605	5.27	28090	8.33	(36760)	≈ 2
Ni (pn) ₂ I ₂	10730	7.12	17540	5.60	28170	12.63	(35710)	≈ 9
Ni (pn) ₂ (NO ₃) ₂	10775	6.58	17636	5.14	28248	8.92	37735	28.92
Ni (pn) ₂ SO ₄	10775	6.67	17605	5.24	28169	8.56	37735	5.93
Ni (pn) ₂ (ClO ₄) ₂	10695	6.69	17482	5.14	28090	8.73	37735	17.0
Ni (pn) ₂ CrO ₄ **	10775	6.90	17605	—	26600	—	—	—

* La banda ν_4 aparece como un hombro de una banda más fuerte cuyo máximo no hemos recogido. Por ello, este coeficiente de extinción es sólo aproximado.

** Disoluciones de 7600 y 260 γ por c.c. respectivamente.

3. Susceptibilidades magnéticas

Se determinaron con una balanza de Faraday en el caso en que se creyó que este dato pudiera aportar alguna información interesante. Como en los complejos pseudo-octaédricos de níquel la variación del momento magnético con la temperatura no suministra información adicional, las medidas se llevaron a cabo sólo a temperatura ambiente.

Para el «ioduro III» [Ni(pn)₂I₂ · 4H₂O de color rojo] la susceptibilidad medida proporciona, a 300°K, suponiendo que se cumple la ley de Curie, un momento magnético de 2.85 magnetones de Bohr. También se llevaron a cabo medidas de la susceptibilidad magnética del complejo Ni(pn)₂CrO₄, compuesto que, según Narain, es planocuadrado (4) y, por tanto, debiera de ser diamagnético. A 302°K, suponiendo que cumple la ley de Curie, cosa no demasiado absurda dada su dilución magnética, la susceptibilidad hallada corresponde a un momento magnético de 3.18 magnetones de Bohr.

Discusión de los resultados

En forma general, el resultado más interesante de todos los hallados es el de que, de todos los complejos obtenidos de aniones de ácidos fuertes, sólo el perclorato anhídrido de bis-1,2 propilenodiamina níquel, se comporta como un complejo tetracoordinado y planocuadrado. Este hecho confirma la poca tendencia que tiene la 1,2 propilenodiamina a formar complejos diamagnéticos con el níquel, cosa que los resultados del trabajo (1) nos habían puesto ya de manifiesto. Sólo cuando el anión presente es tan poco polarizable como el ClO₄⁻ es posible conseguir que tal cosa suceda con esta amina.

En este sentido, la 1,2 propilenodiamina se comporta casi exactamente igual que la etilenodiamina (8) y (9), lo que parece indicar que la sustitución por un CH₃ de uno de los hidrógenos de la etilenodiamina no influye prácticamente en sus propiedades complejantes.

Según esta conclusión hemos cumplido ya el propósito básico de nuestra investigación es decir, hemos situado a la 1,2 propilenodiamina en el lugar que le corresponde dentro de la serie de las 1,2 etilenodiaminas con relación a su capacidad formadora del catión diamagnético Ni(diamina)₂²⁺. Ahora bien, los datos fisicoquímicos nos permiten obtener algunas precisiones sobre la estructura de los complejos preparados, precisiones

sobre la estructura de los complejos preparados, precisiones que creemos interesante discutir.

1. Complejos de los halogenuros

Todos los datos fisicoquímicos, en especial los procedentes de la espectroscopía V—UV, concuerdan con una estructura pseudooctaédrica de ligandos alrededor del ión Ni^{2+} en todos los complejos preparados, sean éstos hidratados o anhidros.

Los espectros reseñados en la Tabla 8, si se deja por el momento fuera de consideración el complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ioduro III), se pueden dividir en dos grandes grupos: El de los compuestos que presentan tres bandas situadas hacia 10.000, 17.300 y 27.500 cm^{-1} respectivamente y el de los compuestos que presentan dos bandas en la zona de 9.500-12.600 cm^{-1} , una en la de 18.000 cm^{-1} y otra por encima de 28.600 cm^{-1} . Dentro del primer grupo se podrían incluir los $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Br}_2$ y $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2$ mientras que en el segundo se incluirían todos los demás compuestos hidratados, pues, aunque la distribución de bandas de los $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ioduro II) y $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, más parece corresponder al grupo que incluye los complejos anhidros, lo cierto es que ello pudiera deberse a la circunstancia de que las bandas de 9000-10000 cm^{-1} son muy anchas y pudieran englobar a la de 12.500 cm^{-1} .

Este par de esquemas de bandas corresponden, en ambos casos, a complejos pseudooctaédricos y, únicamente se diferencian entre sí por el grado de simetría que posee en cada caso el pseudooctaedro de coordinación de los ligandos alrededor del ión níquel.

Como es bien sabido, si el octaedro de ligandos tiene una deformación tetragonal, cada una de las transiciones $d-d$ permitidas se descompone en dos, más o menos próximas, según su posición en el espectro. Normalmente los dobletes más separados aparecen en los extremos de baja y alta energía del espectro, mientras que, en la zona de energías medias, la separación de las dos bandas es mucho más pequeña, conduciendo a la aparición al exterior de una sola banda como suma de las dos del doblete.

El esquema de bandas que presentan los complejos tetra y dihidratados de los halogenuros F^- , Cl^- y Br^- se adapta bien a este modelo, por lo que se podría decir que son complejos de simetría D_{4h} .

Ahora bien, para que se forme un complejo pseudooctaédrico con simetría D_{4h} a base de cuatro ligandos iguales entre sí y dos más, también iguales entre sí, pero distintos a los anteriores, es preciso que los cuatro ligandos iguales se coloque en el plano meridiano del octaedro mientras los otros dos lo hagan ocupando los vértices superior e inferior del mismo octaedro. Evidentemente los cuatro ligandos iguales los proporcionarían las dos moléculas de 1,2 propilenodiamina (cuatro grupos NH_2) y los dos restantes podrían hacerlo o bien los halogenuros o bien dos moléculas de agua. Dado el poco carácter donador de los iones halogenuro frente al agua se puede casi asegurar que el cromóforo presente en nuestros complejos será el $[\text{4N}, 2\text{O}, \text{Ni}]$.

La confirmación de estas suposiciones anteriores se encuentra en la estructura cristalina microscópica que ha sido realizada por J. Pardo, J. M. Franco y S. García Blanco (10) en la sección de Rayos X del Instituto «Rocasolano» del C. S. I. C., sobre cristales de $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suministrados por nosotros.

Las bandas de absorción asignables a transitos $d-d$ en estos complejos, parece ser que debieran de ser las ν_1 , ν_2 , ν_4 , ν_6 que aparecen en la Tabla 8.

Uno podría esperar que los complejos $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ioduro II) y $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tuvieran el mismo esquema de bandas de absorción en la zona V—UV que los complejos hidratados antes discutidos pero, aparentemente, no es totalmente así. Da la impresión como si el espectro del compuesto $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ioduro II) fuera más parecido al del complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Br}_2$ anhidro, que al de los otros complejos tetrahidratados, cosa que también sucede, aunque en menor extensión, en el complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La presencia de una fuerte banda de transferencia de carga en el complejo dihidratado, típica del complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2$ anhidro, sugiere también que, posiblemente este compuesto

[Ni(pn)₂I₂·2H₂O] pueda ser más bien una mezcla de tetrahidrato y anhídrido que un compuesto unitario.

Cuando un compuesto pseudo-octaédrico tiene simetría O_h (octaedro regular) o no tiene simetría alguna (caso de un complejo del tipo [4A, 2B, Ni] que adopte la forma *cis*) el espectro lo forman tres bandas (9). Tal cosa sucede en nuestros complejos anhidros y en los complejos disueltos en agua por lo que hay muchas razones para concluir que ello es lo que ocurre en ambos casos. Ahora bien, esta situación, nos obliga a aceptar que la deshidratación produce, en los casos de cloruro, bromuro y yoduro de 1,2 propilenodiamina níquel, la transformación de la forma «*trans*» presente en los tetrahidratos en la forma «*cis*» existente en los anhidros. En el caso del fluoruro complejo parece que sucede lo mismo, a pesar de que el complejo conserva todavía una molécula de agua.

En los espectros infrarrojos existen datos que apoyan esta interpretación.

La frecuencia de deformación antisimétrica del enlace N—H que aparece hacia 1600 cm⁻¹ ha sido utilizada por Merrit y Wiberlay (11) para discernir entre las estructuras *cis* y *trans* de bis complejos de Co³⁺ con etilenodiamina. Estos autores encuentran que la δ(N—H) de los complejos «*cis*» posee una frecuencia menor que la de los «*trans*». Por otro lado, McLean y colaboradores (12) matizan algo la validez de esta regla, pues comprueban que es aplicable también a complejos homólogos con Cr³⁺, pero siempre que el par de ligandos que acompaña a las dos etilenodiaminas lo formen moléculas sencillas es decir, ligandos monoatómicos.

La situación que presentan nuestros complejos hidratados y anhidros no es muy diferente de la que existe en los casos citados (11) y (12). La 1,2 propilenodiamina es muy comparable a la etilenodiamina y las moléculas de H₂O presentes en los complejos hidratados así como los halógenos existentes en los anhidros son «ligandos» sencillos, aunque en el caso del H₂O no sean monoatómicos.

Suponiendo que tal regla sea extensible a nuestros complejos, la δ(N—H) de los anhidros (supuestos «*cis*») debiera de ser menor que la δ(N—H) de los tetrahidratados (supuestos «*trans*»). Tal cosa sucede al menos en los fluoruros, cloruros y bromuros preparados pues, en ellos, δ(N—H)_{hidrato} — δ(N—H)_{anhídrido}, es siempre positiva y de 20, 15 y 10 cm⁻¹ respectivamente, valores que sin ser muy altos, son lo suficientemente indicativos de que tal cosa pueda suceder así.

En el caso de los yoduros de 1,2 propilenodiamina níquel esta diferencia es negativa y vale —5 cm⁻¹ lo que podría indicar que el cambio «*trans*» → «*cis*» no se produce al deshidratar el tetrahidrato. Tal cosa puede ser posible, pero la forma de los espectros V—UV de los dos compuestos, tetrahidratado y anhídrido, en la zona de 28000 cm⁻¹, parece que apoya la transformación estructural antedicha.

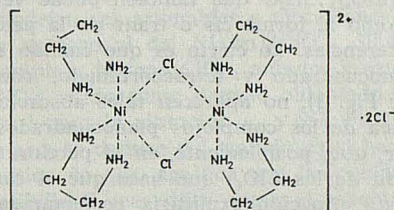
Si el ión yoduro entra a formar parte de la primera esfera de coordinación del complejo es de esperar que el compuesto resultante presente fuertes bandas de transferencia de carga hacia el visible. Tal cosa no sucede en el Ni(pn)₂I₂·4H₂O (yoduro II) de color azul, pero sí que se produce en el Ni(pn)₂I₂ anhídrido (yoduro I) de color marrón rojizo, por lo que es casi seguro que en este compuesto los iones yoduro están unidos «covalentemente» al ión central.

McLean y colaboradores (12) observan también en su trabajo que al aumentar el peso atómico del halógeno va disminuyendo en valor la diferencia δ(M—H) «*trans*» a δ(M—H) «*cis*». Si esto es así en nuestro caso, como nuestros datos espectroscópicos de los fluoruro, cloruro y bromuro complejos anhidros de 1,2 propilenodiamina níquel ponen de manifiesto, la diferencia: δ_{trans} - δ_{cis}, debiera de ser prácticamente nula en el caso del correspondiente yoduro complejo, cosa que sucede en realidad, pues nos aparece como negativa. Creemos que este comportamiento es un apoyo más de la hipótesis de que en los cuatro halógenos anhidros, los halógenos forman parte de la primera esfera de coordinación del complejo.

Respecto a la estructura molecular de los haluro complejos anhidros aquí estudiados conviene hacer una observación. No hay duda de que los iones haluro forman parte de la primera esfera de coordinación del complejo, pero también parece poco probable que la fórmula del mismo sea *cis*-Ni(pn)₂X₂ (X = halógeno).

En el caso de los complejos con acetato y haloacetato descritos en (1), compuestos en los que la fórmula molecular es $\text{trans-Ni}(\text{pn})_2 \cdot (\text{anión})_2$, la formación de unidades neutras determina que los complejos sean solubles en cloroformo y que, en estas condiciones, sean no-electrolitos.

Teniendo en cuenta que los iones haluro transportan carga eléctrica uno podría esperar que los complejos $\text{Ni}(\text{pn})_2$ (haluro)₂ fueran formas trans y dieran lugar a cuerpos solubles también en cloroformo. Tal cosa no sucede así evidentemente por lo que, posiblemente, haya que admitir que los complejos anhidros conservan todavía cierta estructura iónica. Una forma de responder a estos comportamientos químicos sería el que los haluro complejos anhidros de 1,2 propilenodiamina níquel tuvieran una estructura análoga a la que posee el cloruro anhidro de bisetilenodiamina níquel (13).



compuesto en el que los dos cloruros están en forma iónica fuera del ión complejo, actuando los otros dos como halógenos puente. Este tipo de estructura haría imposible la solubilidad en disolventes poco polares y facilitaría la cis-disposición de los iones halogenuros en las moléculas existentes en estado sólido.

El único compuesto cuyo comportamiento espectral V—UV no coincide con el del resto de los complejos estudiados es el del $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ioduro III). En primer lugar, el tránsito d—d de más baja energía que se observa en el espectro V—UV de este complejo aparece en 11260 cm^{-1} , energía 1000 cm^{-1} mayor que la de las correspondientes bandas d—d en los haluros anhidros estudiados. Tras esta banda, de aspecto muy peculiar, aparece un hombro en 12500 cm^{-1} y a continuación, desde unos 15000 cm^{-1} (ver fig. 2) aparece una fuerte absorción continua hasta los límites de medida de nuestro aparato (unos 27000 cm^{-1}). Esta fuerte absorción es la banda que hemos supuesto debida a la transferencia de carga $\text{I}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. Pues bien, si ordenamos cualitativamente de mayor a menor la zona de frecuencias en que aparece una absorción de este tipo en los espectros de los complejos que se encuentran en la figura 2, tal orden es: especie azul tetrahidratada (ioduro II) > especie azul (ioduro dihidratado) > especie roja anhidra (ioduro I) > especie roja tetrahidratada (ioduro III).

La serie anterior pudiera tener explicación si aceptamos que la frecuencia a que aparece la banda transferencia de carga depende de la proximidad anión-cation en el complejo, con lo que, en el ioduro III, tendríamos que admitir que tal distancia debe de ser pequeña (iones I^- en la primera esfera de coordinación) y que el complejo se halla perfectamente formado a escala molecular. Así mismo, en el ioduro II no se debe producir tal cosa, indicando que los iones I^- no consumen posiciones de coordinación. Finalmente, los casos intermedios (dihidrato y ioduro I) son situaciones inestables en las que, dependiendo del tratamiento, el sistema se encuentra en una situación desplazada hacia uno u otro extremo. Conviene recordar que el ioduro I se obtuvo del II por deshidratación térmica y que el ioduro dihidratado se obtuvo del ioduro III por hidratación al aire. Todos los hechos observados parece que serían encuadrables en este esquema, hipótesis de trabajo que, en último extremo, es una prueba más de las consideraciones estructurales que se han hecho en todo lo anterior.

Además, conviene decir que la determinación de susceptibilidad magnética hecha sobre este «ioduro III» apoya todas las discusiones anteriores probando que este compuesto no es diamagnético en proporción importante.

2. Complejos de ácidos oxigenados

La pequeña tendencia de la 1,2 propilenodiamina para formar el catión planocuadrado $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$ se pone de manifiesto en el hecho siguiente:

Observando el espectro de reflectancia difusa del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2$ anhidro (Fig. 3) se encuentra que en la zona de 10000 cm^{-1} aparecen dos pequeñas absorciones. También se ve un hombro en la zona de 15000 cm^{-1} . Estas posibles bandas de poca intensidad están en las posiciones aproximadas en las que deberían de encontrarse las frecuencias de absorción $d-d$ de un complejo pseudooctaédrico de níquel divalente. Es verdad que la forma del espectro del complejo anhidro es muy distinta de la que presenta el complejo hidratado $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que también puede verse en la Fig. 3, pero razones estructurales, tales como la forma *cis* o *trans* de la perturbación sobre el octaedro, podrían explicar tales diferencias. Lo cierto es que cuando el complejo de níquel es un verdadero complejo planocuadrado y tetracoordinado, como sucede en el caso del $\text{Ni}(\text{m-stien})_2\text{F}_2$ p. ej. (ver Fig. 3), no aparecen tales absorciones u hombros antes de la banda de 22000 cm^{-1} típica de los complejos planocuadrados, por lo que no nos queda otro remedio que admitir, que, posiblemente, en el perclorato anhidro todavía permanece una cierta perturbación de los ClO_4^- que hace que el campo cristalino no sea totalmente planocuadrado. Esta situación explicaría perfectamente los resultados obtenidos por Lifschitz y Dijkema (3) en la medida de la susceptibilidad magnética del perclorato anhidro, valores que conducen a una χ_{molar} de $+0.34 \cdot 10^{-3}$ u.e.m. Tal susceptibilidad, a 298°K , corresponde a un momento magnético de 0.9 magnetones de Bohr, lo que indica, o bien una mezcla de especies para y diamagnéticas o bien una situación de débil perturbación en el sentido de Ballhausen y Lihér (14).

De cualquier modo, un comportamiento como el enunciado sólo puede significar que dos moléculas de 1,2 propilenodiamina no pueden por sí solas suministrar la carga eléctrica compensatoria que requiere un ión Ni^{2+} y, por tanto, que los iones ClO_4^- intervienen de algún modo en la primera esfera de coordinación del complejo a pesar de su pequeña polarizabilidad. En el complejo hidratado, dos moléculas de agua, mucho más polarizables, desarrollan esta función, produciéndose un *trans* complejo del ión $[\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Los datos de espectroscopía infrarroja favorecen sin embargo una situación en la que el ión ClO_4^- está como tal ión en forma tetraédrica y, ello, tanto en el compuesto trihidratado como en el anhidro.

La simetría T_d del ión ClO_4^- libre desciende a C_{3v} cuando actúa como ligando monodentado y, aun desciende más, a C_{2v} , cuando lo hace como bidentado. Estos descensos de simetría se traducen en que las vibraciones ν_3 y ν_4 que ya eran activas en el infrarrojo, en la forma T_d , se desdoblan en dos o tres componentes respectivamente, mientras que las frecuencias ν_1 y ν_2 que no eran activas en el infrarrojo en la forma T_d se convierten en activas (15). A este desdoblamiento hay que añadir, como hace Halford (16), que la red cristalina puede cambiar las reglas de selección y hacer activas en el infrarrojo ciertas vibraciones que no lo eran.

En el espectro infrarrojo del perclorato anhidro de 1,2 propilenodiamina níquel (Tabla 7) las bandas asignables al ión ClO_4^- están en la zona de 1150 a 1020 cm^{-1} , donde aparece una banda ancha cuyo máximo está en 1078 cm^{-1} , a la que se puede adicionar un hombro muy poco pronunciado en 1126 cm^{-1} y una banda no muy diferenciada en 1028 cm^{-1} . Además, en 987 cm^{-1} y en 929 cm^{-1} , aparecen bandas débiles de las que la de 987 cm^{-1} todavía está algo englobada por la muy intensa de 1078 cm^{-1} . Por su parte, el espectro IR del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta la misma gran banda en 1074 cm^{-1} junto a la que es visible la poco diferenciada de 1028 cm^{-1} , así como una banda débil de 932 cm^{-1} .

Según se deduce de la literatura (17), el ión ClO_4^- debiera de presentar cuatro bandas cuyas denominaciones y posiciones son: $\nu_1 = 928\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 459\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1119\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 625\text{ cm}^{-1}$. De estas bandas, la ν_2 no parece que se haga visible ya que, junto con

la ν_1 debe de ser inactiva en el infrarrojo. A su vez, la ν_1 , es muy débil de acuerdo con lo indicado.

Cuando el ión ClO_4^- actúa como tal ión, como en el caso del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por ejemplo (18), las bandas que aparecen son, dentro del intervalo $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$: $\nu_3 = 1130\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (muy ancha e intensa) y $\nu_1 = 926\text{ cm}^{-1}$ (débil), posiciones que coinciden muy bien con las teóricas y a las que se adapta también el espectro del complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ medido por nosotros. La banda en 1028 cm^{-1} se debe a las vibraciones esqueléticas, ya que una banda en 1015 cm^{-1} es la más intensa de las tres que aparecen en todos los complejos hidratados de níquel con 1,2 propilenodiamina y halogenuros (Tabla 6).

Por otra parte, en el espectro del perclorato anhidro de 1,2 propilenodiamina níquel, son asignables al ión ClO_4^- las bandas en 1078 cm^{-1} y 929 cm^{-1} , respectivamente, mientras que las de 1028 y 987 cm^{-1} podrían ser asignables a vibraciones esqueléticas del complejo. Este espectro es totalmente análogo al del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ antes descrito y no se parece en absoluto al del complejo $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{ClO}_4)_2$ anhidro y azul en el que (18) aparecen las frecuencias debidas al ClO_4^- unido como ligando bidentado al ión níquel y cuya posición es: 1130 , 1093 y 1058 cm^{-1} para la vibración ν_3 y 962 cm^{-1} para la ν_4 .

Otro resultado de interés que se deduce del trabajo es el hecho de que el $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$ no es un complejo diamagnético, lo que significa que las conclusiones de Narain (4) son incorrectas. Tanto la susceptibilidad magnética como el espectro por reflectancia difusa del compuesto con cromato (Tabla 9) revelan que no es un complejo tetracoordinado y planocuadrado, pues si bien presenta una banda intensa en 21050 cm^{-1} , banda que por su forma podría ser la de los complejos diamagnéticos (ver el espectro del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{ClO}_4)_2$ anhidro en la Fig. 3), la presencia de una absorción profunda en la zona de 8300 cm^{-1} revela que ello no es así.

A la vista de este resultado, se podría pensar que la banda de 21000 cm^{-1} se debe al ión cromato o a una transferencia de carga del ión CrO_4^{2-} al catión $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$, cosa posible ya que este anión debe de formar parte de la primera esfera de coordinación del complejo. Un caso análogo sucede en el complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de color rojo en el que existe una fuerte banda de transferencia de carga ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) en 18180 cm^{-1} .

El cromato potásico disuelto en agua, en condiciones adecuadas para asegurar la ausencia del ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, tiene una banda de absorción con máximo en $275\text{ m}\mu$ y otra en $374\text{ m}\mu$ (unos 26700 cm^{-1} (19)). Nuestro complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$, cuyo espectro por reflectancia difusa puede verse en la Fig. 4, presenta una banda muy intensa por encima de 25000 cm^{-1} que, sin duda es debido al cromato, por lo que la de 21050 cm^{-1} reseñada en la Tabla 9, se tiene que deber a otro fenómeno. Ahora bien, observando el aspecto del espectro del $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$ de la Fig. 4 se encuentra que se parece mucho al del compuesto $\text{Ni}(5,7\text{ dibromo } 2\text{ metil oxinato})_2 \cdot 1,5\text{ H}_2\text{O}$ (Fig. 4) descrito en (20), compuesto que responde adecuadamente a las características de un complejo pentacoordinado con la simetría de una pirámide cuadrangular. En este último complejo se observa un hombro hacia 20000 cm^{-1} cuya posición coincide aproximadamente con la de la banda de 21000 cm^{-1} en el cromato de bis 1,2 propilenodiamina níquel.

Magnéticamente, un complejo pentacoordinado de Ni^{2+} debe de tener el mismo momento magnético que uno pseudooctaédrico, pues el nivel fundamental ($^3\text{B}_1(\text{F})$) es un singlete orbital. Por ello, el valor de $\mu = 3.18$ magnetones de Bohr hallado para el complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$ avala la posibilidad de tal simetría.

No hay duda ninguna de que el complejo de fórmula $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$ no es planocuadrado y tetracoordinado pues, en tal caso, hubiese sido diamagnético y, por consiguiente, sólo podrá ser pseudooctaédrico y exacoordinado en forma «cis» o como el espectro V—UV apunta o pentacoordinado con la estructura de una pirámide de base cuadrangular. Sin embargo, el espectro de reflectancia difusa de la Fig. 4 no se parece nada a los de los complejos formados por el catión $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$ y los iones halogenuro. Este último argumento favorece de nuevo la conclusión de que existe la forma pentacoordinada, forma que podría obtenerse con varias maneras distintas de distribución de los ligandos existentes.

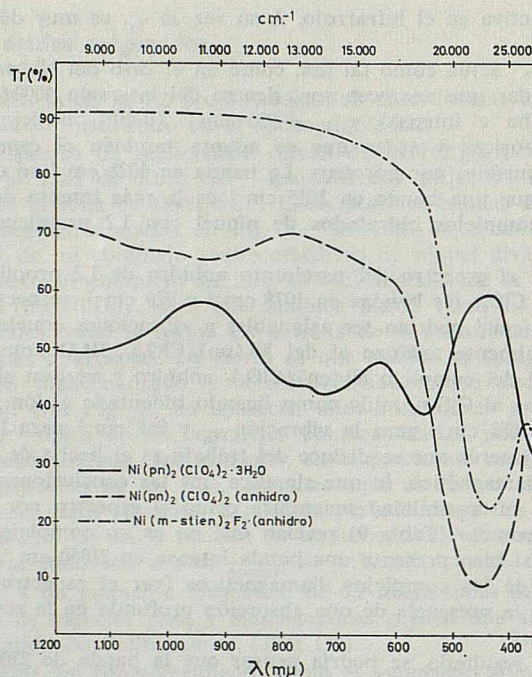


Fig. 3

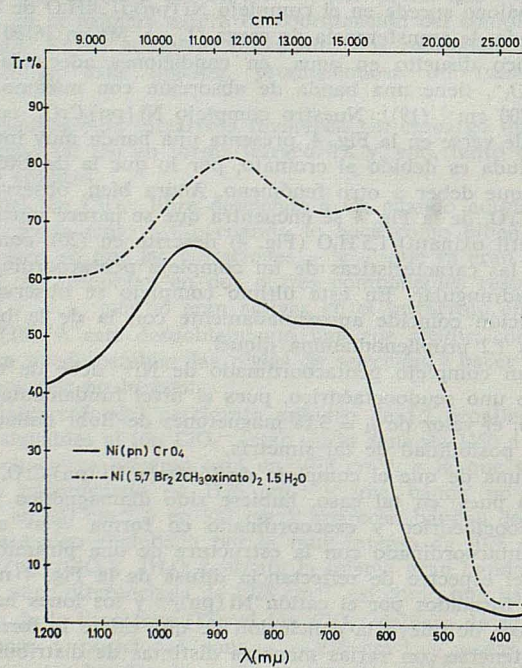


Fig. 4

Por otra parte, también el espectro infrarrojo de este compuesto apoya la pentacoordinación.

En el CrO_4^{2-} , al igual que en el caso del ión ClO_4^- , el paso de la simetría Td a la C_{3v} o C_{2v} produce un desdoblamiento cada vez en mayor número de bandas de las ν_3 y ν_4 y la aparición, al volverse activas en el infrarrojo, de ν_1 y ν_2 . Ahora bien, las absorciones ν_4 y ν_2 no pueden aparecer dentro de la zona de nuestra observación, por lo que, de producirse desdoblamiento, éste se verá sólo en la ν_3 . ν_3 aparece en la zona de 830 cm^{-1} según Nakamoto (21) y en la $880\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$ según Rao (22).

Como en la zona de $880\text{--}820 \text{ cm}^{-1}$ hallamos en el espectro infrarrojo del complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$ tres bandas cuyas posiciones pueden verse en la Tabla 7, da pues la impresión de que existe la banda ν_3 desdoblada en dos bandas y la ν_1 que se ha hecho activa al pasar la simetría de Td a C_{3v} , cosa que corresponde a que el CrO_4^{2-} actúe como un ligando monodentado lo que conduce indefectiblemente a un complejo pentacoordinado.

Respecto a los complejos preparados con iones SO_4^{2-} y NO_3^- las medidas espectroscópicas hechas revelan el que los ainones forman parte de la primera esfera de coordinación en los compuestos anhidros y que, en los hidratados, también es posible que lo hagan en el caso del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Comparando los espectros V—UV de los dos nitratos de 1,2 propilenodiamina níquel, las posiciones de las bandas d—d que en ellas aparecen ponen de manifiesto que la deshidratación no produce cambios muy drásticos en la intensidad y simetría del campo cristalino presente en cada caso alrededor del níquel.

Sin embargo, los espectros infrarrojos indican que el ión NO_3^- se halla como ligando monodentado en el complejo anhidro y con ión NO_3^- en el hidratado por lo que la conclusión de que, en ambos casos (complejos hidratado y anhidro) el ión que forma, junto con las dos moléculas de 1,2 propilenodiamina, la primera esfera de coordinación del níquel no es cierta.

Según se deduce de Nakamoto (23), en compuestos iónicos las vibraciones del NO_3^- debieran de aparecer en las siguientes posiciones: $\nu_1 = 1028 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 817 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1390 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 705 \text{ cm}^{-1}$. De ellas, ν_3 es una banda ancha y fuerte. Por el contrario, en un nitrato monodentado, como en el complejo $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$ anhidro (24), las frecuencias observadas están en 1420 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} y 818 cm^{-1} , lo que revela que la banda de 1390 cm^{-1} se ha dividido en dos, las de 1420 y 1305 cm^{-1} respectivamente.

En nuestros complejos con nitrato, en el caso del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la banda ancha y fuerte que aparece en 1375 cm^{-1} es típica del NO_3^- , así como las de 820 cm^{-1} y 706 cm^{-1} , no viéndose la de 1028 cm^{-1} que existe en el KNO_3 por que está englobada dentro de la de 1014 cm^{-1} , típica del anillo quelato octaédrico. La existencia de una banda más pequeña en 1320 cm^{-1} , puede deberse a diferentes causas, entre las que no son de descartar pequeñas asimetrías en el ión NO_3^- producidas por los puentes de hidrógeno presentes con seguridad en el complejo. Creemos que no hay duda en cuanto a la presencia en este complejo del ión $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ en trans, cosa que la posición de las bandas ν_1 y ν_2 en el espectro V—UV (Tabla 8) corrobora pues, éstas, coinciden bastante bien con las correspondientes de los complejos hidratados de los halogenuros aquí descritos (Tabla 6).

Por el contrario, en el compuesto anhidro $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{NO}_3)_2$, en la zona de $1400\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ aparecen dos bandas fuertes en 1420 cm^{-1} y en 1311 cm^{-1} . También aparece una banda en 819 cm^{-1} y otra en 686 cm^{-1} . Esta distribución está totalmente de acuerdo con la antes reseñada del $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$ y revela que, en nuestro nitrato, el ión NO_3^- actúa como ligando monodentado. Como el producto resultante es un trans-complejo, el espectro V—UV no cambia demasiado pero, sin embargo, la separación entre los valores de ν_1 y ν_2 revelan que el NO_3^- es un ligando cuyo «momento dipolar» será algo menor que el del H_2O .

Finalmente, toda nuestra información sobre los complejos $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nos lleva a la conclusión de que el primero es un compuesto en el que existe el ión $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ y, en el segundo, el SO_4^{2-} actúa como un ligando monodentado.

En forma iónica el ión SO_4^{2-} presenta dos bandas, que Rao (25) reseña en $1130\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ y $670\text{--}580\text{ cm}^{-1}$. La primera fuerte y la segunda débil.

Además de éstas, Nakamoto (26) reseña otras dos en 983 cm^{-1} y 450 cm^{-1} respectivamente. Estas dos últimas ν_1 y ν_2 , son inactivas en el infrarrojo en el caso del ión libre.

En el caso de nuestro complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y dentro de la zona del espectro correspondiente al cloruro sódico, la existencia de una banda muy ancha y asimétrica con su punto medio en 1087 cm^{-1} así como la aparición de una banda débil en 970 , indican que el SO_4^{2-} está en forma iónica. Sin embargo, al pasar al complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en el que una de las posiciones de coordinación ha tenido que ocuparla el anión sulfato, la estructura del espectro apenas ha variado, pues aparece una banda ancha y fuerte con un pico muy destacado en 1072 cm^{-1} . Ahora bien, la existencia de la pequeña banda en 993 cm^{-1} que no aparece en el compuesto dihidratado y que hubiera sido perfectamente visible en él, revela que se ha debido de producir algún cambio en la estructura de la primera esfera de coordinación del complejo. Posiblemente, al deshidratar a monohidratado el complejo dihidratado, las necesidades de coordinación del $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$ se han cubierto con iones SO_4^{2-} actuando como monodentados o como bidentados (sulfato puente) en proporciones variables, dando lugar a una mezcla de estructuras. Todo ello podría determinar que la banda de $1050\text{--}1150$ no cambiase mucho de apariencia. Si a esto se añade que al haberse obtenido el complejo monohidratado por caldeo y siendo pequeñas a causa de su tamaño las posibilidades de emigración del ión sulfato, es probable que la estructura cristalina del sólido no esté demasiado bien formada, se puede comprender que el espectro infrarrojo en la zona hasta 650 cm^{-1} no tenga demasiada resolución y por tanto, que sea poco valioso para decidir sobre el número de posiciones de coordinación que pone en juego el ión SO_4^{2-} .

Con el fin de aclarar esta cuestión se llevaron a cabo los espectros infrarrojos de estos dos sulfatos en la zona del cloruro de cesio. Desde 800 a 200 cm^{-1} aparecen en el $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ las bandas siguientes: 764 (d), 724 (m), 630 (m), 616 (f) y 560 (m) cm^{-1} respectivamente, un cuatriplete con posiciones de 482 (d), 460 (d), 448 (d) y (435) cm^{-1} respectivamente y, además, dos bandas en 392 cm^{-1} y 304 cm^{-1} ; a ello hay que añadir una absorción poco resuelta desde 255 cm^{-1} hasta el fin del espectro. Por su parte, en el $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se encuentran las siguientes absorciones: 764 (d), 720 (m), 614 (f) y 556 (d) cm^{-1} respectivamente. Además, aparece una banda con un hombro en la zona de altas frecuencias en 468 cm^{-1} , otra banda en 368 cm^{-1} , una poca resuelta en 288 cm^{-1} y una banda ancha en 256 cm^{-1} . El aspecto de los espectros de estos dos complejos puede verse en la Fig. 5.

Sin duda de ninguna clase, en el espectro del complejo monohidratado, aparecen dos bandas en la zona de $610\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ mientras que sólo existe una en el del complejo dihidratado, aparecen dos bandas en la zona de $610\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ mientras que sólo existe una en el del complejo dihidratado. Además, en la zona de 450 cm^{-1} , en la que, según Nakamoto (25), está la vibración ν_2 del ión SO_4^{2-} libre, aparecen tres bandas y un hombro en el compuesto $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mientras que sólo se reconoce una y un hombro en el caso del $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Como conclusión se puede pues decir que el paso de la forma dihidratada a la monohidratada lleva consigo el desdoblamiento de las vibraciones, en 970 , 614 y 450 cm^{-1} , indicando la ligadura de SO_4^{2-} , posiblemente en forma monodentada.

Además de lo anterior, el paso del SO_4^{2-} de la forma iónica a la forma ligada produce variaciones muy drásticas en el aspecto del espectro de reflectancia difusa en la zona V—UV. Los cambios en el número y posición de las bandas que pueden verse en la Tabla 3 indican que el $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ presente en el compuesto dihidratado es un complejo «cis», mientras que el $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4$ lo es «trans». La semejanza en las posiciones de las absorciones del $\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ con las que presentan las disoluciones acuosas de todos los bis complejos estudiados de 1,2 propilenodiamina abona esta conclusión.

Otro hecho interesante que ponen de manifiesto los espectros visible-ultravioleta recogidos, es que, en disolución acuosa, el ión complejo presente debe de ser el $\text{Ni}(\text{pn})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ con las aguas en posición «cis». Así, los espectros de la Tabla 10 seme-

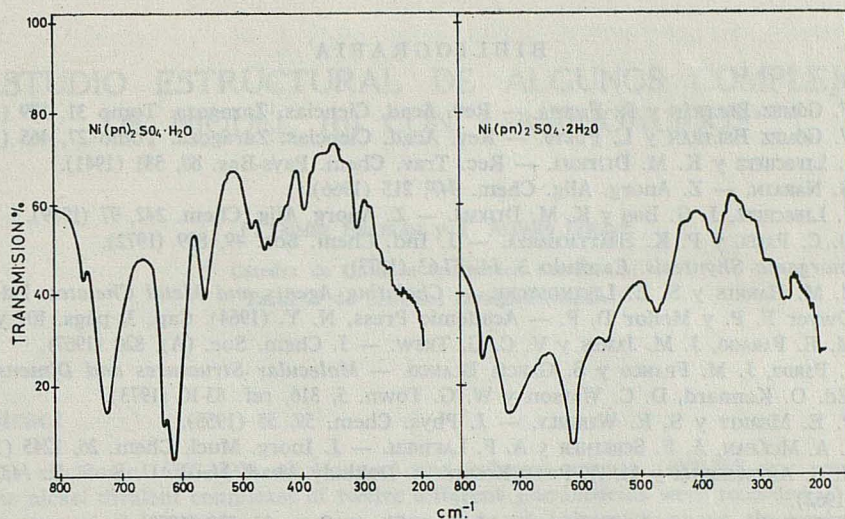


Fig. 5

jan, por la posición de sus bandas, a los complejos anhidros de la Tabla 8 y no a los tetrahidratados. Como es inconcebible suponer que los iones halogenuros formen parte del ión complejo cuando éste se encuentra en el medio acuoso, el cambio de la forma del espectro al disolver los complejos tetrahidratados en agua (tres bandas muy simétricas) sólo puede deberse a un cambio «trans» $\rightarrow$ «cis». Esta última situación debe de corresponder al estado molecular termodinámicamente más estable, para el ión $[\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, como ponen de manifiesto igualmente los espectros en disolución acuosa de los acetatos y haloacetatos de 1,2 propilenodiamina níquel estudiados en (1). Esta situación se da en todos los casos aquí estudiados, incluyendo el del complejo $\text{Ni}(\text{pn})_2\text{CrO}_4$, pues, su espectro en disolución acuosa es el del ión $[\text{Ni}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ al que se hubiese sumado una fuerte banda en 26600 cm^{-1} es decir, en la posición de la banda correspondiente al ión CrO_4^{2-} .

Conclusión

Como conclusión final podemos pues establecer que el ión $\text{Ni}(\text{pn})_2^{2+}$ posee todavía suficiente carga eléctrica para polarizar y formar enlaces covalentes con moléculas neutras como el agua o aniones del tipo de los halogenuros, incluido el fluoruro, ácidos carboxílicos y ácidos oxigenados fuertes como el NO_3^- o el SO_4^{2-} . Sólo con el ión ClO_4^- , muy poco polarizable, es posible que exista este ión complejo desnudo pero, la especie, es tan poco estable que absorbe agua de la atmósfera en cuanto se pone en contacto con ella. No hay duda pues en afirmar que, sea cual sea la causa, el poder neutralizante de carga de la 1,2 propilenodiamina es menor que el de la mesoestilbenodiamina frente al ión níquel.

Agradecimientos

R. F. S. agradece al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. GÓMEZ BELTRÁN y R. FLORIA. — Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza. Tomo 31, 179 (1975).
- (2) F. GÓMEZ BELTRÁN y L. PUEYO. — Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza. Tomo 27, 465 (1972).
- (3) J. LIFSCHITZ y K. M. DIJKEMA. — Rec. Trav. Chem. Pays-Bas. 60, 581 (1941).
- (4) G. NARAIN. — Z. Anorg. Allg. Chem. 347, 215 (1966).
- (5) J. LIFSCHITZ, J. G. BOS y K. M. DIJKEMA. — Z. Anorg. Allg. Chem. 242, 97 (1939).
- (6) D. C. PATEL y P. K. BHATTACHARYA. — J. Ind. Chem. Soc. 49, 839 (1972).
- (7) *Inorganic Synthesis*. Capítulo 3. 14. 57-63 (1973).
- (8) C. M. HARRIS y S. E. LIVINGSTONE. — *Chelating Agents and Metal Chelates*. Ed. por Dwyer F. P. y Mellor D. P. — Academic Press, N. Y. (1964). Cap. 3, págs. 107 y 108.
- (9) M. E. FARAGO, J. M. JAMES y V. C. G. TREW. — J. Chem. Soc. (A), 820 (1967).
- (10) J. PARDO, J. M. FRANCO y S. GARCÍA BLANCO. — *Molecular Structures and Dimensions*. Ed. O. Kennard, D. C. Watson y W. G. Town. 5, 316, ref. 83-10 (1973).
- (11) P. E. MERRIT y S. E. WIBERLY. — J. Phys. Chem. 59, 55 (1955).
- (12) J. A. McLEAN, A. F. SCHEINER y A. F. LAETHEM. — J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1245 (1964).
- (13) A. S. ANTSHYSHKINA y M. A. PORAI-KOSHITS. — Doklady Akad. Nauk. U. S. S. R. 143, 105, (1962).
- (14) C. J. BALLHAUSEN y A. D. LIEHR. — J. Am. Chem. Soc., 81, 538 (1959).
- (15) K. NAKAMOTO. — *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley-Interscience, N. Y. 2.^a Ed. (1970), pág. 175.
- (16) R. S. HALFORD. — J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).
- (17) K. NAKAMOTO. — Obra citada, pág. 111.
- (18) M. E. FARAGO, J. M. JAMES y V. C. G. TREW. — J. Chem. Soc. (A), 820 (1967).
- (19) K. S. GIBSON. — *Analytical Absorption Spectroscopy*. Ed. por M. G. Mellon. John Wiley Sons., N. Y. (1950). Capítulo 5.
- (20) A. ROY. — Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza (1969).
- (21) K. NAKAMOTO. — Obra citada, pág. 111.
- (22) C. N. RAO. — *Chemical applications of infrared spectroscopy*. Academic Press, N. Y. (1963), pág. 355.
- (23) K. NAKAMOTO. — Obra citada, pág. 98.
- (24) K. NAKAMOTO. — Obra citada, pág. 172.
- (25) C. N. R. RAO. — Obra citada, pág. 339.
- (26) K. NAKAMOTO. — Obra citada, pág. 111.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE ALGUNOS COMPLEJOS DE NIQUEL (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 electronic (6300-33000 cm^{-1} range) and infrared spectra (4000-250 cm^{-1} range) of 12 the nickel divalent complexes of twelve different α -aminoacids were recorded. From the apperance of the reflectante spectra were deduced inferences about the cromophore present in every case. The frecuencies of the stretching vibrations of the $\text{—}\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}\text{—H}$, $\text{—}\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}\text{=O}$, —O—Me and $\text{—}\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}\text{—Me}$ bonds rendered informations about the strenght and covalent character of the core present in those complexes.

Introducción

En un trabajo anterior (1) se han descrito las propiedades megnéticas y espectroscópicas infrarrojas de los complejos de cobalto divalente que forman doce α -aminoácidos diferentes. De ellas, así como de los comportamientos químicos observados durante la preparación de los complejos, se deducen una serie de indicios sobre el carácter y robustez relativa de los enlaces ligando-metal presentes en cada complejo.

Entre las conclusiones más interesantes de la labor experimental realizada en (1) está la posible influencia que ejerce en la aparición de complejos anhidros o hidratados la distinta longitud y ramificación de la cadena hidrocarbonada que forma el resto unido a cada grupo α -aminácido. Ahora bien, como la dificultad encontrada en recrystalizar de agua los complejos de cobalto (II), dada su fácil oxidabilidad al aire, pudiera haber falseado las conclusiones allí obtenidas, en lo que sigue se describen los resultados que aparecen al trabajar con doce complejos de níquel divalente formados por los mismos doce α -aminoácidos empleados en (1). La nula capacidad de oxidarse al aire que presenta el Ni^{2+} nos ha permitido recrystalizar de agua sin especiales precauciones los complejos preparados, con lo que el grado de hidratación con que aparecen debe de depender sólo de las propias restricciones estructurales internas de los propios compuestos.

Además de lo anterior, los datos espectroscópicos nos han permitido corroborar muchas de las conclusiones obtenidas en (1) respecto a la naturaleza del cromoforo presente en estos complejos, así como comprobar algunas de las asignaciones de frecuencias IR llevadas a cabo en la publicación citada, en especial las correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{Me—N}}$ y $\nu_{\text{Me—O}}$.

* Es una parte de la Tesis Doctoral de T. Alfaro.

Preparación y caracterización de los complejos

1. Aminoácidos utilizados

Los productos empleados fueron los mismos ya descritos en (1). Se emplearon sin más purificación.

2. Obtención de los complejos

2.1. El complejo de níquel de la glicina se obtuvo por reacción de cantidades estequiométricas del α -aminoácido, hidróxido de bario y sulfato de níquel, en la proporción glicina-níquel de 2 a 1. Una vez filtrado el sulfato de bario precipitado, la disolución sobrenadante de color azul, cuyo pH era igual a 7, se trató con alcohol de 96 por ciento hasta que apareció un sólido azul claro que, una vez filtrado y lavado con alcohol, se secó en una estufa a 40°C.

2.2. Los complejos de níquel de los α -aminoácidos: l-alanina, l- α -aminobutírico, l-norvalina, α -aminoisobutírico, l-valina, l-serina y l-treonina, se obtuvieron todos por métodos normales semejantes a los descritos en la literatura (2) y (3). En todos los casos, el α -aminoácido es suficientemente soluble en agua para que pueda añadirse disuelto en la cantidad deseada sobre la disolución acuosa de acetato de níquel. Las disoluciones azules así formadas, de pH próximo a 6, se trataron con acetona hasta que precipitó el complejo de níquel correspondiente. En general era suficiente añadir un volumen de acetona igual al existente de disolución acuosa. Los sólidos obtenidos se recogieron por filtración, se lavaron con acetona y se secaron en estufa a unos 40°C.

2.3. Los complejos de níquel de los α -aminoácidos l-norleucina, l-isoleucina, l-leucina y l-fenilalanina, se obtuvieron por reacción entre las sales sódicas de los aminoácidos correspondientes y sulfato de níquel siguiendo un método análogo al descrito en (1) para los correspondientes complejos de cobalto divalente. Este método es normal para la preparación de estos cuerpos y no merece mayor discusión.

Los sólidos precipitados a pH del orden de 6 se filtraron, lavaron repetidas veces con alcohol y se secaron a 40°C en estufa.

En general, los complejos de níquel de estos últimos α -aminoácidos son más insolubles en agua que los de los compuestos reseñados en los dos apartados anteriores.

3. Fórmulas químicas de los complejos preparados

Una vez obtenidos todos los compuestos deseados se recrystalizaron de agua, salvo en el caso de los quelatos de níquel de l-norleucina, l-leucina y l-fenilalanina pues, éstos, resultaron ser prácticamente insolubles en este disolvente aun en caliente. Los productos finales de las cristalizaciones se recogieron, secaron en estufa a 40°C y se analizaron de sus contenidos en C, H y N en un analizador elemental Perkin-Elmer modelo 240. Los resultados de los análisis se dan en la Tabla 1, junto con los valores de tantos por ciento teóricos que corresponden a las fórmulas reseñadas en la primera columna de dicha Tabla. La presencia o no de agua en el complejo, deducida a partir de los análisis elementales, se comprobó por espectroscopía IR.

TABLA 1

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

Complejo	Teóricos			Hallados		
	N %	C %	H %	N %	C %	H %
Glicinato . 2H ₂ O	11.55	19.78	4.98	11.62	19.57	5.02
l-alaninato . 2H ₂ O	10.34	26.59	5.96	10.28	26.78	5.95
l- α -aminobutirato . 2H ₂ O	9.38	32.14	6.76	9.26	32.30	6.60
l-norvalinato anhidro	9.64	41.26	6.93	9.56	40.96	6.90
l-norleucinato anhidro	8.78	45.15	7.60	8.78	45.16	7.33
α -aminoisobutirato . 2H ₂ O	9.38	32.14	6.76	9.46	32.16	6.85
l-valinato . 2H ₂ O	8.56	36.72	7.41	8.63	36.95	7.34
l-isoleucinato . 2H ₂ O	7.88	40.58	7.96	7.72	40.19	8.06
l-leucinato anhidro	8.78	45.15	7.60	8.69	44.55	7.56
l-fenilalaninato . 2H ₂ O	6.62	51.09	5.72	6.62	50.88	5.87
l-serinato . 2H ₂ O	9.25	23.79	5.33	9.10	23.75	5.52
l-treoninato . 2H ₂ O	8.46	29.03	6.10	8.38	28.97	6.12

Comportamiento espectroscópico IR

Los espectros infrarrojos de los compuestos reseñados en la Tabla 1 se realizaron en la zona de 4000-2000 cm⁻¹ empleando dispersiones en policlorotrifluoroetileno y ventanas de NaCl y en la zona de 2000 a 650 cm⁻¹ utilizando pastillas de KBr en un instrumento Beckman IR 20A. En la zona de 650 a 200 cm⁻¹ en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 225 utilizando dispersiones en nujol y ventanas de CsI.

TABLA 2

Espectros IR en la región de 4000 a 1200 cm⁻¹ de los complejos de níquel preparados

Compuesto	4000 - 3000 cm ⁻¹			1700 - 1300 cm ⁻¹		
	ν_{O-H}	ν_{N-H}	ν_{2N-H}	δ_{O-H}	$\nu_{anti.} - COO^-$	$\nu_{sim.} - COO^-$
Glicinato . 2H ₂ O	3205 (f)	3350 (m)	3295 (m)	difusa	1598 (f)	1422 (m)
l-alaninato . 2H ₂ O	ancha	3330	***	1680 (m)	1572 (f)	1410 (m)
l- α -aminobutirato . 2H ₂ O	3180 (m)	3345 (m)	3290 (m)	*	1590 (f)	1406 (m)
l-norvalinato anhidro	—	3378 (m)	3282 (m)	—	1590 (f)	1403 (m)
l-norleucinato anhidro	—	3375 (m)	3282 (m)	—	1593 (f)	1408 (m)
α -aminoisobutirato . 2H ₂ O	ancha	3335	***	1670 (m)	1590 (f)	1405 (m)
l-valinato . 2H ₂ O	3170 (m)	3335 (m)	3265 (m)	1680 (m)	1595 (f)	1422 (m)
l-isoleucinato . 2H ₂ O	3170 (m)	3335 (m)	3263 (m)	1680 (m)	1585 (f)	1417 (m)
l-leucinato anhidro	—	3385 (m)	3295 (m)	—	1600 (f)	1422 (m)
l-fenilalaninato . 2H ₂ O	difuso	3375 (m)	3320 (m)	*	1605 (f)	1415 (m)
l-serinato . 2H ₂ O	$\approx$ 3200	3345 (m)	3272 (m)	1710 (m)	1600 (f)	1425 (m)
l-treoninato . 2H ₂ O	$\approx$ 3200	3312 (m)	3255 (m)	1690 (m)	1615 (f)	1408 (m)

* No se encuentra ninguna banda distingible en esta zona a pesar del agua presente.

** Representan el valor del máximo en una banda ancha.

*** No se puede reconocer banda alguna.

TABLA 3

Espectros IR en la zona de 650-200 cm^{-1} de los complejos preparados

Glicinato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> -alaninato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> - α -aminobutirato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> -norvalinato anhídrido	<i>l</i> -norleucinato anhídrido	α -aminoisobutirato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> -valinato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> -isoleucinato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> -leucinato anhídrido	<i>l</i> -fenilalaninato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> -serinato . $2\text{H}_2\text{O}$	<i>l</i> -treoninato . $2\text{H}_2\text{O}$	Asignaciones
—	580 (m)	descenso	—	580 (m)	—	(567) (m)	—	569 (m)	588 (m)	descenso	588 (m)	ρ , C = O
525 (m)	552 (m)	552 (m)	548 (m)	—	560 (m)	539 (m)	544 (m)	—	544 (m)	535 (m)	525 (m)	
—	(502) (hd)	(506) (hd)	(513) (hd)	—	(508) (hd)	—	—	—	—	(502) (hd)	—	
—	468 (d)	—	—	480 (d)	—	—	—	747 (dd)	482 (d)	—	472 (m)	
440 (dd)	—	—	448 (dd)	444 (d)	—	—	440 (dd)	448 (d)	466 (d)	—	—	
—	—	400 (d)	—	409 (d)	409 (d)	419 (d)	—	400 (d)	398 (dd)	412 (m)	—	ν , Me — N
—	380 (d)	388 (d)	387 (d)	393 (d)	396 (d)	—	390 (d)	383 (d)	396*-376 (dd)	396*-381 (m)	381 (d)	
347 (m)	348 (hd)	—	—	—	—	366** -350 (d)	363 (dd)	—	347 (dd)	344 (d)	344 (dd)	
—	—	320 (d)	334 (d)	336 (m)	329 (d)	—	—	—	—	—	320 (m)	ν , Me — O
286 (m)	306*-296 (m)	308*-296 (d)	296 (d)	312 (dd)	308 (d)	314 (d)	318 (dd)	322 (m)	316 (m)	296 (m)	312 (m)	
545 (d)	230 (dd)	264 (d)	260 (d)	**242 (dd)	260 (d)	250 (d)	255 (m)	233 (m)	270 (d)	272 (m)	276*-256 (m)	
descenso	—	208 (d)	descenso	210 (d)	descenso	descenso	descenso	213 (dd)	207 (m)	218 (d)	descenso	

* Dobletes.

** Triplete.

Las frecuencias asignadas en las zonas de interés para nuestro estudio se dan en las Tablas 2 y 3.

Comportamiento espectroscópico en las regiones visible y ultravioleta

1. Espectros en estado sólido

Mediante un aparato CARY modelo 17 provisto de un accesorio de reflectancia difusa que trabaja según el método de la esfera integrante, se obtuvieron los espectros en la región visible-ultravioleta de los complejos ya descritos. Se empleó como patrón de reflexión el MgCO_3 y los espectros se recogieron en la zona de 1750 a 300 nm.

Todos los espectros poseen en principio un esquema de bandas muy semejantes. Aparece una absorción hacia 10.000 cm^{-1} , otra hacia 17.000 cm^{-1} y una tercera a veces formada por dos bandas solapadas, ostensiblemente visibles, hacia 27.000 cm^{-1} . Los valores de λ de las absorciones que les corresponden se dan en la Tabla 4.

TABLA 4

Espectros en la región 1750-300 nm. de los complejos de níquel aquí estudiados

Complejo	ν_1 cm^{-1}	ν_2 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}	ν_4 cm^{-1}
Glicinato . $2\text{H}_2\text{O}$	10580***	16670	26110	(28010)
l-alaninato . $2\text{H}_2\text{O}$	10600***	16720	26110	28410
l- α -aminobutirato . $2\text{H}_2\text{O}$	11240	16950	26180	28170
l-norvalinato anhidro	8080-11788	15625	24516	27435
l-norleucinato anhidro	8300-11737	15848	23981	27700
α -aminoisobutirato . $2\text{H}_2\text{O}$	10220	16530	26110*	—
l-valinato . $2\text{H}_2\text{O}$	10180	16390	25710*	—
l-isoleucinato . $2\text{H}_2\text{O}$	10250	16500	25780*	—
l-leucinato anhidro	8080-11905	15700	24390	27397
l-fenilalaninato . $2\text{H}_2\text{O}$	11200	17150	26040	28570
l-serinato . $2\text{H}_2\text{O}$	9430-11150	16800	26180	28330
l-treoninato . $2\text{H}_2\text{O}$	10160	16130	26460**	—

* Bandas algo asimétricas hacia cortas λ .

** Banda muy asimétrica.

*** Banda asimétrica hacia largas λ .

Los espectros por reflexión de los tres complejos que aparecen como compuestos anhidros son muy semejantes entre sí, especialmente en la zona de $24000\text{-}27000\text{ cm}^{-1}$, donde son claramente visibles dos bandas. Con el fin de ver hasta qué punto era cierta esta suposición se hizo un análisis matemático del espectro del bis-l-norvalinato de níquel utilizando el programa SALVAL (4). Los resultados, que están dentro del 10 por mil por su proximidad a la envolvente, se recogen en la Tabla 5.

TABLA 5

Bandas calculadas mediante el programa SAVAL para el espectro del bis l-norvalinato de níquel

Posición nm.	Altura en el máximo. Base arbitraria	Semianchuras. Base arbitraria
1237.6	0.1051	0.1749
848.3	0.1513	0.2265
742.4	0.0312	0.0259
640.0	0.1719	0.2140
407.9	0.0942	0.0671
364.5	0.1972	0.0962

2. Espectros en disolución acuosa

Se obtuvieron los espectros de los complejos solubles en agua en cantidad suficiente para poder realizarlos cómodamente por transmitancia, llevando a cabo las operaciones precisas para calcular los coeficientes de extinción de las bandas principales. En todos los casos se utilizaron tres disoluciones de concentraciones próximas a 30.000, 15.000 y 7.500 γ , respectivamente, por centímetro cúbico y se emplearon células de cuarzo de 1 cm de espesor. Los compuestos, en los que tal método de trabajo se pudo emplear, fueron: glicinato, l-alaninato, α -aminoisobutirato, l-serinato y l-treoninato de níquel respectivamente.

Los complejos de níquel de los α -aminoácidos l-norvalina, l-isoleucina y l-valina se disuelven en agua menos que los anteriormente nombrados pero, sin embargo, es posible obtener espectros ultravioletas suficientemente representativos utilizando disoluciones saturadas a temperatura ambiente. Con este método y células de 1 cm. de espesor se producen transmitancias del 77, 85 y 88 por ciento respectivamente en los picos de las ban-

TABLA 6

Espectros visible-ultravioleta de los complejos de níquel obtenidos en disolución acuosa

Complejo	ν_1 cm^{-1}	ϵ_1	ν_2 cm^{-1}	ϵ_2	ν_3 cm^{-1}	ϵ_3
Glicinato	9850	6.7	16130	4.9	27030	8.5
l-alaninato	9950	6.4	16130	4.5	27030	7.9
l- α -aminobutirato	10000	7.1	16130	5.1	27030	8.4
l-norvalinato	9950	—	16130	—	27030	—
α -aminoisobutirato	10000	7.4	16230	5.0	27030	7.8
l-valinato	10000	—	16260	—	27030	—
l-isoleucinato	9900	—	16130	—	27030	—
l-serinato	10000	7.3	16130	4.8	27030	8.4
l-treoninato	9950	7.3	16130	4.8	27030	9.4
l-fenilalaninato*	≈ 10310	—	≈ 16000	—	≈ 27400	—
l-norleucinato*	≈ 10260	—	≈ 16000	—	≈ 27030	—
l-leucinato*	≈ 10260	—	≈ 16130	—	≈ 27030	—

* Se hicieron en células de 10 cm. de espesor.

das principales. Como no se consideró útil determinar las concentraciones de las disoluciones saturadas no se pudieron calcular coeficientes de extinción.

Finalmente, los complejos de níquel de los α -aminoácidos l-fenilalanina, l-norleucina y l-leucina producen disoluciones saturadas de tan baja concentración, que aun empleando células de 10 cm. de espesor los espectros obtenidos son muy poco representativos. Únicamente se vislumbraron unas débiles absorciones en las zonas donde aparecen los transitos d—d en los demás complejos cuya solubilidad en agua es mayor pero, en general, los espectros tienen una deleznable apariencia en los tres casos.

Todos los resultados obtenidos se dan en la Tabla 6.

Es evidente, a la vista de los coeficientes de extinción reseñados en la Tabla 6, que todas las bandas que aparecen corresponden a transitos d—d del ión níquel.

Discusión de los resultados

1. Cromoforo presente en los complejos

Los datos de las Tablas 4 y 6 ponen de manifiesto en forma clara que el entorno de átomos enlazados con el ión Ni (II) pose una simetría pseudooctaédrica, y ello, tanto en los complejos sólidos como en los complejos en disolución acuosa.

Teniendo en cuenta este resultado no se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad magnética en los complejos toda vez que, de ellas, no se hubiese podido obtener información adicional alguna sobre tal cromoforo.

De acuerdo con la teoría simple del campo cristalino, un ión d^8 en un campo octaédrico debe de presentar tres bandas permitidas d—d de absorción, cuyas posiciones están por ejemplo, en 8700, 14500 y 25300 cm^{-1} en el caso del complejo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (5) o en 10700, 17500 y 28200 cm^{-1} en el del $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (6).

En el caso de complejos en que los seis ligandos no son todos iguales, pueden aparecer espectros con diferentes números y posición de las bandas d—d, según cual sea la simetría del cromoforo. Así una distorsión tetragonal del campo octaédrico que condujese a una simetría D_{4h} (cromoforo NiA_4B_2 con los ligandos B en posiciones trans por ejemplo) produciría el desdoblamiento en doblete de cada una de las tres bandas permitidas en el complejo octaédrico regular. En estos dobletes, los máximos de absorción estarán tanto más separados entre sí cuanto mayor sea la diferencia entre las acciones perturbadoras de los ligandos situados en el plano meridiano del octaedro y las de los colocados en los vértices por encima y debajo de dicho plano. Si, como es previsible en nuestro caso, la estructura del complejo fuese de simetría D_{2h} (cromoforo $\text{NiA}_2\text{B}_4\text{C}_2$ con todas las parejas de ligandos en trans), las tres transiciones d—d permitidas en el campo octaédrico regular se desdoblarían en tres tripletes, cuyos centros de gravedad respectivos estarían en las posiciones correspondientes al máximo de cada banda octaédrica. Finalmente, para un complejo cuyo cromoforo fuese NiA_4B_2 , pero en el que, al estar los ligandos B en «cis» no existe centro de simetría, el esquema de bandas sería igual que el de un complejo octaédrico regular.

Aplicando estos esquemas a nuestros complejos se deduce que, en disolución acuosa, todos ellos parecen poseer una estructura «cis» del tipo NiA_4B_2 , pues presentan tres bandas muy simétricas cuyas posiciones promedio son: 10000, 16100 y 27000 cm^{-1} respectivamente sin embargo, en estado sólido, ya existen entre ellas diferencias de comportamiento. En principio los espectros de la Tabla 4 se pueden agrupar en tres clases: a) Espectros en los que aparecen tres bancadas cuyas posiciones están aproximadamente en 10000, 16000 y 26000 cm^{-1} respectivamente, siendo estas bandas bastante simétricas, b) Espectros de complejos hidratados que presentan cuatro bandas, una hacia 10500 cm^{-1} , o hacia 16700 cm^{-1} y dos en las zonas de 26000 y 28000 cm^{-1} respectivamente y c) Espectros de complejos anhidros en los que, aparentemente, aparece una banda en unos 11500 cm^{-1} , otra en 16000 cm^{-1} , una tercera en 24800 cm^{-1} y la cuarta en 27200 cm^{-1} respectivamente.

En el grupo a) se incluyen los complejos: α -aminoisobutirato hidratado, l-valinato hidratado, l-isoleucinato hidratado y l-treoninato hidratado. Sobre ellos, se podría concluir a partir de los espectros V—UV que, al igual que sucede con los complejos en disolución, la forma estructural del grupo complejo debe de ser la pseudooctaédrica «cis». En apoyo de esta conclusión está la estructura cristalina microscópica, resuelta por rayos X (7), del diacuo bis α -aminoisobutirato de níquel divalente, de la que se deduce la posición «cis» de las dos moléculas de agua.

En el grupo b) se encuentran los complejos: glicinato hidratado, l-alaninato hidratado, l- α -aminobutirato hidratado, l-fenilalaninato hidratado y l-serinato hidratado. De todos ellos, sólo el l-serinato presenta el esquema de bandas que correspondería a una simetría D_{4h} con las moléculas de agua en posición «trans».

Como es sabido, de los tres dobletes que debieran de aparecer en el espectro V—UV de un complejo D_{4h} «trans», el de 16000 cm^{-1} , raramente se desdobra en forma visible en las dos bandas que lo forman. Ello se debe a que la separación entre los máximos de las bandas que lo componen es pequeña y, en cualquier caso, menor que la que se halla para los dobletes de 10000 y 27000 cm^{-1} , respectivamente. Respecto a estos últimos, los valores que aparecen en la Tabla 4 dan para el l-serinato: 1720 cm^{-1} para el de 10000 cm^{-1} y 2150 cm^{-1} para el de 27000 cm^{-1} , separaciones que están de acuerdo con lo que predice la teoría en el sentido de ser mayor la separación entre las bandas del doblete que procede del tránsito ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ octaédrico que la que se halla en el caso de las que proceden de la transición ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ octaédrica.

El resto de los complejos del grupo podría parecer a primera vista que no está de acuerdo con las exigencias del esquema teórico, pues salvo el diacuo bis l-serinato de Ni(II) en la zona de 10000 cm^{-1} sólo presentan una banda. Sin embargo, tal banda es muy asimétrica hacia largas λ , lo que podría esconder la real existencia de dos bandas parcialmente superpuestas. Por el momento, la interpretación de que el espectro que presentan todos estos complejos corresponde a una simetría D_{4h} con las dos H_2O en posición «trans» encuentra únicamente un apoyo adicional en la estructura cristalina microscópica del glicinato bihidratado de níquel (8), compuesto cuya estructura es la de un «trans-complejo», con las dos moléculas de agua situadas por encima y debajo del plano meridiano que forman alrededor del níquel los dos grupos quelantes α -aminoácido. Hay que decir que, en parte, también la estructura cristalina microscópica del diacuo bis l-serinato de Ni(II), resuelta por Van der Helm y Bilayet Hossain (9), apoya lo dicho pues, si bien este complejo posee los dos grupos aminoácido en posición cis, ambos están en el plano meridiano del octaedro, ocupando las dos moléculas de agua los vértices superior e inferior del citado octaedro. Es decir, si se supone que los nitrógenos y oxígenos quelantes del aminoácido producen igual perturbación eléctrica sobre el ión níquel, el complejo dihidratado de la l-serina podría considerarse, como muestra su espectro V—UV, un complejo «trans». Realmente, su carencia de centro de simetría, debiera llevarle a poseer un espectro d—d semejante al que presentan los complejos NiA_2B_2 «cis» antes discutidos sin embargo, ello no es así.

Finalmente, los complejos del grupo c): l-norvalinato anhidro, l-norleucinato anhidro y l-leucinato anhidro, presentan un esquema de bandas correspondiente a un complejo D_{4h} pues, según ponen de manifiesto los datos de la Tabla 5, que dan las bandas más probables que componen la envolvente hallada experimentalmente, aparecen dos absorciones en la zona de 10000 cm^{-1} y otras dos en la de 27000 cm^{-1} .

Así pues, los complejos anhidros preparados son también pseudooctaédricos y presentan una simetría cercana a la D_{4h} .

Todos los resultados de la espectroscopía V—UV en estado sólido responden a un cromóforo $[Ni, 2N, 4O]$, cromóforo que en los casos de complejos «trans», presenta espectros que están bastante de acuerdo con una simetría D_{4h} . Este último hecho, indica sin duda que las acciones perturbantes de los átomos donores del plano meridiano, 2N y 2O, son muy parecidas lo que revela la gran semejanza existente entre las capacidades ligantes de los grupos $-COO^-$ y NH_2 de los α -aminoácidos.

Es interesante indicar que en los complejos anhidros la separación entre los dos componentes del doblete de 27000 cm^{-1} es de unos 2900 cm^{-1} (datos Tabla 5) mientras que vale 2180 cm^{-1} como promedio en los complejos dihidratados. Este hecho revela que la diferencia de las acciones perturbadoras en el plano meridiano y eje Z es mayor en los compuestos anhidros que en los hidratados, lo que debe de corresponder a que los ligandos apicales en los compuestos anhidros perturban menos al Ni^{2+} que las moléculas de agua actuantes como tales en los compuestos hidratados.

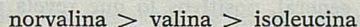
Finalmente, hay que decir que la disolución en agua de todos los complejos conduce a la forma «cis» de los mismos por lo que, ésta, parece ser la termodinámicamente más estable. El que en sólido sólo aparezca la misma en el caso de las cadenas ramificadas debe de ser una consecuencia de la operación de fuerzas reticulares.

2. Influencia del resto orgánico del α -aminoácido utilizado en el carácter hidratado o anhidro de los complejos de níquel que forma

Los datos de las Tablas 1 y 2 parece que corroboraron las conclusiones obtenidas en (1) para los paralelos complejos de cobalto (II), pues los compuestos que aparecen como anhidros son los formados por los α -aminoácidos que poseen cadenas con mayor número de átomos de carbono y, dentro de ello, con ramificaciones menos voluminosas en las proximidades del grupo funcional. En este sentido, la teoría de la formación de una especie de polímero a través de otros oxígenos carboxílicos, para suministrar los quinto y sexto ligandos sustituyentes de las moléculas de agua que actúan como tales en los complejos hidratados provenientes de los α -aminoácidos de cadenas más cortas, parece operante también en los complejos de níquel que hemos estudiado aquí.

En apoyo de esta interpretación es interesante decir que, en forma cualitativa, los complejos de níquel de los aminoácidos glicina, l-alanina, l- α -aminobutírico, α -aminoisobutírico, serina y treonina son perfectamente solubles en agua. Al menos, se pueden preparar disoluciones acuosas que contienen alrededor de 30 gr. por litro del respectivo producto.

Los complejos de normalina, valina e isoleucina ya son mucho menos solubles pues, como hemos dicho antes, en los espectros visibles ultravioletas de sus disoluciones saturadas se obtuvieron transmitancias superiores al 80 por ciento en todos los casos. El orden cualitativo decreciente de solubilidad en agua en estos complejos es:



Finalmente, los complejos de los α -aminoácidos norleucina, leucina y fenilalanina, prácticamente no se disuelven en agua.

Es verdad que los complejos de níquel más insolubles en agua son los que poseen restos orgánicos más grandes, pero también lo es que el complejo de níquel de la l-fenilalanina aparece hidratado, a pesar de poseer el resto más «orgánico» de todos los α -aminoácidos empleados, frente a los norleucina y leucina que poseen cadenas con menos átomos de carbono.

Tsi pues, la razón última de anhidricidad de los complejos de níquel que forman norleucina y leucina parece radicar en la posibilidad de formar un entramado polímero, cuya aparición se ve favorecida por la «forma» de la cadena hidrocarbonada que poseen.

3. Carácter del enlace carboxilato metal

De los datos de la Tabla 2 se deducen los valores de $\Delta(\nu_{\text{antisimétrica}} - \nu_{\text{simétrica}})$, correspondientes a las frecuencias de tensión del enlace $>\text{C}=\text{O}$ del grupo carboxilato que aparecen en la Tabla 7.

TABLA 7

Valores de Δ para los complejos de níquel preparados

Compuesto	Δ amino ácido en cm^{-1}	Δ complejo de níquel en cm^{-1}	"dif"
Glicinato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180*	176	-4
l-alaninato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	178	182	+4
l- α aminobutirato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	163	184	+21
l-norvalinato anhidro	171	187	+16
l-norleucinato anhidro	175	185	+10
α -aminoisobutirato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	169	185	+16
l-valinato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	162	173	+11
l-isoleucinato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170	168	-2
l-leucinato anhidro	172	178	+6
l-fenilalaninato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156	190	+34
l-serinato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	188*	150	-38
l-treoninato $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	207*	177	-30

* Este valor procede de un espectro realizado por nosotros.

En la Tabla 7 aparecen también los valores de Δ correspondientes a los aminoácidos puros, obtenidos según lo descrito en (1), así como las "dif" en el sentido $\Delta_{\text{complejo}} - \Delta_{\text{aminoácido}}$.

Como sucedía en el caso de los complejos de cobalto (1), las diferencias Δ existentes en los compuestos de níquel, son muy semejantes a las Δ correspondientes a los α -aminoácidos puros.

Si tenemos en cuenta la forma ionizada del grupo α -aminoácido en los compuestos sólidos, este hecho indica que, posiblemente, el grupo $-\text{COO}^-$ en los complejos de níquel preparado es, como sucedía en los correspondientes complejos de cobalto, bastante «iónico». Sin embargo, dejando aparte los l-serinato y l-treoninato compuestos en los que posiblemente hay un error de asignación de la vibración ν_{antisim}^* , puede decirse que los valores de «dif» son, en general, positivos lo que revela un pequeño aumento del carácter covalente del enlace carboxilato-níquel respecto al que posee en el caso de la unión carboxilato-ión $-\text{NH}_3^+$.

4. Frecuencias de tensión $\nu_{\text{Me-N}}$ y $\nu_{\text{Me-O}}$

Los valores de frecuencias de absorción para las bandas aparecidas en la zona de $650\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ que se resumen en la Tabla 3 parecen corroborar hallazgos hechos en (1). Existen cuatro zonas bien diferenciadas.

La de $525\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ formada por una o dos bandas, por lo general bastante destacadas que se podría asignar a la vibración de deformación fuera del plano del $\text{C}=\text{O}$ o (γ) a vibraciones del agua.

La región de $400\text{--}381\text{ cm}^{-1}$ en la que, por lo general, aparecen dos bandas, y que según los argumentos dados en (1) se podría asignar a la vibración de tensión $\nu_{\text{Me-N}}$. El que aparezcan una o dos bandas, podría estar relacionado con el carácter cis o trans de los complejos correspondientes o con el grado de distorsión presente en cada complejo.

* Lo mismo sucedía en el l-serinato de cobalto (II) (1).

La región de 296 a 326 cm^{-1} en la que también aparecen a veces varias bandas, es atribuida a las vibraciones ν Me—O, posiblemente correspondientes a los enlaces carboxilato metal. Las razones para esta asignación se discutieron en (1). También la aparición de varias bandas en la zona puede estar relacionada con las distorsiones del octaedro de coordinación que existe en cada complejo.

Finalmente, entre 230 y 270 cm^{-1} aparece en todos los casos una banda bastante destacada, banda que también estaba presente en algunos complejos de cobalto (II). Dado que aparece en todos los complejos, tanto anhidros como hidratados, no se puede asignar al enlace Me—OH₂. Sin embargo, su intensidad, es comparable a la de las vibraciones O—Me del enlace carboxilato-metal, por lo que parece necesario realizar más trabajo experimental antes de pronunciarse en uno u otro sentido sobre su asignación.

Aquí, en forma comparable a como sucedía en los complejos de Co(II), las bandas de alrededor de 300 cm^{-1} son algo más intensas por lo general que las que aparecen hacia 400 cm^{-1} , lo cual está de acuerdo con las asignaciones hechas en función de los distintos cambios de momento dipolar, que acompañarán a las vibraciones correspondientes.

Finalmente, es interesante recalcar que las frecuencias halladas aparecen prácticamente en los mismos lugares tanto para los complejos de níquel(II) estudiados aquí como para los de cobalto(II) descritos en (1), cosa que pone de manifiesto la comparable robustez de los enlaces presentes en ambos casos.

5. Frecuencias N—H en los complejos estudiados

De los valores de ν_1 (NH) y ν_2 (NH) de la Tabla 2 se deduce que, en los complejos hidratados, la diferencia $\nu_1 - \nu_2$ es del orden de 50-70 cm^{-1} (62,5 como promedio de siete valores) mientras que es del orden de 90-100 cm^{-1} (93 como promedio de tres valores). Este hecho, que se produce también en los complejos de cobalto de los mismos ácidos, revela que el grupo —NH₂ se vuelve más asimétrico, cosa que se podría explicar suponiendo que en los complejos anhidros el enlace nitrógeno-níquel es más robusto.

Conclusión

Como resultado final de este estudio se podría decir que las razones que más influyen en la estructura adoptada por los complejos de níquel formados por α -aminoácidos son las que se derivan del empaquetamiento reticular. La primera esfera de coordinación del complejo es prácticamente equivalente en todos los casos y, únicamente, la necesidad de alcanzar la exacoordinación determina en los complejos anhidros la existencia de distorsiones mayores que las existentes en los hidratados. En ningún caso, el par de ligandos —NH₂ y —COO⁻ es capaz de dar lugar a un complejo tetracoordinado. Finalmente, parece bastante claro que el resto de la cadena unida al grupo α -aminoácido influye muy poco en sus propiedades ligantes pues aun en los casos de sustituyentes —OH en β , las constantes físico-químicas del cromóforo apenas varían.

Agradecimientos

T. A. L. agradece al M. E. C. la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador durante tres años, ayuda que le permitió realizar su Tesis Doctoral.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. GÓMEZ BELTRÁN y T. ALFARO LOZANO: Rev. Academia Ciencias Zaragoza. 31, núm. 3 y 4, 195 (1975).
- (2) V. S. SHARMA, H. B. MATHUR y A. B. BISWAS: Indian. J. Chem. 2 (7), 257 (1964).
- (3) M. M. RAMEL y M. R. PARIS: Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 1359 (1967).
- (4) A. VALERO CAPILLA: Tesis Licenciatura, Zaragoza (1975).
- (5) B. N. FIGGIS: *Introduction to Ligand Fields*. Interscience, N. Y. (1966).
- (6) C. J. BALLHAUSEN: *Introduction to Ligand Field Theory*. MacGraw Hill, N. Y. (1962).
- (7) T. NOGUCHI: J. Chem. Soc. Japan. 35, 99 (1962).
- (8) A. J. STOSICK: J. Am. Chem. Soc. 67, 365, (1945).
H. C. FREEMAN y J. M. GUSS: Acta Cryst. B, 24, 1133 (1968).
- (9) D. VAN DER HELM y M. BILAYET HOSSAIN: Acta Cryst. B, 25, 457 (1969).

DETERMINACION POLAROGRAFICA DE TALIO

P O R

J. AZNÁREZ ALDUÁN y J. R. CASTILLO

Departamento de Química Analítica de la Facultad
de Ciencias de Zaragoza (España)

Abstract

Little research work has been done on the polarographic study of Thallium (III), owing either to the spontaneous reduction of Thallium (III) to Thallium (I) in contact with Mercury in acid solutions, or to the precipitation of hydrated Thallium (III) oxide in basic medium.

In this work, the polarography of Thallium (III) and Thallium (I) is studied in alkaline solutions, using as electrolyte support, EDTA/NaOH, Sodium Tartrate/NaOH or Triethanolamine/NaOH solutions. In these solutions, Thallium (III) ions are masked by electrolyte support.

The polarograms obtained have been studied and can be used for the determination of Thallium (III) - Thallium (I) mixtures.

The Thallium (III) reduction in the same polarographic cell by ascorbic acid, owes the Thallium total determination and also the using of the well-known standard addition method.

La polarografía del talio se ha efectuado tradicionalmente con soluciones de talio (I) (1, 2, 3) en diferentes electrolitos soporte, proporcionando ondas polarográficas muy bien definidas, con potenciales de onda media muy constantes. Por el contrario, el talio (III) apenas se ha estudiado polarográficamente (4, 5, 6) ya que en medio ácido, el potencial redox del sistema talio (III)/talio (I) es muy alto (7) y en contacto con el mercurio se produce la reducción espontánea del talio (III) a talio (I), (8). En medios menos ácidos, neutros o alcalinos, se produce la fácil hidrólisis del Tl (III), dando lugar a la precipitación de óxido de talio (III) hidratado. Recientemente, Bhadra y colaboradores (9) han efectuado un estudio polarográfico del talio (III) en medio alcalino, enmascarado con trietanolamina, con la que forma un complejo que impide la precipitación de óxido de talio (III) hidratado, al mismo tiempo que el potencial redox formal baja notablemente de valor en medio alcalino. La finalidad del presente trabajo es el estudio polarográfico del talio (I) y (III), en presencia de sustancias con las que sea previsible la formación de complejos con el talio (III), en especial sustancias poli-oxidriladas. En este sentido se han utilizado: EDTA, ácidos tartárico, cítrico, trietanolamina, polialcoholes, fluoruro, etcétera.

Parte experimental

Los polarogramas se han efectuado a $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$, con un Polarógrafo LKB con registrador Speedomax de Leeds-Northrup, con electrodo de gotas de mercurio Radiometer y cubeta termostática de dobles paredes. Para evitar la contaminación por iones cloruro cuando se ha empleado Electrodo Saturado de Calomelanos como ánodo, se ha utilizado un puente intermedio de perclorato sódico 2 M. En ocasiones se ha empleado mercurio como ánodo. La resistencia de la célula polarográfica en ambas condiciones era muy pequeña, y no era necesario efectuar corrección por caída de potencial. Esta resistencia se determinó mediante un puente de conductividades de Instrumental-Industrial.

Las características del capilar empleado son: $t = 3,855$ sg. y $m = 1,825$ mg. sg^{-1} , determinadas con potencial aplicado de $-0,50$ v. frente al Electrodo Saturado de Calomelanos.

Solución de perclorato de talio (I)

Se preparó disolviendo carbonato talioso en solución diluida de ácido perclórico, diluyendo seguidamente con agua redestilada. La concentración de la solución se determinó gravimétricamente en forma de cromato talioso. En ocasiones se ha preparado también a partir de sulfato talioso, Reactivo Análisis.

Solución de perclorato de talio (III)

La solución de perclorato de talio (III) se preparó disolviendo Tl_2O_3 en ácido perclórico en caliente y diluyendo con precaución de evitar la fácil hidrólisis del Tl (III). Se confirmó posteriormente la concentración de la solución, reduciendo el Tl (III) a Tl (I), y efectuando la determinación gravimétrica como cromato talioso.

La concentración de ambas soluciones ha estado comprendida entre 10^{-3} a 10^{-2} M (de 1 a 10 mM).

Las restantes soluciones empleadas, tal como EDTA 0,1 M, NaOH 0,4 N, tampón ácido acético/acetato sódico 0,1 M. etc., se han preparado a partir de productos de calidad Reactivo Análisis y Agua Redestilada.

Cuando ha sido necesario se ha empleado solución de Triton X-100 a una concentración final de 0,002 %, para la eliminación de los máximos polarográficos.

Las primeras experiencias se han efectuado con solución de EDTA 0,05 M/HAc 0,1 M./NaAc 0,1 M como electrolito base, con un pH de 4,4, 5, después de la adición de las soluciones de talio.

En la tabla 1, se exponen los resultados obtenidos con soluciones de talio (I). En el polarograma aparece una sola onda muy bien definida, sin necesidad de añadir supresor de máximos. El potencial de onda media es de $-0,475$ v. (frente al E. S. C.).

TABLA 1

I $i_d/m^2/3 \cdot t^{1/6} \cdot C$	Concentración $\text{Tl}^+ \text{ mM.}$	i_d microamp.	i_d/C microA.mM ⁻¹
2,06	0,20	0,77	3,85
2,08	0,25	0,97	3,88
2,06	0,34	1,31	3,85
2,10	0,61	2,40	3,93
2,05	0,97	3,72	3,84

DETERMINACION POLAROGRAFICA DE TALIO

Para una altura de mercurio de 60 cm. y temperatura de $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$, las características del capilar eran: $t = 3,855$ sg. y $m = 1,825$ mg. sg.^{-1} de Hg., con potencial aplicado de $-0,50$ v. frente al E. S. C.

Resultando un valor medio de 2,07 para la constante de la corriente de difusión I del Tl^+ ($I = i_d/m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$) en dicho electrolito soporte.

En la figura 1 puede observarse el polarograma obtenido con solución de talio (III) en el electrolito soporte anterior, de EDTA 0,05 M./HAc 0,1 M./NaAc 0,1 M., donde se ve la existencia de dos ondas polarográficas, una onda inicial próxima a cero voltios, cuyo potencial de onda medio no puede medirse con precisión, dado que está muy próximo a la onda anódica de disolución del mercurio. El potencial de onda media de la segunda onda polarográfica está situado en $-0,47$ v. que coincide prácticamente con el potencial de onda media determinado anteriormente con solución de talio (I).

En seguida se observa que el sistema no es estable. Repitiendo el polarograma en intervalos de tiempo, se observa cómo disminuye la altura de la onda debida al proceso de reducción $\text{Tl(III)} - \text{Tl(I)}$, aumentando simultáneamente la corriente de difusión de la reducción $\text{Tl(I)} - \text{Tl(0)}$. Es evidente que el Tl(III) en acidez HAc/NaAc, no es suficientemente enmascarado por la EDTA y es reducido espontáneamente por el mercurio.

A la vista de los resultados anteriores, se adopta como electrolito base solución de EDTA 0,05 M./NaOH 0,2 N. Con solución de talio (I), el polarograma presenta una onda muy bien definida con un potencial de onda media de $-0,52$ v. frente al E. S. C. En la Tabla 2, aparecen los valores obtenidos para la Constante de corriente de difusión (I), cuyo valor medio es de 2,07 a $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

TABLA 2

Concentración Tl^+ mM.	i_d microamp.	i_d/C microA.mM ⁻¹	I $i_d/m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$
0,15	0,58	3,87	2,07
0,25	0,95	3,80	2,03
0,38	1,45	3,82	2,04
0,51	1,98	3,88	2,08
0,74	2,96	4,00	2,14

Para comprobar que el proceso electródico se debe a un proceso de difusión, se han efectuado las determinaciones que se citan en la Tabla 3. En ella se observa que la corriente de difusión es proporcional a la raíz cuadrada de la altura corregida de la columna de mercurio, ya que $i_d \cdot h_{\text{correg.}}^{-1/2} = \text{Constante}$.

TABLA 3

$h_{\text{corregida}}$ cms.	i_d microamp.	$i_d \cdot h^{1/2}$ microamp. cms. ^{-1/2}
38,7	1,07	0,175
43,7	1,10	0,167
46,7	1,13	0,165
50,8	1,21	0,169
58,7	1,30	0,169

En la figura 2 se observa el polarograma del ión talio (III) en EDTA 0,05 M./NaOH 0,2 N. con 0,002 % de Triton — X — 100, para eliminar el máximo polarográfico que surge

en la primera de las dos ondas (Tl(III) — Tl(I)). En la misma figura se ha superpuesto el polarograma obtenido con la misma concentración de Tl(III), pero añadiendo solución de Tl(I). Se observa que la intensidad de la corriente de difusión para la primera onda, correspondiente al proceso $\text{Tl(III)} \rightarrow \text{Tl(I)} (3-1)$, respecto a la corriente residual del electrolito soporte, permanece constante. Por el contrario la corriente de difusión $i_d(1-0)$, aumenta en presencia de Tl(I). El potencial de onda media ($-0,52$ v. frente a E. S. C.), permanece constante.

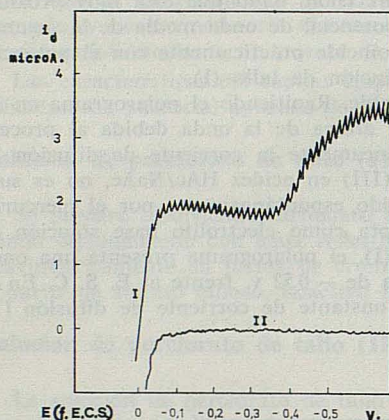


FIG. 1. — Polarograma de talio (III) en sol. EDTA 0,05 M/HAc 0,1 M/Ao- 0,1 M.

I. — Electrolito soporte.
II. — Electrolito soporte.

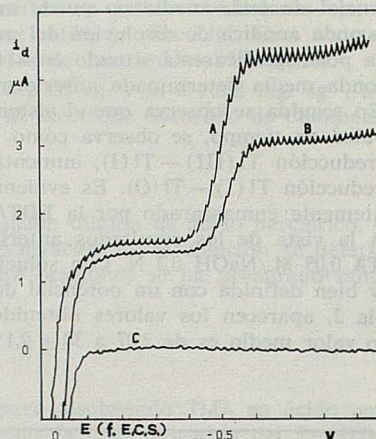


FIG. 2. — Polarograma en EDTA 0,05 M/NaOH 0,2 N de talio (III) - talio (I).

A. — Talio (III) - talio (I).
B. — Talio (III).
C. — Electrolito soporte.

En la Tabla 4 se resumen los resultados obtenidos con diferentes soluciones de Tl(III), en ausencia de Tl(I).

TABLA 4

Tl(III) mM.	$i_d(3-1)/C$ microA.	K_1 $i_d(3-1)/C$	I_1	$i_d(1-0)$ microA.	K_2 $i_d(1-0)/C$	I_2 i_d	R $i_d(1-0)/i_d(3-1)$
0,25	1,35	5,40	2,89	0,85	3,40	1,82	0,630
0,42	2,24	5,33	2,86	1,45	3,45	1,85	0,647
0,64	3,50	5,47	2,93	2,23	3,48	1,87	0,637
0,69	3,64	5,28	2,82	2,33	3,38	1,81	0,640
0,75	3,93	5,24	2,81	2,55	3,40	1,82	0,649

De gran interés es la constancia de $R = i_d(1-0)/i_d(3-1)$ con valor medio $R = 0,641$, que nos permitirá la determinación cuantitativa de simultánea de Tl(III) y de Tl(I) presentes.

En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos en la determinación de mezclas de Tl(III) y Tl(I). Se han tomado para las Constantes K_1 , K_2 y K_3 , los valores medios determinados previamente ($K_1 = 5,34$; $K_2 = 3,42$; $K_3 = 3,87$ y $R = K_1/K_2 = 0,64$). Por ello, $\text{Tl(III)} = i_d(3-1)/K_1$ y $\text{Tl(I)} = i_d(3-1) - R \cdot i_d(1-0)/K_3$.

DETERMINACION POLAROGRAFICA DE TALIO

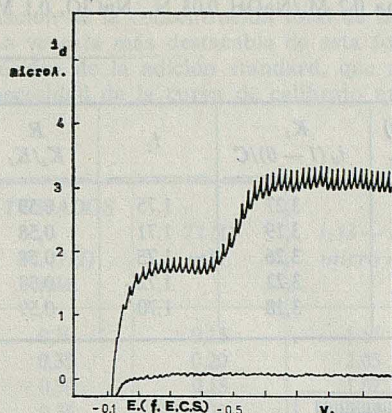


FIG. 3. — Polarograma de talio (III) en solución de trietanolamina 0,2 M/NaOH 0,03 N/NaClO₄.

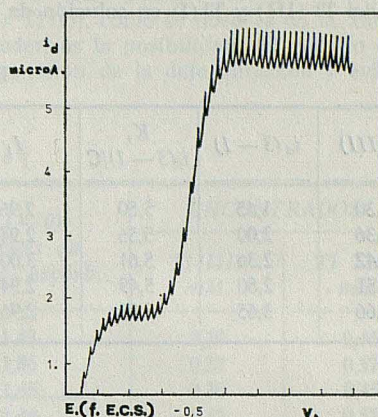


FIG. 4. — Polarograma de talio (III) - talio (I) en trietanolamina 0,2 M/NaOH 0,03 N/NaClO₄ 0,1 M.

TABLA 5

Tomados Tl (III) mM.	Tl (I) mM.	$i_d(3-1)$ microA.	$i_d(1-0)$ microA.	$i_d(1-0) - Ri_d(3-1)$	Encontrados	
					Tl (III) mM.	Tl (I) mM.
0,65	0,40	3,55	3,85	1,58	0,66	0,41
0,32	0,15	1,70	1,68	0,59	0,32	0,15
0,32	0,25	1,75	2,10	0,98	0,33	0,25
0,32	0,45	1,75	2,95	1,83	0,33	0,47
0,65	0,60	3,60	4,70	2,87	0,67	0,62
—	0,47	—	1,85	1,85	—	0,49
—	0,57	—	2,25	2,25	—	0,58
—	0,77	—	3,10	3,10	—	0,80
—	1,06	—	4,15	4,15	—	1,07

Se han efectuado experiencias con otras soluciones de electrolito-base, tal como: tartrato sódico 0,1 M./NaOH 0,05 N., citrato sódico 0,1 M./NaOH 0,05 N., fluoruro sódico/NaOH 0,05 N. y trietanolamina/NaOH. Ni el citrato sódico ni el fluoruro sódico enmascaran suficientemente los iones Tl(III), produciéndose la precipitación del óxido de talio (III) hidratado, no obteniéndose ninguna onda polarográfica en dichas soluciones. Con el tartrato sódico, se obtienen polarogramas con dos ondas polarográficas, pero no son estables con el tiempo, indicando un insuficiente acomplejamiento de los iones Tl⁺⁺⁺.

Por el contrario, con solución de trietanolamina/NaOH se obtienen polarogramas (Figura 3) con dos ondas muy definidas, sin necesidad de adición de supresores de máximos polarográficos. La solución es muy estable, pues el polarograma es perfectamente reproducible durante horas, aún en presencia de mercurio. El potencial de onda media de la primera onda, aunque más desplazado hacia valores negativos, es difícil de determinar con precisión, debido a la corriente de disolución anódica del mercurio, que se superpone a la de reducción del Tl(III) a Tl(I).

De forma análoga a la expuesta anteriormente se ha efectuado el estudio polarográfico del Tl (III) y Tl (I) en solución de trietanolamina 0,2 M./NaOH 0,03 N., NaClO₄ 0,1 M.

TABLA 6

Tl (III)	$i_d(3-1)$	$\frac{K_1}{i_d(3-1)/C}$	I_1	$i_d(1-0)$ microA.	$\frac{K_2}{i_d(1-0)/C}$	I_2	$\frac{R}{K_2/K_1}$
0,30	1,65	5,50	2,96	0,98	3,27	1,75	0,59
0,36	2,00	5,56	2,94	1,15	3,19	1,71	0,58
0,42	2,36	5,61	3,00	1,37	3,26	1,75	0,58
0,51	2,80	5,49	2,94	1,64	3,22	1,72	0,58
0,66	3,65	5,53	2,96	2,10	3,18	1,70	0,59

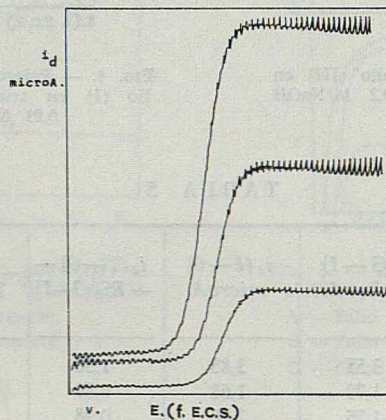


FIG. 5. — Polarograma de talio (III) - talio (I) después de la reducción con ácido ascórbico.

TABLA 7

Tl (I) mM.	$i_d(1-0)$ Micro A.	$\frac{K_3}{i_d(1-0)/C}$	I_3
0,25	0,84	3,35	1,79
0,31	1,02	3,29	1,76
0,43	1,41	3,28	
0,52	1,70	3,27	1,75
0,65	2,10	3,23	1,73

Se ha observado que la adición de solución de ácido ascórbico, mejor que unos miligramos de ácido ascórbico en fase sólida, para evitar la dilución, directamente a la solución contenida en célula polarográfica, hace desaparecer la onda polarográfica debida al proceso Tl (III) — Tl (I), aumentando simultáneamente la corriente de difusión del proceso Tl (I) - Tl (0), tal como se ve en la Figura 5. En estas condiciones, el ácido ascórbico

DETERMINACION POLAROGRAFICA DE TALIO

reduce cuantitativamente el Tl(III) a Tl(I), lo que no se logra con otros reactivos ensayados, tal como sulfito sódico, hipofosfito sódico, etc. Esto permite efectuar la determinación de la concentración total de talio (Tl(III) + Tl(I)), como se observa en la Tabla 8. La ventaja más destacable de esta forma de proceder, es la posibilidad del empleo de la técnica de la adición standard, que aumenta la precisión de la determinación y evita la necesidad de la curva de calibrato previa.

TABLA 8

TOMADOS Tl (III) mM.	Tl (I) mM.	$i_d(3-1)$ micro A.	$i_d(1-0)$ Después de Rd. Ac. Ascórb.	ENCONTRADOS	
				Tl (III) mM.	Tl Total mM.
0,30	0,15	1,67	1,48	0,30	0,45
0,35	0,20	2,05	1,86	0,37	0,57
0,30	0,15	1,67	1,48	0,30	0,45
0,35	0,20	2,05	1,86	0,37	0,57
0,36	0,31	2,00	2,26	0,36	0,68
0,42	0,31	2,40	2,45	0,43	0,75
0,54	0,43	2,82	3,15	0,51	0,96

BIBLIOGRAFIA

- 1.— J. HEYROVSKY, D. ILKOVIC. Coll. Czech. Chem. Comm. 7, 198, (1935).
- 2.— I. M. KOLTHOFF, C. S. MILLER. J. Am. Chem. Soc. 62, 184, (1940).
- 3.— J. W. GRENIER, L. MEITES. Anal. Chim. Acta 14, 482, (1956).
- 4.— G. K. HUGHES, N. S. HUSH. Australian J. Soc. 10, 184, (1948).
- 5.— R. PRIBIL, Z. ZABRAUSKY. Chem. Listy, 95, 427 (1951).
- 6.— A. S. LANDRY. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 21, 407 (1960).
- 7.— W. M. LATIMER. *Oxidation potentials*. Prentice-Hall, 1952.
- 8.— G. W. SIMITH, F. NELSON. J. Amer. Chem. Soc. 76, 4714 (1954).
- 9.— J. K. BHADRA, P. BANDYOPADHYAY, B. K. SEN. Anal Chim. Acta. 68, 475 (1974).

DETERMINACION DE MICROGRAMOS DE MOLIBDENO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

POR

J. AZNÁREZ ALDUAN, J. R. CASTILLO SUÁREZ y M. A. BELARRA PIEDRAFITA

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza (España)

Abstract

The determination of elements that form refractory oxides, as Molybdenum, requires, in Atomic-Absorption Spectrophotometry, that the flame air-acetylene be fuel-rich (luminous) or to use nitrous oxide-acetylene flame, to provide reducing and atomizing conditions. The presence of organic solvents enhances the atomic-absorbance of solutions of Molybdenum at 313,3 nm. in both flames, obtaining better sensitivity and lower noise levels.

The most suitable conditions for determination of Molybdenum have been established and the sensitivities obtained have been compared.

La determinación por Espectrofotometría de Absorción Atómica de elementos como el molibdeno, que forman óxidos muy refractarios, exige emplear llamas de aire-acetileno muy ricas en combustible y por tanto luminosas, para conseguir las necesarias condiciones reductoras para producir la disociación y atomización de la muestra. En estas condiciones, el ruido de fondo producido en la determinación suele ser alto, consecuencia de la presencia de partículas de carbón en la llama. David (1), Mostyn y Cunningham (2) han descrito sin embargo, la posibilidad de la determinación de molibdeno en Aceros por aspiración directa de solución de la muestra, empleando llama de aire-acetileno. Mediante el empleo de llama de óxido nitroso-acetileno, gracias a su mayor temperatura, se consigue la disociación de un mayor número de sales u óxidos refractarios, obteniendo un aumento del número de átomos en estado fundamental en la llama, capaces de producir absorción atómica. Kirkbright, Smith y West (3) han determinado el molibdeno contenido en aceros aleados por Espectrofotometría de Absorción Atómica, sin separaciones previas, utilizando llama de óxido nitroso-acetileno, a longitudes de onda de 313,2 nm.

El uso de disolventes orgánicos permite incrementar la sensibilidad del método de absorción atómica, debido al incremento de la potencia calorífica de la llama, al poder reductor de la misma, al mayor caudal de aspiración de la muestra debido a la menor viscosidad de la solución, a una mayor eficiencia en la nebulización, etcétera. Evidentemente, sólo algunos disolventes orgánicos son apropiados para esta finalidad, tales como: metil-sobutil-cetona, acetato de iso-butilo, n-butanol, etcétera. Quedan excluidos disolventes de tipo halogenado como cloroformo, tetracloruro de carbono, etcétera, que proporcionan malas características en cuanto a estabilidad de la llama. De igual forma, el benceno y otros disolventes aromáticos por la elevada toxicidad de sus vapores.

Kirkbright y colaboradores (4 y 5) han empleado n-butanol con fines de extracción del molibdeno en forma de oxinato para la determinación por Espectrofotometría de Absorción Atómica. El uso de estos disolventes puede presentar en ocasiones algunas

dificultades derivadas de los hechos siguientes: 1) apreciable solubilidad en agua del disolvente orgánico. 2) no suelen presentar un coeficiente de extracción elevado cuando se extraen cationes mediante reactivos orgánicos quelantes, en las separaciones por extracción.

Cuando se emplean disolventes como el cloroformo para efectuar las separaciones por extracción, normalmente se elimina el disolvente por evaporación, se destruye por vía húmeda el exceso de reactivo y el complejo, y el residuo obtenido se disuelve en agua mediante ácidos. La solución acuosa obtenida se lleva al espectrofotómetro de absorción atómica. La solución acuosa puede mezclarse con disolventes orgánicos miscibles con el agua, tal como metanol, acetona, etcétera. (6).

En orden a la realización de un trabajo posterior sobre la determinación de microgramos y submicrogramos de molibdeno por extracción y a la determinación de otros elementos, como fósforo, arsénico, silicio, germanio, etcétera, gracias al factor de ampliación que supone la formación de los heteropoliácidos correspondientes con el molibdato (8, 9, 10 y 11) hemos considerado conveniente efectuar un estudio previo de la influencia de diferentes factores en la sensibilidad de la determinación del molibdeno por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Estos factores pueden ser entre otros, los siguientes: características en la llama aire-acetileno, en la llama $N_2O-C_2H_2$, empleo de disolventes orgánicos miscibles o no miscibles con el agua, nivel de ruido de fondo en las determinaciones, etcétera.

Parte experimental

Se ha utilizado como Espectrofotómetro de Absorción Atómica un aparato Pye- Unicam SP-90, serie 2 con torreta giratoria para las Lámparas de cátodo hueco, así como dispositivo de seguridad para el empleo de óxido nitroso.

Lámpara simple de cátodo hueco de molibdeno, corriente 15 mA.

Quemador «multislot», 10 cm., para llama aire-acetileno.

Quemador especial PYE-UNICAM para llama óxido nitroso-acetileno.

Longitud de onda seleccionada de 313,3 nm.

Filtro de atenuación y abertura óptica, la adecuada en cada caso.

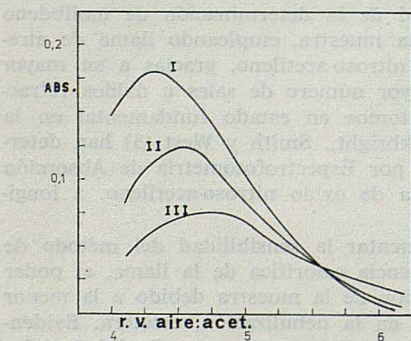


FIG. 1. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno a 313,3 nm. Solución acuosa 100 µg./ml.

- I. — 8,0 l.min.⁻¹ de aire.
- II. — 7,5 l.min.⁻¹ de aire.
- III. — 7,0 l.min.⁻¹ de aire.

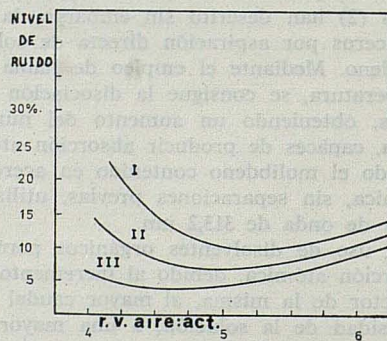


FIG. 2. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno a 313,3 nm. Medio acuoso.

- I. — 7,0 l.min.⁻¹ de aire.
- II. — 7,5 l.min.⁻¹ de aire.
- III. — 8,0 l.min.⁻¹ de aire.

Reactivos

Solución patrón de molibdato: Se ha obtenido disolviendo heptamolibdato amónico (R. A. en agua redestilada). Por dilución apropiada se obtienen las soluciones más diluidas de molibdato.

Metanol, acetona, etc. ... R. A. Merck.

Resultados

Se han iniciado las experiencias usando llama aire-acetileno. En la figura 1 se observa la influencia de los caudales de aire y de acetileno sobre la respuesta del molibdeno a 313,3 nm. En experiencias previas se encontró que la altura del quemador sobre el óptico para conseguir la máxima absorción era de 0,1 cm. En la figura 2 se puede observar que el nivel de ruido de fondo, expresado en % respecto a la señal de absorbancia obtenida, es excesivamente grande y que en las mejores condiciones es del orden del 5 %.

En la Tabla 1 puede verse cómo la respuesta de absorción atómica es lineal para concentraciones de molibdeno de hasta 60 microg.ml⁻¹ en solución acuosa, en las condiciones experimentales obtenidas previamente. Definida la sensibilidad del método (12) como la concentración del elemento que produce una absorbancia del 1 % (99 % de transmitancia o bien 0,0044 de absorbancia), la sensibilidad encontrada resulta ser de 2,1 microg. ml⁻¹ de Mo aproximadamente. Valor que coincide con los obtenidos por David (1) de 3,0 p.p.m., por Mostyn y Cunningham (2) de 1,3 p.p.m. y por Kirkbright (3) de 2,0 p.p.m. En cuanto al límite de percepción definido como la concentración de elemento que produce una señal doble que la del ruido de la determinación, resulta ser de 2,9 microg.ml⁻¹ de Mo. Valor bastante alto, consecuencia del elevado valor del ruido ya mencionado anteriormente.

TABLA 1

Concentración de molibdeno en microg.ml ⁻¹	Absorbancia (Expansión escala 1)	Pendiente Absorb. ml. microg ⁻¹
5	0,011	2,20 . 10 ⁻³
10	0,021	2,10 . 10 ⁻³
20	0,042	2,10 . 10 ⁻³
30	0,064	2,13 . 10 ⁻³
40	0,085	2,12 . 10 ⁻³
50	0,105	2,10 . 10 ⁻³
60	0,124	2,07 . 10 ⁻³
80	0,156	1,95 . 10 ⁻³
100	0,195	1,95 . 10 ⁻³

Utilizando expansión de escala, se obtienen mejores respuestas, como se ve en la Tabla 2. La misma situación se presenta al emplear disolventes orgánicos. En cualquier caso, el nivel de ruido aumenta proporcionalmente.

En la Fig. 3 se presenta el estudio de la influencia de la anchura de rendija de entrada al monocromador, así como el empleo de la lente de apertura óptica, que mejora la respuesta. Por el contrario, la anchura de la rendija de entrada apenas tiene influencia entre 0,02 y 0,12 mm. por lo que prácticamente se ha empleado siempre 0,10 mm.

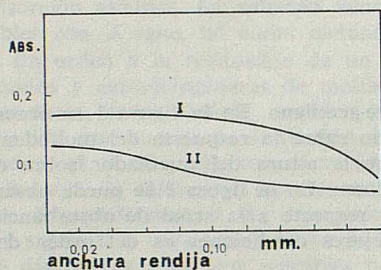


FIG. 3. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno a 313,3 nm. Solución acuosa 100 µg./ml.

- I. — Con apertura numérica.
II. — Sin filtro.

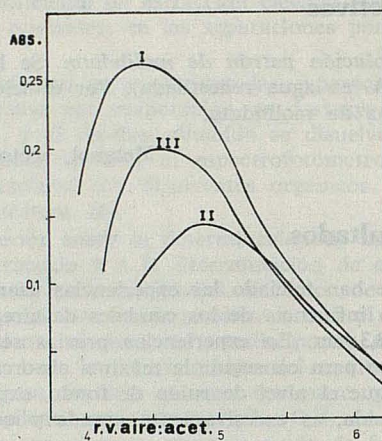


FIG. 4. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno a 313,3 nm. Solución de 100 µg./ml. en metanol al 25 %.

- I. — 8,0 l.min⁻¹ de aire.
II. — 7,5 l.min⁻¹ de aire.
III. — 7,0 l.min⁻¹ de aire.

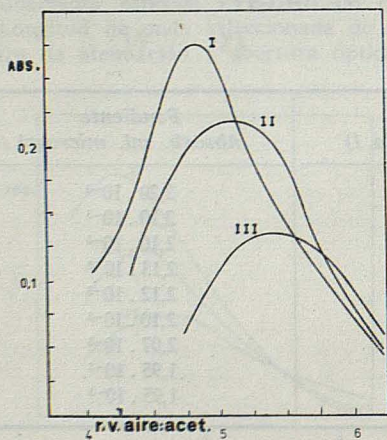


FIG. 5. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno a 313,3 nm. Solución de 100 µg./ml. en metanol al 75 %.

- I. — 8,0 l.min⁻¹ de aire.
II. — 7,5 l.min⁻¹ de aire.
III. — 7,0 l.min⁻¹ de aire.

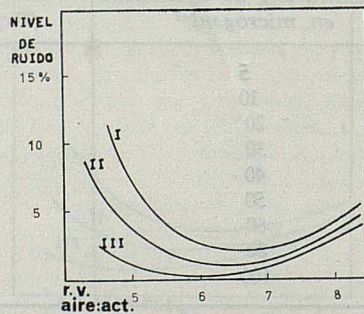


FIG. 6. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno a 313,3 nm. Solución de 100 µg./ml. en metanol al 75 %.

- I. — 7,0 l.min⁻¹ de aire.
II. — 7,5 l.min⁻¹ de aire.
III. — 8,0 l.min⁻¹ de aire.

TABLA 2

Concentración de molibdeno en microg.ml ⁻¹	Absorbancia Exp. escala: 4	Absorbancia Exp. escala: 5
10	0,055	0,080
20	0,127	0,165
30	0,186	0,248
40	0,262	0,343
50	0,325	0,428
60	0,372	0,505

De forma análoga al método expuesto anteriormente, se ha procedido al estudio de la determinación de molibdeno en soluciones mezcla de agua-disolvente orgánico miscible, como metanol o acetona. Se ha variado la concentración del componente orgánico entre 25 y 75 % v/v. En las figuras 4 y 5 se observan los caudales de aire y acetileno idóneos para obtener el máximo de respuesta por absorción atómica a 313,3 nm. Se observa que al aumentar la proporción de disolvente orgánico, la situación del máximo de absorbancia se desplaza hacia mayores relaciones volumétricas aire/acetileno, con lo que la llama se hace menos luminosa. La respuesta para una misma concentración de molibdeno aumenta apreciablemente. Más destacable es observar que el nivel de ruido en la determinación ha disminuido sensiblemente, como puede verse en la figura 6.

En solución de agua-metanol (25:75 % v/v), la ley de Beer-Lambert se cumple hasta concentraciones de 100 microg.ml⁻¹ de Mo aproximadamente y el límite de detección a 2 microg.ml⁻¹ de Mo.

TABLA 3

Concentración de molibdeno en microg.ml ⁻¹	Absorbancia Exp. escala 1	Pendiente Abs. ml. microg. ⁻¹ Mo
10	0,026	2,6 · 10 ⁻³
20	0,054	2,7 · 10 ⁻³
30	0,079	2,6 · 10 ⁻³
40	0,110	2,8 · 10 ⁻³
50	0,130	2,7 · 10 ⁻³
60	0,155	2,6 · 10 ⁻³
80	0,200	2,5 · 10 ⁻³
100	0,258	2,6 · 10 ⁻³

Con mezclas agua-acetona como disolvente, se ha procedido experimentalmente de igual forma. Los resultados obtenidos son semejantes, pero merece destacarse lo siguiente. La composición de la llama para la máxima respuesta de absorción atómica para el molibdeno, se produce a valores más altos de la relación aire/acetileno: 8,0 litros.min⁻¹ de aire y 1,20 litros.min⁻¹ de acetileno para mezclas agua-acetona con 75 % de acetona (v/v), frente a 8,0 litros.min⁻¹ de aire y 1,60 litros.min⁻¹ de acetileno para mezclas agua-metanol con 75 % de metanol (v/v). No es sorprendente, por tanto, que el nivel de ruido sea muy pequeño (inferior a 0,02 de absorbancia). En la Tabla 4 se observa la respuesta lineal hasta 70 microg.ml⁻¹ de Mo, correspondiente una sensibilidad de 1,5 microg.ml⁻¹ de Mo y un límite de detección de aproximadamente 0,6 microg.ml⁻¹ de Mo.

TABLA 4

Concentración microg./ml. Mo	Absorbancia Exp. escala 1	Pendiente Abs. ml.microg. ⁻¹ Mo
10	0,025	$2,5 \cdot 10^{-3}$
20	0,058	$3,0 \cdot 10^{-3}$
30	0,090	$3,0 \cdot 10^{-3}$
40	0,119	$3,0 \cdot 10^{-3}$
50	0,150	$3,0 \cdot 10^{-3}$
60	0,171	$2,9 \cdot 10^{-3}$
70	0,198	$2,8 \cdot 10^{-3}$

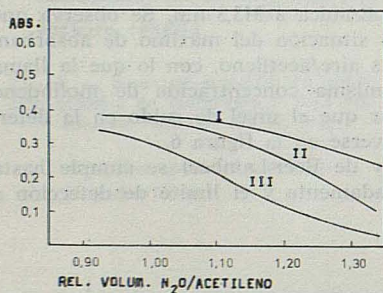


FIG. 7. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno a 313,3 nm. Solución acuosa de 40 microg./ml. de Mo.

- I. — 4,50 l.min⁻¹ de óxido nitroso.
 II. — 4,75 l.min⁻¹ de óxido nitroso.
 III. — 5,00 l.min⁻¹ de óxido nitroso.

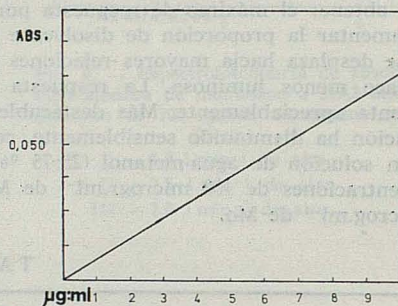


FIG. 8. — Espectrofotometría de absorción atómica de molibdeno. Llama N₂O/C₂H₂. Caudal de N₂O = 4,75 l.min⁻¹. Caudal de C₂H₂ = 4,75 l.min⁻¹.

A continuación se ha estudiado la influencia de la presencia de disolventes orgánicos en la determinación de molibdeno con llama de N₂O/C₂H₂. En la figura 7 se observan los valores de absorción atómica en función de los caudales. En este caso contrariamente a lo que sucede con la llama aire/C₂H₂, la relación de caudales puede modificarse (de 0,9 a 1,2) sin que la respuesta se modifique apreciablemente.

En la figura 7 se aprecia la respuesta lineal hasta 10 µg./mol. de Mo. La pendiente de la recta es de $7,8 \cdot 10^{-3}$, correspondiente a una sensibilidad de 0,5 µg./ml. y un límite de detección de 0,15 µg./ml.

La presencia de metanol o acetona en la solución de molibdeno produce también un notable aumento de la sensibilidad en la determinación con llama de óxido nitroso-acetileno (más del doble que en solución acuosa), tal como se observa en la Tabla 5. La sensibilidad pasa a ser de 0,25 µg./ml. de molibdeno y el límite de detección baja a 0,05 µg./ml. de Mo. No se observa diferencia apreciable entre usar metanol o acetona.

En una próxima publicación se expondrán los resultados de la extracción del molibdeno por disolventes no miscibles con el agua y su determinación por espectrofotometría de absorción atómica, por aspiración directa de la fase orgánica.

DETERMINACION DE MICROGRAMOS DE MOLIBDENO

TABLA 5

Concentración microg.ml ⁻¹ Mo	Absorbancia Exp. escala: 1	Pendiente Abs. ml. microg. ⁻¹ Mo
0,5	0,008	1,60 . 10 ⁻²
1	0,015	1,50 . 10 ⁻²
2	0,031	1,62 . 10 ⁻²
3	0,048	1,60 . 10 ⁻²
3,5	0,058	1,66 . 10 ⁻²
5	0,080	1,60 . 10 ⁻²
8	0,128	1,65 . 10 ⁻²
10	0,165	1,65 . 10 ⁻²

BIBLIOGRAFIA

1. J. D. DAVID: *Analyst* 86, 730 (1961).
2. R. A. MOSTYN, A. F. CUNNINGHAM: *Anal. Chem.* 38, 121 (1966).
3. G. T. KIRKBRIGT, A. M. SMITH, T. S. WEST: *Analyst* 91, 700 (1966).
4. G. T. KIRKBRIGT, M. K. PETERS, T. S. WEST: *Analyst* 91, 411 (1966).
5. G. T. KIRKBRIGT, M. K. PETERS, T. S. WEST: *Analyst* 91, 705 (1966).
6. W. T. ELWELL, J. A. F. GIDLEY: *Atomic-Absorption Spectrophotometric*. Pergamon Press. Oxford, 1966.
7. D. J. DAVID: *Analyst* 93, 79 (1968).
8. H. N. JOHNSON, G. T. KIRKBRIGT, T. S. WEST: *Analyst* 97, 118 (1972).
9. G. T. KIRKBRIGT, A. M. SMITH, T. S. WEST: *Analyst* 93, 292 (1968).
10. G. T. KIRKBRIGT, A. M. SMITH, T. S. WEST, R. WOOD: *Analyst* 94, 754 (1969).
11. G. T. KIRKBRIGT, A. P. RAO, T. S. WEST: *Spectrosc. Lett.* 2, 69 (1969).
12. Pye Unicam Ltd. Publication 299164. Cambridge.

ASSIGNMENT OF ν (Au — X) STRETCHING VIBRATIONS FOR CHLORO OR BROMO - GOLD (I) AND GOLD (III) COMPLEXES

B Y

R. USÓN*, A. LAGUNA AND J. VICENTE

Department of Inorganic Chemistry, University of Zaragoza (Spain)

Abstract

The bands corresponding to the ν (Au—X) stretching modes ($X = \text{Cl}$ or Br) for complexes of the general formula *cis*- or *trans*- $X_2(\text{Ar}_x)\text{AuL}$ ($\text{Ar}_x = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6Cl_5 or C_6Br_5 ; $\text{L} = \text{PPh}_3$, PET_3 or, $\frac{1}{2}$ (1, 2 bis (diphenylphosphino) ethane) have been assigned. Those of the chlorocomplexes are found to be on ca. 100 cm^{-1} higher than the corresponding absorptions of the bromo-complexes. Literature data for compounds of the general formulae $[\text{X}_2\text{Au}]^-$, XAuL , X_3AuL , $[\text{RAuX}_3]^-$, $[\text{X}_4\text{Au}]^-$, *trans*- $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{XX}']^-$ and *cis*- $[\text{R}_2\text{AuX}_2]^-$, corroborate the general validity of this observation.

Introduction

Recently we have reported¹ the preparation of *cis*- and *trans*- $X_2(\text{Ar}_x)\text{AuL}$ ($\text{Ar}_x = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6Cl_5 or C_6Br_5 ; $X = \text{Cl}$, Br ; $\text{L} = \text{PPh}_3$, PET_3 , AsPh_3 or $\frac{1}{2}$ (1, 2 bis (diphenylphosphino) ethane). A comparison of the infrared spectra of the dichlorocomplexes with those of the dibromocomplexes (in the $400\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ region) gave the results which will be discussed in the following.

Experimental

The IR spectra of the $X_2(\text{Ar}_x)\text{AuL}$ complexes were recorded on a Perkin Elmer 577 spectrophotometer (over the range $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) using Nujol mulls between polyethylene sheets. The complexes were prepared by oxidizing the corresponding Au(I) compounds Ar_xAuL^1 with halogens or with TiCl_3 .

Results and discussion

trans- $X_2(\text{Ar}_x)\text{AuL}$

On account of the C_{2v} symmetry of the donor atoms of these complexes two bands due to the ν (Au—X) stretching modes may be expected: ν_{asym} (X—Au—X) (b_1) and ν_{sym} (X—Au—X) (a_1), which in the following will be presented as ν_{asym} and ν_{sym} . IR data

* Author to whom correspondence should be addressed.

reported for compounds of the X_3AuL type ($X = Cl$ or Br ; $L = SR_2$, NR_3 , PR_3 , or AsR_3 , etc.), which are of the same symmetry and do also show the above-mentioned vibrations²⁻⁴ have been used for the band assignment in our compounds; especially since ligands *cis* to the $X-Au-X$ group do but little influence the location of ν_{asym} and ν_{sym} . This is important, because the band due to ν_{sym} generally is a weak one and has only seldom been assigned for it appears in many cases only as a shoulder of ν_{asym} . Moreover, by comparing the relative intensities of the bands in the IR and Raman spectra of the trichlorocomplexes² it has been possible to make more definite assignments of the absorptions corresponding to ν_{sym} .

Thus, the bands due to ν_{asym} are to be observed at about 365 cm^{-1} ($X = Cl$) and 260 cm^{-1} ($X = Br$), whilst those due to ν_{sym} are found at about 340 and 240 cm^{-1} for $X = Cl$ or Br , respectively (cf. Table I).

TABLE I
 $\nu(Au-X)$ Stretching Vibrations for *trans*- $X_2(Ar_x)AuL$

$Ar_x =$	$L =$	$\nu_{asym}(X-Au-X) (b_1)$			$\nu_{sym}(X-Au-X) (a_1)$			Ref.
		$X = Cl$	$X = Br$	$\Delta \nu$	$X = Cl$	$X = Br$	$\Delta \nu$	
C_6F_5	$\frac{1}{2} (dpe)^a$	360	258	102	b	230	—	1
C_6Cl_5	PEt_3	368	266	102	345	236	109	1
C_6Cl_5	$\frac{1}{2} (dpe)^a$	360	260	100	340	230	110	c
C_6Cl_5	PPh_3	365	265	100	330	218	112	1
C_6Br_5	PPh_3	355	258	97	b	220	—	1

^a $dpe = 1,2$ bis (diphenylphosphino) ethane. Since the stoichiometry is $[X_2(Ar_x)Au]_2(dpe)$.

^b This absorption is probably masked by $\nu_{asym}(Cl-Au-Cl)$.

^c Unpublished data.

cis- $X_2(Ar_x)AuL$

Complexes of this type (C_s symmetry) are expected to show two bands due to stretching modes. The $\nu(Au-X)$ vibrations *trans* to L (a') and *trans* to Ar_x (a') are represented as ν_L and ν_{Ar} , respectively.

In the first case, there is a marked influence of the ligand L . In accordance with the existing data, mainly reported²⁻⁴ for complexes of the X_3AuL type, the ν_L vibration is to be expected at $330-300\text{ cm}^{-1}$ for $X = Cl$, and at $225-200\text{ cm}^{-1}$ for $X = Br$.

Since the *trans*-influence of the phenyl group is stronger than that of the neutral ligands L , ν_{Ar} is to be expected at lower energies. In the existing data given^{5,6} for complexes of the $[X_3Au(C_6H_4Y)]^-$ type ($Y = H, Cl, Br, NO_2$) the corresponding ν_{Ar} absorptions are reported about $300-290\text{ cm}^{-1}$ ($X = Cl$) and at about 180 cm^{-1} ($X = Br$). Should the magnitude of the *trans*-influence of the perhaloaryl-groups be similar, we may expect ν_{Ar} to occur at the same frequencies.

Thus, in the IR spectra of our complexes *cis*- $Cl_2(Ar_x)AuI$ both bands can unambiguously be assigned because both absorptions are strong and perfectly resolved. Most hitherto prepared dibromo-complexes are the *trans*-isomers Table II therefore lists only one *cis*-isomer, whose ν_{Ar} band should be located below 200 cm^{-1} .

Tables I and II do also give the values of $\Delta \nu$, i. e. the difference between $\nu(Au-Cl)$ and $\nu(Au-Br)$ for each mode of vibration, which is in every case ca. 100 cm^{-1} . This observed regularity could be very useful as an indicator for the location and assignment of $\nu(Au-X)$ stretching vibrations, in case that it should also be valid for complexes of different general formulae. The IR data, which are discussed in the following, are those reported for $\nu(Au-X)$ stretching vibrations of gold (I) and gold (III) compounds.

TABLE II

 $\nu(\text{Au}-\text{X})$ Stretching Vibrations for *cis*- $\text{X}_2(\text{Ar}_x)\text{AuL}$

Ar_x^-	L^-	$(\text{Au}-\text{X})$ <i>trans</i> to L			$(\text{Au}-\text{X})$ <i>trans</i> to Ar_x		
		X = Cl	X = Br	$\Delta \nu$	X = Cl	X = Br	Ref.
C_6F_5	PEt_3	305	212	93	295	a	1
C_6Cl_5	PEt_3	318	—	—	295	—	1
C_6F_5	PPh_3	312	—	—	295	—	1
C_6Cl_5	PPh_3	318	—	—	394	—	1
C_6Br_5	PPh_3	318	—	—	300	—	1

a Probably below 200 cm^{-1} .*Gold (I) Complexes*

Complexes of the $[\text{AuX}_2]^-$ and XAuL types have been studied; they belong to the $D_{\infty h}$ and $C_{\infty v}$ symmetry groups respectively. The first species show only one IR-active stretching vibration which corresponds to the $\nu_3 (\Sigma_u^+)$ mode. Table III lists the assignments made for complexes with the anion $[\text{XAuX}]^-$ and two different cations, along with those made for the XAuL molecule attached to eleven different ligands L. As may be seen, the values found for $\Delta \nu$ are also in this case ca. 100 cm^{-1} , irrespective of both the oxidation state of the gold atom and the type of the neutral ligand.

TABLE III

 $\nu(\text{Au}-\text{X})$ Stretching Vibrations for Gold (I) Complexes

	$\nu(\text{Au}-\text{Cl})$	$\nu(\text{Au}-\text{Br})$	$\Delta \nu$	Ref.
$[\text{X}_2\text{Au}]^- (\text{Cation})^+$				
$(\text{Cation})^+ = \text{Et}_4\text{N}^+$	356, 349	252	104, 97	8
Bu_4N^+	350	254	96	8
XAuL				
L = PMe_3	311	205	106	11
PEt_3	312	210	102	12
PMe_3Ph	314	221	93	4
PMePh_2	323	220	103	4
P(OMe)_3	326	215	111	4
P(OPh)_3	340	234	106	4
AsMe_3	311	205	106	11
AsPh_3	338	235	103	13
SMe_2	324	228	96	12
	325	234	89	2
SC_6H_8	332	232	100	2
SC_6H_{10}	335	232	103	2

Gold (III) Complexes

Most data for gold (III) complexes were reported for compounds of X_3AuL type. As has been said at the beginning, these compounds show two bands due to $(X-Au-X)$ stretching modes: ν_{asym} and ν_{sym} , along with a third absorption ν_L corresponding to the stretching mode $\nu(Au-X)$ *trans*- to L. There is an almost general agreement upon the assignment of ν_{asym} , which appears as the strongest band; whilst the assignments of ν_{sym} and ν_L are quite confused and contradictory, and therefore not very reliable^{2,4,7}. For that reason, in Table IV we have listed the absorptions due to ν_{asym} , but for a few cases where also those due to ν_{sym} and ν_L given, though those corresponding to $X = Br$ are less to be relied on².

As may be seen from Table IV, the values found for $\Delta \nu_{asym}$ are also in this case approx. 100 cm^{-1} , with the exception of $X_3AuAsPh_3$ whose $\Delta \nu_{asym} = 120\text{ cm}^{-1}$. Other authors⁷, however, reported the corresponding absorptions at 370 and 260 cm^{-1} ; the resulting $\Delta \nu_{asym} = 110\text{ cm}^{-1}$ of which is in better agreement with the expected value.

TABLE IV
 $\nu(Au-X)$ Stretching Vibrations for X_3AuL Complexes

	$\nu(Au-Cl)$	$\nu(Au-Br)$	$\Delta \nu$	Ref.
$\nu_{asym}(X-Au-X)$				
L = SMe_2	361	265	96	2
SC_4H_8	361	258	103	2
SC_5H_{10}	364	270	94	2
py	362	260	102	3
C_5D_5N	359	258	101	3
2Me-py	362	262	100	3
3Me-py	360	256	104	3
4Me-py	356	254	102	3
4CN-py	366	267	99	3
2,6 lut	362	253	109	3
2,4 lut	364	254	110	3
3,5 lut	363	256	107	3
PPh_3	371	264	107	4
$AsPh_3$	374	254	120	4
$\nu_{sym}(X-Au-X)$				
L = SMe_2	340	232	108	2
SC_4H_8	339	240	99	2
SC_5H_{10}	336	260 ^a	76 ^a	2
$\nu(Au-X)$ <i>trans</i> to L				
L = SMe_2	313	202	111	2
SC_4H_8	312	222	90	2
SC_5H_{10}	320	235 ^a	85 ^a	2

^a See text.

As for the $\Delta \nu_{sym}$ for $X_3AuSC_5H_{10}$; the absorption of the bromocomplex at 235 cm^{-1} , assigned to ν_L , could probably be attributed to ν_{sym} , which would give $\Delta \nu_{sym} = 110\text{ cm}^{-1}$; whilst the band at 260 cm^{-1} , assigned to ν_{sym} could be due to $\Delta \nu_{asym}(Au-Br)$. This absorption appears in many cases as a double band^{8,10} (cf. Tables III and V).

ASSIGNMENT OF $\nu(\text{Au}-\text{X})$ STRETCHING VIBRATION

The IR data for complexes of the general formulae $[\text{RAuX}_3]^-$, $[\text{AuX}_4]^-$, *trans*- $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{XX}']^-$ and *cis*- $[\text{R}_2\text{AuX}_2]^-$ are collected in Table V. Even though the dispersion of the values is somewhat larger than in the aforementioned cases, the respective $\Delta \nu$ are approx. 100 cm^{-1} , except for compounds of the $[\text{RAuX}_3]^-$ type whose $\Delta \nu_{\text{sym}}$ seems to be rather too large⁵. This is likely to be due to the fact that the frequency assigned to $\nu_{\text{sym}}(\text{Au}-\text{Br})$ is relatively low, when compared with those assigned for the same mode for complexes of other general formulae, i.e. X_3AuL (cf. Table IV) and *trans*- $\text{X}_2(\text{Ar})_2\text{AuL}$ (cf. Table I). Furthermore, we have recently prepared¹⁶ $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AuBr}_3]^-$, a complex of similar stoichiometry, in whose IR spectrum we could observe two strong bands at 260 cm^{-1} (equivalent to that at 253 or 256 cm^{-1} , assigned to $\nu_{\text{asym}}(\text{Au}-\text{Br})$ in the case of $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AuBr}_3]^-$) along with another one at 230 cm^{-1} , which in accordance with above discussed data should be assignable to $\nu_{\text{sym}}(\text{Au}-\text{Br})$.

TABLE V
 $\nu(\text{Au}-\text{X})$ Stretching Vibrations for Some Halo-gold (III) Complexes

Type	$\nu(\text{Au}-\text{Cl})$	$\nu(\text{Au}-\text{Br})$	$\Delta \nu$	Ref.
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{AuX}_3]^-$ (Cation) ⁺				
(Cation) ⁺ = Et_4N^+				
$\nu_{\text{asym.}}(\text{X}-\text{Au}-\text{X})$	359	253	106	5
$\nu_{\text{sym.}}(\text{X}-\text{Au}-\text{X})$	341, 337	204	137, 133 ^a	5
$\nu(\text{Au}-\text{X})$ trans to C_6H_5	289	182	107	5
(Cation) ⁺ = Bu_4N^+				
$\nu_{\text{asym.}}(\text{X}-\text{Au}-\text{X})$	359	256	103	5
$\nu_{\text{sym.}}(\text{X}-\text{Au}-\text{X})$	336	206	130 ^a	5
$\nu(\text{Au}-\text{X})$ trans to C_6H_5	287	180	107	5
$[\text{X}_3\text{Au}]^-$ (Cation) ⁺				
(Cation) ⁺ = Pr_4N^+				
Cs^+	356	250	106	9
Cs^+	362, 365	252	110, 113	10
Cs^+	354	252	102	9
Rb^+	358	255, 250	103, 108	10
<i>trans</i> - $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{XX}']^{n-1}$				
$\text{X}=\text{py}$; $\text{X}'=\text{hal}$; $n=1$	363	250	113	7
$\text{X}=\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; $\text{X}'=\text{hal}$; $n=1$	368	262	106	7
$\text{X}=\text{X}'=\text{hal}$; $n=0$	364	258	106	14
<i>cis</i> - $[\text{Me}_2\text{AuX}_2]^-$ Ph_4As^+				
$\nu_{\text{asym.}}(\text{X}-\text{Au}-\text{X})$	281	197	84	15
$\nu_{\text{sym.}}(\text{X}-\text{Au}-\text{X})$	268	179	89	15

^a See text.

REFERENCES

1. R. USÓN, A. LAGUNA and J. PARDO. — *Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem.*, 4, 499 (1974); R. USÓN, A. LAGUNA and J. VICENTE. — *J. Organometal. Chem.*, 8, 415 (1975); R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE and J. GARCÍA. — *J. Organometal. Chem.*, 104, 401 (1976); R. USÓN and A. LAGUNA. — *Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem.*, 5, 17 (1975). R. USÓN, A. LAGUNA and J. VICENTE. — *Syn. React. Inorg. Metal. org. Chem.*, 6, 293 (1976).
2. E. A. ALLEN and W. WILKINSON. — *Spectrochim. Acta* 28 A, 2257 (1972).
3. L. CATTALINI, R. J. H. CLARK, A. ORIO and C. K. POON. — *Inorg. Chim. Acta*, 2, 62 (1968).
4. D. R. WILLIAMSON and M. C. BAIRD. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3393 (1972).
5. P. BRAUNSTEIN and R. J. H. CLARK. — *Inorg. Chem.*, 13, 2224 (1974).
6. K. S. LIDDLE and C. PARKIN. — *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 26 (1972).
7. T. BOSCHI, B. CROCIANI, L. CATTALINI and C. MARANGONI. — *J. Chem. Soc. A*, 2408 (1970).
8. P. BRAUNSTEIN and R. J. H. CLARK. — *J. Chem. Soc. A*, 1845 (1973).
9. P. L. GOGGIN and J. MINK. — *J. Chem. Soc. A*, 1479 (1974).
10. A. SABATINI, L. SACCONI and V. SCHETTINO. — *Inorg. Chem.*, 3, 1775 (1964).
11. D. A. DUDELL, P. L. GOGGIN, R. J. GOODFELLOW, M. G. NORTON and J. G. SMITH. — *J. Chem. Soc. A*, 1216 (1970).
12. G. E. COATES and C. PARKIN. — *J. Chem. Soc. A*, 421 (1963).
13. A. D. WESTLAND. — *Can. J. Chem.*, 47, 4135 (1969).
14. L. H. JONES. — *Inorg. Chem.*, 4, 1472 (1965).
15. W. M. SCOVELL and R. S. TOBIAS. — *Inorg. Chem.*, 9, 945 (1970).
16. R. USÓN, A. LAGUNA and J. VICENTE. — *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 353 (1970).

PREPARACION DE PENTACLOROFENIL COMPLEJOS DE ORO (III) POR OXIDACION CON HALOGENOS Y TRICLORURO DE TALIO DE BIS (PENTAFLUOROFENIL) - μ - BIS (DIFENILFOSFINO) ETANO DIORO (I)

P O R

R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE y J. L. SANJOAQUÍN

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Zaragoza (Spain)

Abstract

In the present paper we describe the preparation, structure and properties of pentachlorophenylgold complexes of the type $(C_6Cl_5)Au(dpe)Au(C_6Cl_5)$ and $X_2(C_6Cl_5)Au(dpe)Au(C_6Cl_5)X_2$ ($X = Cl, Br$ and I).

Introducción

Recientes estudios^{1,2} en las reacciones de adición oxidativa con halógenos a bis(pentafluorofenil) - μ - difosfinadioro (I) complejos, han mostrado que el transcurso de la reacción depende de la difosfina utilizada. Así, el producto final puede ser o $X_2(C_6F_5)Au(difosfina)Au(C_6F_5)X_2$, procedente de la adición oxidativa o $XAu(difosfina)AuX$ (o $X_3Au(difosfina)AuX_3$ cuando se utiliza un exceso de halógeno), como consecuencia de la ruptura de enlaces Au-C.

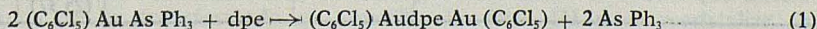
En este trabajo se describe por primera vez la preparación de $(C_6Cl_5)Au(dpe)Au(C_6Cl_5)$ [$dpe = 1,2$ bis(difenilfosfino) etano] y se estudia su comportamiento frente a cloro, bromo, iodo y tricloruro de talio.

Discusión de resultados

a) Preparación de bis(pentaclorofenil)- μ -bis(difenilfosfino)etano-dioro(I)

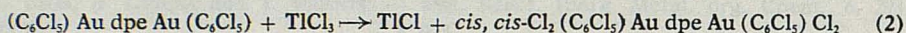
Los intentos realizados para la síntesis de bis(pentaclorofenil) - μ - bis(difenilfosfino) etano dioro (I), mediante reacción del cloro-derivado correspondiente con cloro pentaclorofenil magnesio, no han conducido al resultado deseado ya que en todos los casos la reacción es incompleta, incluso cuando se utiliza un exceso del reactivo de Grignard. No ha sido posible la separación de los cloro y pentaclorofenil derivados de oro (I), así como del pentaclorobenceno que aparece al destruir el exceso de magnesiano, dada la pequeña solubilidad de todos estos productos en los disolventes ensayados.

Para su preparación se ha recurrido a reacciones de desplazamiento a partir de derivados de oro que ya contienen el radical pentaclorofenilo. El producto de partida elegido ha sido pentaclorofeniltrifenilarsinaoro (I) en el que la arsina es fácilmente desplazada por la difosfina como muestra la ecuación (1)



b) Reacciones de adición oxidativa

Cuando se añade la cantidad estequiométrica de tricloruro de talio a una suspensión del pentaclorofenil derivado de oro (I) en diclorometano y se calienta a la temperatura de reflujo, se observa la disolución del complejo de oro (I) y a los pocos minutos comienza a precipitar cloruro talioso. A partir de la disolución, una vez filtrada, se puede cristalizar el *cis*, *cis*-dicloro derivado como muestra la ecuación (2)



La acción de los halógenos sobre el complejo de oro (I) conduce también a la adición oxidativa como muestra la ecuación (3), con formación de los correspondientes dihalo complejos



Cuando el halógeno utilizado es cloro y se trabaja a $-15^\circ C$ en tetracloruro de carbono, se obtiene el *trans*, *trans*-dicloro derivado, pero cuando se eleva la temperatura el isómero que se obtiene es el *cis*, *cis*-. La acción de bromo a temperatura ambiente conduce al *trans*, *trans*-derivado.

En ningún caso ($X = Cl, Br$ ó I) se ha observado la ruptura de enlaces $Au-C_6Cl_5$, a pesar de que la acción de I_2 sobre $(C_6F_5)_2 Au \text{ dpe } Au (C_6F_5)_2$ conduce a la ruptura de los enlaces $Au-C_6F_5$ con formación de $I Au \text{ dpe } Au I$. Este hecho parece apuntar de nuevo hacia una mayor estabilidad del enlace $Au-C$ en pentaclorofenil derivados comparada con los pentafluorofenil derivados^{3,4}.

La Tabla I recoge los datos analíticos, puntos de fusión y conductividades de los complejos de oro (I) y oro (III) preparados. Se puede observar que en los complejos de oro (III) la conductividad aumenta a medida que aumenta el tamaño de los grupos coordinados al oro. Este comportamiento ya había sido observado en otros casos² y pensamos que puede ser debido a que al aumentar el tamaño de los grupos coordinados, aumentan las repulsiones y por lo tanto su grado de disociación.

TABLA I

DATOS ANALÍTICOS

Complejo	p. f. ($^\circ C$)	Λ_M ($ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Análisis Encontrado (Calculado)		
			C	H	Au
I (dpe) $[Au (C_6Cl_5)_2]_2$	215 (d)	—	35,01 (35,35)	1,87 (1,87)	31,44 (30,51)
II <i>cis</i> , <i>cis</i> -(dpe) $[Au (C_6Cl_5)_2 Cl_2]_2$	205	7	31,55 (31,85)	1,93 (1,68)	29,10 (27,49)
III <i>trans</i> , <i>trans</i> -(dpe) $[Au (C_6Cl_5)_2 Cl_2]_2$	180	11	31,88 (31,85)	1,82 (1,68)	27,82 (27,49)
IV <i>trans</i> , <i>trans</i> -(dpe) $[Au (C_6Cl_5)_2 Br_2]_2$	162	64	27,40 (28,33)	1,49 (1,50)	25,77 (24,46)
V (dpe) $[Au (C_6Cl_5)_2 I_2]_2$	175	97	25,09 (25,37)	1,35 (1,33)	22,00 (21,90)

Todos los complejos preparados son estables térmicamente y funden sin descomposición (con excepción del complejo de oro (I) que descompone a 215° C) y no muestran signos de descomposición frente a la luz y al aire. Sus disoluciones son así mismo estables.

e) Espectros I.R.

Los espectros I.R. de cada complejo muestran las bandas características de la difosfina y del grupo pentaclorofenilo⁵. Las vibraciones de tensión Au-X (X = Cl, Br) pueden asignarse con facilidad dado que la región en la que éstas se presentan (400—200 cm⁻¹) se encuentra prácticamente limpia de otras absorciones. En el *cis, cis*-dicloro derivado se observan dos bandas a 308 y 295 cm⁻¹ que se asignan⁶ a las vibraciones de tensión Au-Cl *trans* a la difosfina y *trans* al grupo arilo respectivamente. En el *trans, trans*-dicloro derivado aparecen también dos absorciones a 360 cm⁻¹, ν_{sim} (Cl-Au-Cl) y 340 cm⁻¹, ν_{sim} (Cl-Au-Cl) y en el *trans, trans*-dibromo a 260 cm⁻¹, ν_{sim} (Br-Au-Br) y 230 cm⁻¹, ν_{sim} (Br-Au-Br). Las vibraciones de tensión Au-I no han podido ser observadas ya que éstas deben de encontrarse por debajo de 200 cm⁻¹ que es el límite de nuestro espectrofotómetro infrarrojo⁷.

Experimental

Los espectros infrarrojos se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 577 (que cubre el rango comprendido entre 4000 y 200 cm⁻¹) utilizando una suspensión del producto en Nujol entre láminas de polietileno. Las conductividades se han medido en disoluciones acetónicas 4.5.10⁻⁴ M con un conductímetro Philips PW 9501/01. Los puntos de fusión o descomposición se han determinado con un aparato Reichert (Austria). Los análisis de C y H se hicieron con un microanalizador Perkin-Elmer 240 y los de Au mediante calcinación de la muestra a 900° C hasta peso constante.

I. (C₆Cl₅) AudpeAu (C₆Cl₅)

Sobre una disolución de 3,60 gr (4,7 mmoles) de C₆Cl₅AuAsPh₃⁴ en 50 ml de diclorometano se añaden 0,94 gr (2,3 mmoles) de dpe dando lugar a la formación de un precipitado blanco de I (75 % de rendimiento) que se filtra y lava con éter etílico. I es muy poco soluble en los disolventes orgánicos.

II. *cis, cis*-Cl₂ (C₆Cl₅) AudpeAu (C₆Cl₅)Cl₂

Se añaden 0,19 gr (0,6 mmoles) de TiCl₃ a una suspensión de 0,4 gr (0,3 mmoles) de I en 25 ml de cloroformo. Se calienta a la temperatura de reflujo y al cabo de una hora se filtra el precipitado de TiCl formado. La disolución se evapora hasta aproximadamente 3 ml y por adición de éter etílico se obtiene II (sólido blanco, 70 % de rendimiento) que se recrystaliza de diclorometano-hexano. II es soluble en cloroformo, diclorometano, acetona y benceno; poco soluble en éter etílico e insoluble en hexano y etanol.

III. *trans, trans*-Cl₂ (C₆Cl₅) AudpeAu (C₆Cl₅)Cl₂

Sobre una suspensión de 0,52 gr (0,4 mmoles) de I en 10 ml de CCl₄ se añade una disolución de 1,2 mmoles de Cl₂ en 11 ml de CCl₄. La reacción se mantiene en agitación durante una hora a -15° C. Al cabo de unos pocos minutos, el sólido que inicialmente era blanco, se ha transformado en amarillo. Se filtra III y se recrystaliza de

diclorometano-hexano (60 % de rendimiento). III es soluble en diclorometano, acetona y benceno e insoluble en tetracloruro de carbono y hexano.

Cuando una disolución de III en diclorometano se calienta a la temperatura de reflujo, se obtiene II.

IV. *trans, trans*-Br₂(C₆Cl₅) AudpeAu (C₆Cl₅) Br₂

La adición de 0,6 mmoles de Br₂ sobre una suspensión de 0,4 gr (0,3 mmoles) de I en diclorometano (25 ml) produce la rápida desaparición del sólido blanco. La disolución se agita magnéticamente durante 4 horas a temperatura ambiente y posteriormente se evapora hasta aproximadamente 3 ml. La adición de éter etílico conduce a la precipitación de IV como un sólido amarillo (60 % de rendimiento). IV es soluble en diclorometano, acetona y benceno; insoluble en éter etílico y hexano.

V. I₂(C₆Cl₅) AudpeAu (C₆Cl₅) I₂

Se añaden 0,15 gr (0,6 mmoles) de I₂ sobre una suspensión de 0,4 gr (0,3 mmoles) en I en 25 ml de diclorometano. La disolución que resulta se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 4 horas y a continuación se evapora hasta aproximadamente 3 ml y se añade éter etílico obteniéndose V como un sólido de color naranja (75 % de rendimiento). V es soluble en diclorometano, acetona y benceno, insoluble en éter etílico, etanol y hexano.

REFERENCIAS

1. R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE y J. GARCÍA. — *J. Organometal. Chem.*, **104**, 401 (1976).
2. R. USÓN, A. LAGUNA, J. VICENTE y J. GARCÍA. — *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, **31**, 77 (1976).
3. R. USÓN, A. LAGUNA y J. PARDO. — *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **4**, 499 (1974).
R. USÓN, A. LAGUNA y J. VICENTE. — *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **6**, 293 (1976).
4. R. USÓN, A. LAGUNA y J. VICENTE. — *J. Organometal. Chem.*, **86**, 415 (1975).
5. J. CASABO, J. M. CORONAS y J. SALES. — *Inorg. Chim. Acta*, **11**, 5 (1974).
6. R. USÓN, A. LAGUNA y J. VICENTE. — *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, en prensa.
7. G. E. COATES y C. PARKIN. — *J. Chem. Soc.* 421 (1963). — F. BOSCHI, B. CROCIANI, L. CATTALINI y G. MARANGONI. — *J. Chem. Soc. (A)*, 2408 (1970).

CONTRIBUCION AL ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA INTERACCION CLORO - OXIGENO

P O R

B. RUIZ, S. OTÍN, M. GRACIA y C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química-Física. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

Excess enthalpies at 303,15 K have been measured for carbon tetrachloride + acetophenone, + 4-chlor-acetophenone, + cyclohexane, and dioxan + chlorbenzene, + 4-chlor-acetophenone, + chlorocyclohexane systems. An interpretation is proposed to explain the results in terms of molecular interactions. The O—Cl interactions seem to be the most important.

Introducción

Como es sabido dentro de las propiedades termodinámicas de exceso, el calor de mezcla proporciona información especialmente significativa acerca de la magnitud energética de las interacciones intermoleculares. Su estudio en sistemas convenientemente escogidos permite calcular con un grado de aproximación aceptable interacciones dispersivas, específicas, entalpías de formación de complejos o energías de enlace de hidrógeno en sistemas asociados.

Con el presente trabajo se pretende estudiar un tipo de interacción molecular frecuente en sistemas líquidos, la existencia entre el cloro y el oxígeno en moléculas de distinta naturaleza. Esta interacción de carácter específico en la que frente a la capacidad aceptora del átomo de cloro el oxígeno puede actuar como donador electrónico, ha sido objeto de atención por los investigadores desde distintos puntos de vista, de entre los que nos vamos a referir a los termodinámicos.

H. V. Kehiaian⁽¹⁾ ha estudiado los calores de mezcla de los sistemas constituidos por una serie de éteres en tetraclorometano y McKinnon y Williamson⁽²⁾ determinaron la misma propiedad para el sistema dioxano + tetraclorometano. En ambos casos, el carácter exotérmico de las mezclas lo atribuyen a la formación de complejos intermoleculares en solución a través de la interacción cloro-oxígeno en la que, frente a la capacidad donadora del átomo de oxígeno, el cloro actúa como aceptor σ .

La interacción Cl—O en los sistemas furano o tetrahidrofurano + CCl₄ ha sido estudiada en este Departamento desde el punto de vista dieléctrico y termodinámico⁽³⁾, poniendo de manifiesto la influencia sobre tal interacción de la existencia de conjugación en la molécula.

Los sistemas elegidos para su estudio en este trabajo son los constituidos por el tetraclorometano + acetofenona, + cloro-acetofenona, + ciclohexilmetilcetona, y el dioxano + clorobenceno, + 4-cloroacetofenona, + clorociclohexano, y la propiedad determinada ha sido la entalpía de exceso a 30°C. Con ello pretendemos observar, a partir

de esta propiedad termodinámica, la influencia que sobre la intensidad de la interacción Cl—O ejercen diversos efectos, como la conjugación, desplazamientos electrónicos, etc.

Parte experimental

1. Líquidos

Los productos comerciales utilizados han sido:

- Acetofenona de la casa «Merck».
- Ciclohexilmetilcetona y 4-cloroacetofenona de la casa «Fluka».
- Clorobenceno de la casa «Fluka».
- Clorociclohexano de la casa «Fluka».
- 1,4-dioxano de la casa «Schuchardt».
- Tetraclorometano de la casa «Merck».

Como criterio de pureza se ha utilizado:

- a) La cromatografía gaseosa.
- b) La determinación de índices de refracción a 20° y 25°C.

a) Se han obtenido los cromatogramas correspondientes a todas las sustancias estudiadas, excepto para el CCl₄, que por tener un punto de ebullición bajo (76, 75°C) se volatiliza inmediatamente en la columna y da resultados de escasa fiabilidad.

Los índices de pureza obtenidos en cada caso se expresan en la primera columna de la Tabla I.

b) La determinación de los índices de refracción se ha llevado a cabo con un refractómetro de la casa «Zeiss» que opera con luz monocromática de sodio. El refractómetro va provisto de una serie de prismas intercambiables y termostatzables, lo que permite realizar medidas de n_D con una imprecisión de $\pm 0,00001$.

En la Tabla I se indican los resultados obtenidos y se comparan con los recogidos en la bibliografía^(4, 5).

TABLA I

Sustancia	Pureza en %	Índices de refracción	
		Experimental	Bibliográfico
acetofenona	99,57	1,53275 ^{20°C}	1,5341 ^{20°C}
4-cloroacetofenona	96,99	1,55615 ^{20°C}	1,5550 ^{20°C}
ciclohexilmetilcetona	99,52	1,44968 ^{25°C}	1,4496 ^{25,9°C}
clorobenceno	cromtgr. puro	1,52152 ^{25°C}	1,5219 ^{25°C}
clorociclohexano	99,53	1,46190 ^{20°C}	1,4626 ^{20°C}
dioxano	99,79	1,42319 ^{20°C}	1,4224 ^{20°C}
		1,41962 ^{25°C}	1,42048 ^{23,3°C}
tetraclorometano		1,45981 ^{20°C}	1,46005 ^{20°C}
		1,45707 ^{25°C}	1,45704 ^{25°C}

2. Entalpías de mezcla

En la determinación de entalpías de exceso se ha seguido la técnica experimental puesta a punto en este Departamento y descrita en otro lugar⁽⁶⁾. El calorímetro es isotérmico, isobárico y opera en ausencia de fase vapor. Su comprobación se realizó con el sistema standard hexano-ciclohexano⁽⁷⁾ estableciéndose su imprecisión en menos de un 1 %. La única modificación introducida ha sido la utilización de un termistor GT de 5 K Ω a 25°C como sensor de temperatura manteniéndose la resistencia de constantán de 176.2 Ω para la calefacción.

El potenciómetro utilizado es un «Tinsley» modelo 5590 A, que permite realizar medidas inferiores a un decivoltio con una precisión de un microvoltio. El aparato de cero es un galvanómetro «Mutiflex» de una sensibilidad de $4 \cdot 10^{-9}$ A.

La determinación de entalpías de exceso exotérmico en este calorímetro se lleva a cabo utilizando un método de dilución discontinua⁽⁸⁾, con objeto de que los desequilibrios térmicos observados en el calibrado no superen el error experimental. En nuestro caso, sin embargo, y debido a la pequeña magnitud térmica de los sistemas exotérmicos (ciclohexilmetilcetona + CCl_4 , H^E mínima = -320 J mol^{-1} y clorobenceno + dioxano H^E mínima = -20 J mol^{-1}), las medidas se han realizado directamente, observando las desviaciones del galvanómetro y realizando un calibrado después de cada medida.

3. Resultados

En la tabla II se recogen los resultados experimentales obtenidos para las entalpías de exceso de los sistemas estudiados a 30°C. Para todos los sistemas, los resultados experimentales se han ajustado por el método de los mínimos cuadrados a una ecuación del tipo

$$H^E/x_1 x_2 = \sum_0^4 c_i (x_1 - x_2)^i$$

En la tabla III se indican los coeficientes de la ecuación ajustada y la desviación standard obtenida en cada caso.

En las figuras 1 y 2 se representan los puntos experimentales y las curvas ajustadas.

4. Discusión

1) Sistemas con tetraclorometano como disolvente

En la interpretación cualitativa de los resultados obtenidos para los tres sistemas estudiados con CCl_4 como disolvente no polar, deberemos tener en cuenta la existencia de un hecho significativo común a todos ellos. La capacidad calorífica de exceso es, en los tres casos, positiva (Fig. 3) lo cual es indicio de la existencia de una interacción específica soluto-disolvente de magnitud diferente en cada caso.

En todo proceso de mezcla pueden producirse simultáneamente dos efectos térmicamente opuestos: la escisión de interacciones intramoleculares en los componentes puros (efecto endotérmico) y aparición de interacciones entre moléculas diferentes (efecto exotérmico). El que prepondere uno u otro efecto hará que el sistema sea endotérmico o exotérmico.

Desde este punto de vista podemos decir que en los sistemas constituidos por la acetofenona o la 4-cloroacetofenona en tetraclorometano preponderarán en intensidad las interacciones entre las moléculas polares puras (interacciones dispersivas y dipolo-dipolo)

TABLA II

x_1	H^E (J mol ⁻¹)	x_1	H^E (J mol ⁻¹)	x_1	H^E (J mol ⁻¹)	x_1	H^E (J mol ⁻¹)
<i>Sistema acetofenona (2) + CCl₄ (1)</i>							
0,1316	83	0,4774	287	0,6228	332	0,8725	268
0,3089	196	0,5268	307	0,7314	342	0,9385	166
0,4316	260	0,5383	318	0,7893	324		
<i>Sistema 4-cloroacetofenona (2) + CCl₄ (1)</i>							
0,0700	62	0,3483	273	0,5832	380	0,8634	290
0,1762	148	0,4187	304	0,6530	394	0,9512	150
0,1988	167	0,5284	361	0,7416	390		
<i>Sistema ciclohexilmetilcetona (2) + CCl₄ (1)</i>							
0,0604	-102	0,3181	-298	0,5690	-294	0,7975	-155
0,1571	-216	0,4897	-318	0,6606	-253	0,8907	-67
0,2455	-274						
<i>Sistema clorobenceno (2) + dioxano (1)</i>							
0,0838	13,7	0,3500	4,8	0,6351	-15,25	0,8939	-12
0,1611	18,6	0,4950	-11,47	0,7564	-18,2	0,9360	-8
0,2633	13	0,5587	-12,44	0,7810	-19,5		
<i>Sistema 4-cloroacetofenona (2) + dioxano (1)</i>							
0,0869	-60	0,3265	-110	0,5888	-83	0,7807	-48
0,1094	-68	0,4836	-104	0,6780	-65	0,8508	-35
0,1473	-76	0,5426	-88	0,7451	-60	0,9556	-17
0,2637	-105						
<i>Sistema clorociclohexano (2) + dioxano (1)</i>							
0,0889	267	0,4873	780	0,7576	592	0,8547	434
0,1511	415	0,5546	789	0,7642	609	0,9170	253
0,2713	616	0,6438	729	0,7953	564	0,9356	193
0,3202	671						

TABLA III

<i>Sistema</i>	c_0	c_1	c_2	c_3	σ (J mol ⁻¹)
acetofenona (2) + CCl ₄ (1)	1173,9	752,01	706,24	709,29	5,6
4-cloroacetofenona (2) + CCl ₄ (1)	1380,66	792,569	792,71	566,355	7,6
ciclohexilmetilcetona (2) + CCl ₄ (1)	-1262	329	100,24	499,1	4,1
clorobenceno (2) + dioxano (1)	-34,979	-183,68	87,122		1,78
4-cloroacetofenona (2) + dioxano (1)	-370,2	237,78	-239,1		5
clorociclohexano (2) + dioxano (1)	3175,65	89,16	190		15,5

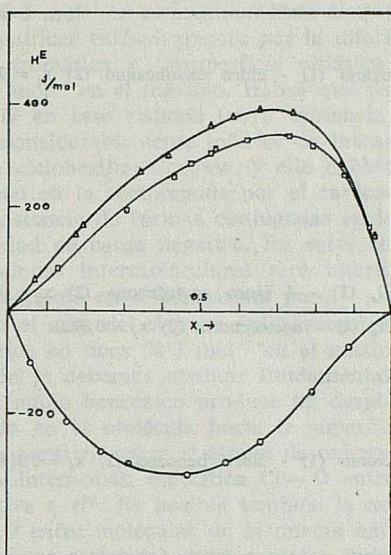


FIG. 1. — Entalpías de exceso, a 303,15 K, de los sistemas CCl_4 (1) + acetofenona ($\square$), + 4-cloro-acetofenona ($\triangle$) y + ciclohexilmetilcetona ($\circ$)

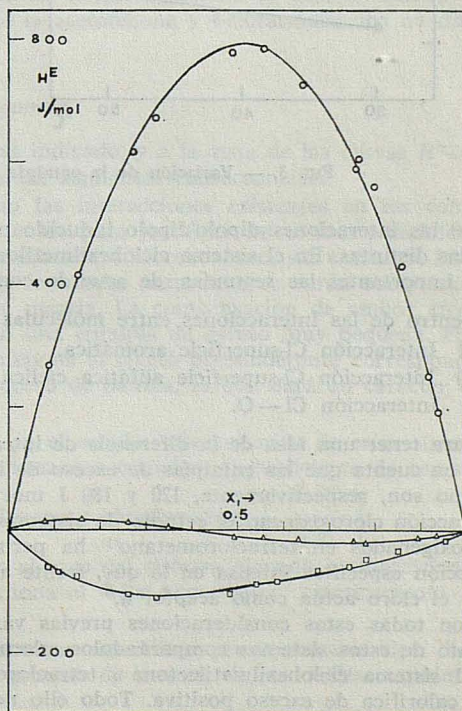


FIG. 2. — Entalpías de exceso, a 303,15 K, de los sistemas dioxano (1) + clorobenceno ($\triangle$), + 4-cloro-acetofenona ($\square$), + cloro-ciclohexano ($\circ$).

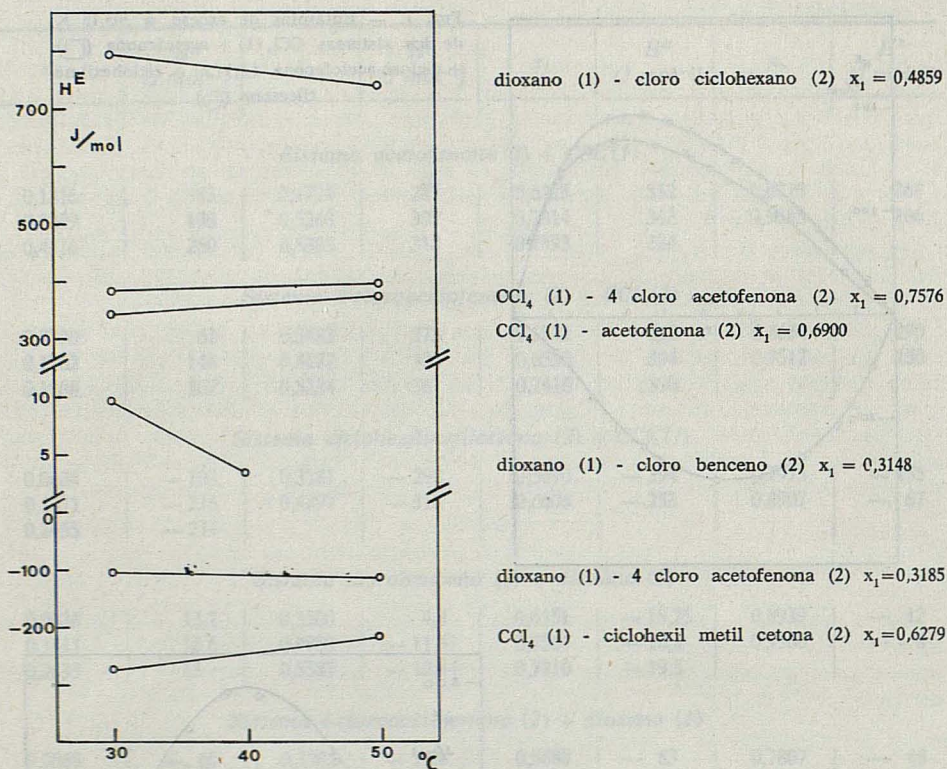


FIG. 3. — Variación de la entalpía de exceso con la temperatura.

sobre las interacciones dipolo-dipolo inducido o de otro tipo que se producen entre moléculas distintas. En el sistema ciclohexilmetilcetona + CCl_4 , por el contrario, serán mucho más importantes las segundas, de acuerdo con el carácter exotérmico de la mezcla.

Dentro de las interacciones entre moléculas diferentes distinguiremos:

- Interacción Cl-superficie aromática.
- Interacción Cl-superficie alifática cíclica.
- Interacción Cl—O.

Para tener una idea de la diferencia de intensidad de las interacciones a) y b) tendremos en cuenta que las entalpías de exceso de los sistemas CCl_4 + benceno y CCl_4 + ciclohexano son, respectivamente, 120 y 180 $J\ mol^{-1}$ en el máximo, a 30°C⁽⁹⁾. Respecto a la interacción cloro-oxígeno el estudio de sistemas constituidos por éteres y otros compuestos oxigenados en tetraclorometano⁽¹⁾ ha permitido establecer que se trata de una interacción específica intensa en la que, frente a la capacidad donadora del átomo de oxígeno el cloro actúa como aceptor σ .

Con todas estas consideraciones previas vamos a tratar de interpretar el comportamiento de estos sistemas comparándolos adecuadamente.

El sistema ciclohexilmetilcetona + tetraclorometano es exotérmico y con una capacidad calorífica de exceso positiva. Todo ello nos permite afirmar que en esta mezcla la interacción específica Cl—O es, con mucho, la más importante y responsable de su carácter exotérmico.

Sin embargo, el sistema acetofenona + tetraclorometano es endotérmico y del orden de 350 J mol^{-1} en el máximo. Este distinto comportamiento de ambos sistemas no se puede justificar exclusivamente por la diferencia de intensidad de las interacciones Cl-superficie aromática y Cl-superficie alifática cíclica, que, como hemos visto, es inferior a 100 J mol^{-1} en el máximo. Habrá que tener en cuenta, por otra parte, que la interacción Cl—O en este sistema (cuya presencia justifica el coeficiente de temperatura de H^E) será considerablemente inferior en intensidad a la que existía entre el cloro y el oxígeno en la ciclohexilmetilcetona, y ello debido a la menor capacidad donadora del átomo de oxígeno en la acetofenona por el carácter insaturado de este compuesto y la posibilidad de existencia de formas conjugadas en las que el oxígeno puede encontrar disminuida su densidad de carga negativa. En estas condiciones, el efecto exotérmico debido a las interacciones intermoleculares será inferior al carácter endotérmico de las interacciones dipolo-dipolo en el compuesto puro.

En el caso del sistema 4-cloroacetofenona + tetraclorometano, la entalpía de exceso es superior en unos 50 J mol^{-1} en el máximo a la del sistema acetofenona + CCl_4 . Esta variación la debemos atribuir fundamentalmente a que la introducción de un grupo cloro en el anillo bencénico produce un desplazamiento electrónico a lo largo del sistema conjugado en la molécula hacia la superficie clorada, reduciendo aún más la densidad de carga negativa sobre el átomo de oxígeno y, en consecuencia, disminuyendo la intensidad de la interacción específica Cl—O entre moléculas distintas y con ello la contribución negativa a H^E . Es posible también la existencia de una nueva interacción intermolecular Cl—O entre moléculas de la misma naturaleza (de intensidad limitada por los condicionamientos estéricos), cuyo carácter endotérmico contribuya a incrementar la entalpía de exceso de este sistema respecto al acetofenona + tetraclorometano. Esta contribución, sin embargo, nos parece menos significativa que la anterior dado que la pendiente de la gráfica de ambos sistemas en la región rica en tetraclorometano es similar, con lo que las entalpías de exceso a dilución infinita de la acetofenona y 4-cloroacetofenona no diferirán mucho.

2) Sistemas con dioxano como disolvente común

Dentro del esquema de interacciones antes indicado, y a la vista de las curvas H^E -composición par estos sistemas, podemos sacar las siguientes consecuencias:

En el sistema dioxano + clorociclohexano las interacciones existentes en los componentes puros serán, con mucho, las más intensas para justificar así el fuerte endotérmico de la mezcla (800 J mol^{-1}). En la mezcla dioxano + clorobenceno, sin embargo, las interacciones dipolo-dipolo entre moléculas de la misma naturaleza se verán compensadas por las interacciones intermoleculares en la mezcla. La compensación de ambos efectos térmicamente opuestos dará como resultado una entalpía de exceso muy pequeña. Finalmente, en el sistema dioxano + 4-cloroacetofenona el efecto preponderante corresponderá a las interacciones que se formen en el proceso de mezcla, lo que dará un carácter exotérmico (100 J mol^{-1}) al sistema.

Un hecho significativo a tener en cuenta en el estudio interpretativo de estos sistemas es que en ellos, y a diferencia de los anteriormente tratados, el coeficiente de temperatura de H^E es negativo. Para el sistema dioxano + clorobenceno,

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_P$$

es considerable en valor absoluto, menor en el caso del sistema dioxano + clorociclohexano, y en la mezcla dioxano + 4-cloroacetofenona el valor negativo es, prácticamente, inapreciable.

En el estudio de estos tres sistemas debemos especificar previamente el tipo de interacciones que se pueden presentar en el proceso de mezcla, de las cuales consideraremos, como más importantes:

a) Interacción Cl—O.

- b) Interacción O — superficie aromática.
- c) Interacción O — superficie alifática cíclica.

Respecto al primer tipo de interacción, McKinnon y Williamson⁽²⁾ obtuvieron los calores de mezcla del sistema dioxano + tetraclorometano que es exotérmico en todo el rango de concentraciones. Este comportamiento lo atribuyen a la interacción específica intensa entre la molécula halogenada y los átomos de oxígeno del dioxano del tipo de transferencia de carga, que siempre se presenta entre el CCl₄ y toda sustancia que pueda actuar como «donadora electrónica». Esta interacción es, a nuestro modo de ver, la más importante de las que se producen en el proceso de mezcla.

Con estas consideraciones previas el modelo de interpretación cualitativa que cabe proponer es el siguiente.

En el sistema clorobenceno + dioxano la interacción intermolecular Cl—O y todas las de tipo dispersivo en la mezcla parecen compensarse con los efectos intermoleculares en los componentes puros, es decir, entre moléculas de dioxano y la interacción dipolo-dipolo en el clorobenceno. Por otra parte, la evidencia de una capacidad calorífica de exceso negativa (Fig. 3) parece indicar que esta última interacción es la más importante en la mezcla y que su disminución en intensidad al aumentar la temperatura es superior a la variación, en sentido contrario, de la interacción Cl—O que, de hecho existirá aunque en cierto modo disminuida por la posibilidad de que el cloro pueda haber saturado parcialmente su capacidad aceptora con electrones π del núcleo aromático.

La mezcla clorociclohexano + dioxano es, sin embargo, fuertemente endotérmica (800 J mol⁻¹), a pesar de que en este caso la interacción cloro-oxígeno será más intensa que en el caso anterior por haber desaparecido la saturación parcial de la capacidad aceptora del átomo de cloro. Por ello, y ante la evidencia de un coeficiente de tem-

$$\text{peratura} \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_P,$$

negativo, es preciso concluir que entre las moléculas de clorohexano existen interacciones dipolo-dipolo muy intensas y que pudieran llegar a tener un cierto carácter en enlace de hidrógeno. De hecho, parece haberse puesto de manifiesto en algunos trabajos de espectroscopía RMN la existencia de una cierta autoasociación por enlace de hidrógeno en compuestos halogenados.

Finalmente, el sistema dioxano + 4-cloroacetofenona es exotérmico en todo el dominio de composiciones aunque de magnitud térmica no muy elevada (100 J mol⁻¹). Parece, pues, que las interacciones cloro-oxígeno entre moléculas diferentes y el efecto exotérmico que originan no se ven compensados por las interacciones existentes en los componentes puros aunque ambas interacciones varíen con la temperatura de forma análoga, compensando así sus efectos térmicos opuestos.

BIBLIOGRAFIA

1. H. V. KEHIAIAN. — *J. Chim. Physique*, 68, 935 (1971).
2. I. MCKINNON y G. WILLIAMSON. — *Austral J. Chem.*, 17, 1.374 (1964).
3. M. D. GUILLÉN, S. OTÍN, M. GRACIA y C. GUTIÉRREZ LOSA. — *J. Chimie Physique*, 72, 425 (1975).
4. TIMMERMANS. — *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1965.
5. *Handbook of Chemistry and Physics*, 48th Edition 1967-68, The Chemical Rubber Co.
6. C. GUTIÉRREZ LOSA y M. GRACIA. — *Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza*, XXVI (1), 101 (1971).
7. M. GRACIA, S. OTÍN, C. GUTIÉRREZ LOSA. — *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 1.205 (1974).
8. S. OTÍN, M. GRACIA, C. GUTIÉRREZ LOSA. — *Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza*, XXIX (2), 325 (1974).
9. *Int. Data Ser. Selec. Data Mixtures*, Ser A, 1974 (3), 161 y (1), 43.

SUSTITUCION ISOMORFA EN COMPLEJOS DEL EDTA. I

P O R

DANIEL BELTRÁN PORTER y JOSÉ BELTRÁN MARTÍNEZ

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

Abstract

A new bimetallic EDTA complexe with zinc and copper has been obtained as limit of an isomorphical substitution series which origines solid solutions of general composition $Zn_{1+a} Cu_{1-a} Y \cdot 6H_2O$ ($0 \leq a \leq 1$). The existence of solid solutions of isomorphous complexes $Mg Zn Y \cdot 6H_2O$ and $Zn Zn Y \cdot 6H_2O$ with stoichiometry $Mg_{1-a} Zn_{1+a} Y \cdot 6H_2O$ has been demonstrated. Crystal parameters variation with composition has been determined by X-ray diffraction powder method and the possible selectivity of chelate position occupation by cations has been investigated.

Introducción

El isomorfismo es un fenómeno relativamente frecuente entre los complejos del EDTA (4-12). Sin embargo el estudio de la formación de disoluciones sólidas y cristales mixtos parece haber sido un tema poco desarrollado en esta área, dada la ausencia de publicaciones al respecto.

Recientemente Pozhydaev y cols. (13, 14), probaron el isomorfismo estructural de una serie de complejos bimetalicos de EDTA con magnesio y elementos de la primera serie de transición en estado de oxidación II, de fórmula general $MgMY \cdot 6H_2O$, donde $M = Zn, Cu, Ni, Co$ e Y^{4-} representa el anión tetrabásico del ácido etilendiaminotetraacético. Posteriormente el mismo grupo de investigadores estableció la estructura espacial del complejo $Zn Zn Y \cdot 6H_2O$ (2).

De modo independiente, nuestras investigaciones refractométricas sobre la formación de complejos del EDTA en disolución acuosa (1), condujeron a aislar y estudiar dos series de disoluciones sólidas de fórmulas generales:



Preparación y caracterización analítica

Las distintas composiciones investigadas se obtuvieron por cristalización, a partir de disoluciones acuosas o hidroalcohólicas resultantes de neutralizar cantidades estequiométricas de EDTA con óxidos o carbonatos básicos de los metales, evitando de este modo la presencia competitiva de aniones extraños al EDTA, así como la liberación de protones que disminuyen la constante de estabilidad de estos complejos.

El contenido en metales se determinó complexométricamente tras disgregación con ácido sulfúrico concentrado y el porcentaje de C, N, H, mediante un analizador elemental Carlo-Erba M-1124. Los resultados analíticos se presentan en la tabla 1, y están en buen acuerdo con la formulación propuesta.

Tabla 1

Composición	C		N		H		Zn(+) exp.	Cu exp.	Mg exp.
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.			
ZnZnY 6H ₂ O	22.79	22.66	5.31	5.18	4.59	4.62	24.81	-	-
Zn _{1.58} Cu _{0.42} Y 6H ₂ O	22.82	22.71	5.32	5.34	4.60	4.57	19.63	5.07	-
Zn _{1.31} Cu _{0.69} Y 6H ₂ O	22.84	22.69	5.33	5.20	4.60	4.55	16.29	8.34	-
Zn _{1.17} Cu _{0.83} Y 6H ₂ O	22.86	22.74	5.33	5.45	4.40	4.46	14.56	10.04	-
MgCuY 6H ₂ O	24.81	24.62	5.79	5.63	5.00	4.86	-	13.12	5.02
MgZnY 6H ₂ O	22.79	22.58	5.32	5.61	4.59	4.63	12.40	-	4.61
Mg _{0.42} Zn _{1.58} Y 6H ₂ O	23.56	23.42	5.50	5.37	4.75	4.83	20.26	-	2.00

(+) La estequiometría se determinó a través del contenido en metales. Los errores absolutos de

los subíndices pueden calcularse mediante la ecuación $\Delta(1\bar{a}) = 2(1\bar{a}) \cdot 0.008$

Geometría cristalina

Los parámetros de la celda unidad se midieron aproximadamente sobre fotografías Weissenberg, tomadas con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Å). Las extinciones sistemáticas indicaron el grupo espacial Pna2₁. Las densidades se midieron picnométricamente.

El refinamiento de los parámetros se realizó por un método de mínimos cuadrados a partir de los datos de los diagramas de polvo cristalino (3). Los diagramas se obtuvieron mediante un difractómetro de rayos X Philips PW-1130 con radiación Cu K α , filtro de níquel y velocidad goniométrica 0,5°/min. Para la corrección de los datos de difracción experimentales se utilizó NaCl como patrón interno. Las muestras se prepararon mezclando la sustancia problema con NaCl en una relación de peso 3:1.

Tabla 2

Composición	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)	D _x	D _m
ZnZnY 6H ₂ O	14.561±0.003	9.374±0.002	13.202±0.002	1871.3±0.4	1.872	1.8
Zn _{1.58} Cu _{0.42} Y 6H ₂ O	14.555±0.002	9.752±0.002	13.165±0.002	1868.6±0.4	1.872	1.8
Zn _{1.31} Cu _{0.69} Y 6H ₂ O	14.569±0.004	9.808±0.003	13.054±0.003	1865.3±0.6	1.873	1.8
Zn _{1.17} Cu _{0.83} Y 6H ₂ O	14.606±0.003	9.860±0.003	13.038±0.003	1877.6±0.6	1.859	1.8
MgCuY 6H ₂ O	14.523±0.002	9.892±0.002	13.014±0.003	1870.0±0.5	1.720	1.7
MgZnY 6H ₂ O	14.474±0.004	9.795±0.003	13.239±0.002	1876.9±0.5	1.719	1.7
Mg _{0.42} Zn _{1.58} Y 6H ₂ O	14.549±0.003	9.754±0.003	13.227±0.003	1877.0±0.5	1.838	1.8

En el proceso de refinamiento de los parámetros se utilizaron por término medio 50 reflexiones, ponderadas de acuerdo con su mejor o peor definición sobre el registro. Los valores corregidos de los parámetros de celda unidad para las siete composiciones estudiadas se presentan en la tabla 2. La tabla 3 contiene los datos indexados de las distancias interreticulares. Las intensidades relativas se midieron sobre el papel registro.

Tabla 3

ZnZn Y 6H ₂ O	Zn _{1.58} Cu _{0.42} Y 6H ₂ O	Zn _{1.31} Cu _{0.69} Y 6H ₂ O	Zn _{1.17} Cu _{0.83} Y 6H ₂ O	MgCu Y 6H ₂ O	MgZn Y 6H ₂ O	Mg _{0.42} Zn _{1.58} Y 6H ₂ O
hkl d _{obs.} d _{calc.} I/I ₀	hkl d _{obs.} d _{calc.} I/I ₀	hkl d _{obs.} d _{calc.} I/I ₀	hkl d _{obs.} d _{calc.} I/I ₀	hkl d _{obs.} d _{calc.} I/I ₀	hkl d _{obs.} d _{calc.} I/I ₀	hkl d _{obs.} d _{calc.} I/I ₀
011 7.84 7.84 4	011 7.84 7.84 5	011 7.85 7.84 5	011 7.87 7.86 4	011 7.87 7.87 33	011 7.88 7.87 11	011 7.87 7.85 10
200 7.29 7.29 5			200 7.33 7.50 2	200 7.24 7.27 15	200 7.30 7.29 17	
111 6.91 6.90 61	211 6.91 6.90 8	111 6.92 6.90 7	111 6.93 6.93 10	111 6.92 6.92 5	111 6.97 6.92 5	111 6.94 6.94 13
002 6.62 6.60 55	002 6.58 6.58 50	002 6.54 6.53 38	002 6.53 6.52 60	002 6.51 6.51 67	002 6.66 6.62 61	002 6.63 6.61 100
201 6.38 6.38 17	201 6.35 6.37 15	201 6.36 6.36 23	201 6.36 6.37 23	201 6.34 6.34 17	201 6.35 6.35 5	201 6.40 6.37 45
210 5.84 5.83 6	210 5.84 5.83 10	210 5.86 5.85 10	210 5.88 5.88 8	210 5.85 5.85 17	210 5.84 5.82 23	210 5.83 5.83 18
211 5.33 5.33 100	211 5.32 5.33 100	211 5.34 5.34 100	211 5.35 5.35 100	211 5.33 5.34 100	211 5.33 5.33 100	211 5.30 5.34 80
112 5.12 5.12 4	112 5.11 5.11 5	112 5.07 5.09 5	112 5.09 5.10 4	112 5.09 5.10 7	112 5.13 5.13 12	112 5.14 5.12 12
202 4.91 4.89 5	202 4.88 4.88	202 4.86 4.86	202 4.87 4.86 3	202 4.83 4.85 4		202 4.89 4.89 20
020 4.87 4.87 10	020 4.88 4.87 17	020 4.88 4.87 12	020 4.93 4.93 12	020 4.94 4.95 12	020 4.90 4.90 22	020 4.88 4.88
120 4.62 4.62 12	120 4.63 4.62 8	120 4.62 4.63 8	120 4.67 4.67 21	120 4.68 4.68 28	120 4.65 4.64 5	120 4.63 4.62 12
121 4.36 4.36 4	121 4.362 4.362 6	121 4.37 4.37 7	121 4.41 4.40 6	121 4.40 4.41 11	121 4.38 4.38	121 4.37 4.37 9
212 4.37 4.37 4	212 4.371 4.365 5	212 4.365 4.356			212 4.37 4.37	212 4.37 4.37
220 4.046 4.046 7	220 4.073 4.051 7		220 4.093 4.086 12	220 4.069 4.088 36	220 4.060 4.056 10	220 4.051 4.051 10
022 3.916 3.917 7	022 3.922 3.918 6	022 3.921 3.921 3	022 3.933 3.932 5	022 3.933 3.937 3		022 3.929 3.925 8
221 3.869	221 3.869 3.872 5					221 3.873 3.873 10
113 3.866 3		113 3.834 3.837 2		113 3.835 3.832 8	113 3.875 3.877 7	113 3.874 3.873
122 3.781 3.783 4	122 3.778 3.783 5	122 3.786 3.786 3	122 3.799 3.797 4		122 3.819 3.799 3	122 3.789 3.789 10
203 3.764 3.766 4	203 3.761 3.758 7	203 3.736 3.736 4	203 3.741 3.745 4	203 3.724 3.724 7	203 3.772 3.768 5	203 3.775 3.770 18
312 3.631 3.629 12	312 3.621 3.626 13	312 3.622 3.621 6	312 3.629 3.627 7	312 3.614 3.615 7	312 3.625 3.623 7	312 3.636 3.630 5
213 3.512 7	213 3.507 6	213 3.488 3.491 3	213 3.489 3.493 9			213 3.516 3.517 12
401 3.509	401 3.507					
222 3.451 3.450 15	222 3.448 3.450 12	222 3.452 3.451 8	222 3.462 3.462 10	222 3.461 3.463 9	222 3.460 3.458 7	222 3.454 3.454 4
410 3.410 3.410 8	410 3.410 3.410 50	320 3.451	320 3.462 3.460	320 3.463 3.457	320 3.439 3.437 6	
004 3.300						004 3.307 32
411 3.301	411 3.298 3.300 20	411 3.303 3.303 18	411 3.312 3.312 17	411 3.296 3.297 8	411 3.288 3.288 7	411 3.302 3.300 6
402 3.187 3.188 4	402 3.182 3.185 5		402 3.187 3.187 9	402 3.175 3.175 8	402 3.169 3.169 8	402 3.189 3.187 9
031 3.150 3.151 12	031 3.155 3.156 7	031 3.169 3.171 11	031 3.188 3.187	031 3.199 3.198 8	031 3.170 3.170 10	031 3.156 3.157 15
123 3.182 3.185 3					123 3.198 3.197 4	
114 3.055 3.056 9	114 3.048 3.049 10	114 3.030 3.030 11	114 3.028 3.028 9	114 3.023 3.023 7	114 3.067 3.065 10	114 3.060 3.061 15
412 3.028 3.029 7		412 3.025 3.025	412 3.031 3.031	412 3.023 3.019	412 3.021 3.020 6	412 3.030 3.029 10

Discusión

Los datos de difracción de rayos X muestran la existencia de un isomorfismo estructural estricto entre las siete composiciones estudiadas, que obviamente forman dos series de sustitución isomorfa de composición metálica variable desde ZnZnY.6H₂O hasta MgZnY.6H₂O y ZnCuY.6H₂O respectivamente.

Los límites en la composición estequiométrica vienen determinados por la estructura de los compuestos extremos. Así, ZnZnY.6H₂O, MgZnY.6H₂O, MgCuY.6H₂O (2, 14) y ZnCuY.6H₂O (1) poseen simetría del grupo Pna2₁ pero el MgMgY.9H₂O pertenece al grupo Pbcn (15) y la estructura del CuCuY.5H₂O no se conoce, aunque su diagrama de polvo cristalino (16) es muy distinto a los del resto de los compuestos anteriores. Estos hechos explican que no se puedan obtener disoluciones sólidas con un contenido en cobre o magnesio superior al de cinc.

Pozhydaev probó (2) que en el ZnZnY.6H₂O los dos átomos de cinc ocupan posiciones no equivalentes. Uno de ellos, Zn [1] está rodeado por un octaedro distorsionado formado por cuatro átomos de nitrógeno del EDTA, y es por tanto hexaquelato. El átomo

de cinc no quelato Zn [2] está coordinado octaédricamente a cuatro moléculas de agua y dos oxígenos de los grupos próximos Zn [1] Y.

Aunque no hemos logrado evidencia directa de la posible selectividad en la ocupación de la posición quelada por los distintos cationes Mg (II), Zn (II), Cu (II), en las series estudiadas, los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja permiten establecer una hipótesis razonable sobre la existencia de tal selectividad en la serie $Zn_{1+a}Cu_{1-a}Y \cdot 6H_2O$.

En la tabla 4 se presentan los valores de las frecuencias de absorción en el infrarrojo asociadas a la vibración de valencia $\nu(C-N)$ para distintos complejos del EDTA con Zn, Cu y Mg. Todos ellos presentan una absorción de intensidad media en las proximidades de los 1110 cm^{-1} , salvo aquellos que, junto a otro catión contienen cobre; en estos casos aparece una nueva absorción próxima a 1090 cm^{-1} , que es la única que presenta el $CuCuY \cdot 5H_2O$.

La comprobación de los espectros de los complejos análogos de cinc y cobre entre sí (B—E; C—G; D—J) y aquellos en los que el cobre ocupa indudablemente la posición quelada (E, F, H, I), parece indicar que a lo largo de la serie $Zn_{1+a}Cu_{1-a}Y \cdot 6H_2O$ los átomos de cobre desplazan selectivamente a los de cinc que ocupan la posición quelada.

Esta hipótesis está apoyada por las variaciones observadas en las características de la banda $\nu(C-N)$ que se desdobra con la aparición de una nueva componente a 1083 cm^{-1} de intensidad creciente conforme aumenta la concentración de cobre al pasar del $ZnZnY \cdot 6H_2O$ al $ZnCuY \cdot 6H_2O$, a lo largo de la serie. (Tabla 5).

Tabla 4

Compuesto	$\nu(C-N)\text{ cm}^{-1}$. Ref.
A. $MgMgY \cdot 9H_2O$	1120, -- (+)
B. $Na_2ZnY \cdot 3.5H_2O$	1110, -- (19)
C. $MgZnY \cdot 6H_2O$	1112, -- (+)
D. $ZnZnY \cdot 6H_2O$	1109, -- (+)
E. $Na_2CuY \cdot 1.5H_2O$	1120, 1095 (20)
F. $CaCuY \cdot 4H_2O$	1110, 1095 (20)
G. $MgCuY \cdot 6H_2O$	1110, 1089 (+)
H. $K_2CuY \cdot 3H_2O$	1103, 1084 (20)
I. $CuCuY \cdot 5H_2O$	-- , 1090 (20)
J. $ZnCuY \cdot 6H_2O$	1106, 1083 (+)
(+). Este trabajo	

Tabla 5

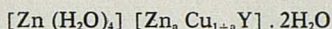
$Zn_{1+a}Cu_{1-a}Y \cdot 6H_2O$	$\nu(C-N)\text{ cm}^{-1}$.
a	
1.00	1109, --
0.91	1107, --
0.75	1107, 1083 h.
0.23	1106, 1083 d.
0.03	1106, 1083 m.

Conclusiones

La existencia de isomorfismo entre dos compuestos no implica necesariamente la formación de disoluciones sólidas con mantenimiento de la simetría y la estructura. En este trabajo se prueba que los complejos isomorfos $MgZnY \cdot 6H_2O$ y $ZnZnY \cdot 6H_2O$ forman disoluciones sólidas en todas las proporciones posibles.

Se ha sintetizado y estudiado un nuevo complejo, $ZnCuY \cdot 6H_2O$ isomorfo con los anteriores como límite de otra serie de sustitución que responde a la estequiometría $Zn_{1+a}Cu_{1-a}Y \cdot 6H_2O$ ($0 \leq a \leq 1$). A partir de los datos de espectroscopía infrarroja se propone que en esta serie los átomos de cobre ocupan la posición quelada en la estruc-

tura del complejo, de modo que una formulación más representativa de esta estructura sería



El fenómeno de sustitución isomorfa en complejos del EDTA está poco estudiado, a pesar de ser frecuente la existencia de complejos isomorfos. Tenemos motivos para suponer que tal fenómeno es extenso. Así, además de las series investigadoras en este trabajo hemos probado la existencia de series homólogas a aquellas, formadas por hidratos inferiores de composición $\text{Zn}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mg}$), (1) y de disoluciones sólidas policatiónicas de estequiometrias $\text{Mg}_a\text{Zn}_b\text{Cu}_c\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq b \leq 2, 0 \leq a, c \leq 1$ y $a+b+c=2$) (17), y $\text{Zn}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq a, b, c \leq 2$), (18) que serán objeto de próximas publicaciones.

BIBLIOGRAFIA

- (1) D. BELTRÁN PORTER: Tesis 1974, Universidad de Valencia.
- (2) A. I. POZHLYDAEV y cols.: Zr. Strukt. Khim. t. 14, 1973, pág. 570.
- (3) M. MARTÍNEZ RIPOLL: Programas «Lsucre y Guinier», C. S. I. C., Inst. Quím. Fís. «Rocasolano». Madrid.
- (4) F. S. STEPHENS: Jour. Chem. Soc. (A), t. 1969, pág. 1723.
- (5) G. S. SMITH, J. L. HOARD: Jour. Am. Chem. Soc. t. 81, 1959, pág. 556.
- (6) J. L. HOARD y cols.: Jour. Am. Chem. Soc. t. 83, 1961, pág. 2770.
- (7) G. H. LIN y cols.: Acta Cryst. t. B 29, 1973, pág. 1023.
- (8) J. L. HOARD y cols.: Advances in Chem. of Coord. Comp. Ed. por S. Kirschner, New York, MacMillan, pág. 296.
- (9) GARVAN, F. P. DWYER: Jour. Am. Chem. Soc. t. 83, 1961, pág. 2610.
- (10) J. L. MACKEY y cols.: Jour. Inorg. Nucl. Chem. t. 33, 1971, pág. 3699.
- (11) T. MOELLER y cols.: Jour. Am. Chem. Soc. t. 77, 1955, pág. 3182.
- (12) I. V. TANANAEV y cols.: Russ. Jour. of Inorg. Chem. t. 10, 1966, pág. 1221.
- (13) A. I. POZHLYDAEV y cols.: Zh. Strukt. Khim, t. 13, 1972, pág. 738.
- (14) A. I. POZHLYDAEV y cols.: Zh. Strukt. Khim. t. 13, 1972, pág. 344.
- (15) A. I. POZHLYDAEV y cols.: Zh. Strukt. Khim., t. 14, 1973, pág. 746.
- (16) L. I. MARTYSENKO y cols.: Russ. Jour. of Inorg. Chem. t. 12, 1967, pág. 218.
- (17) D. BELTRÁN, I. OLIVA: En preparación.
- (18) J. BELTRÁN, E. ESCRIVÁ, D. BELTRÁN: En preparación.
- (19) D. T. SAWYER, P. J. PAULSEN: Jour. Am. Chem. Soc. t. 80, 1958, pág. 1597.
- (20) L. I. L. I. MARTYSENKO y cols.: Russ. Jour. of Inorg. Chem. t. 12, 1967, pág. 218.

VIOLURATO COMPLEJOS DE LOS METALES DE TRANSICION I. ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE Co (II) EN DIMETILSULFOXIDO (DMSO)

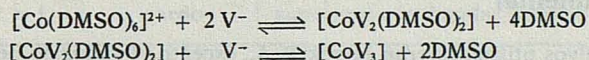
P O R

J. MORATAL, J. FAUS, J. BELTRÁN

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias
de la Universidad de Valencia

Abstract

The interaction in solution between Co^{2+} and the violurate anion (V^-) species is studied in this work. The complexes formed are very unstable in aqueous solution, being oxidized instantly to the Co(III) compound, CoV_3 , by the atmospheric O_2 . However in dimethylsulfoxide (DMSO) solutions the oxidation occurs only slowly. A spectrophotometric and conductimetric investigation of the DMSO solutions shows the formation of two complexes according to the following scheme:



Both complexes are moderately strong. The reddish complex $[\text{CoV}_2(\text{DMSO})_2]$ (λ_{max} 410,520 nm) is the predominant species in solutions where $x < 1$ (being x the molar ratio $\text{V}^- : \text{Co}^{2+}$). In the other hand, the deep green complex $[\text{CoV}_3]$ (λ_{max} 360,580 nm) is the main species when $x \geq 3$.

Introducción

El ácido violúrico es el derivado 5-isonitroso del ácido barbitúrico (fig. 1a). Aunque este ácido y sus sales se conocen desde hace mucho tiempo, se ha estudiado muy poco su interacción con iones metálicos en la formación de complejos.

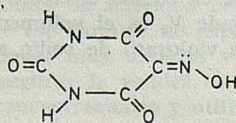


Fig. 1a

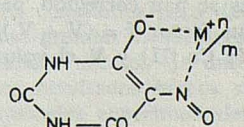


Fig. 1b

Fig. 1a. — Ácido violúrico. (5-oxima 2, 4, 5, 6 (1H, 3H) pirimidintetrona).

Fig. 1b. — Representación esquemática del anión violurato como ligando bidentado.

La especie coordinante es el anión violurato uninegativo, que actúa como ligando bi-

dentado, uniéndose a los iones metálicos a través del átomo de nitrógeno del grupo oxima y un oxígeno carbonílico (1, 2) (fig. 1b).

La interacción, en disolución acuosa, entre el ácido violúrico y los iones Co^{2+} aq. conduce a la formación del complejo de Co(III), $[\text{CoV}_3]$, de color amarillo naranja muy intenso (1,3). P. A. Leermakers y W. A. Hoffman han estudiado polarográficamente el sistema, llegando a la conclusión de que el Co(II) no interacciona con el ácido-violúrico (1). A nuestro entender, esta conclusión resulta sorprendente, ya que en principio no hay razones que la justifiquen.

En una serie de experiencias previas procedimos a mezclar disoluciones de nitrato de Co(II) y violurato de sodio en agua destilada exenta de oxígeno (hervida) y enfriadas en un baño de hielo. La disolución adquiere un color verde oscuro, que rápidamente vira al color amarillo naranja típico del complejo de Co(III). Es evidente por lo tanto, la formación de un complejo de Co(II) por lo menos, que es muy sensible a la oxidación por el oxígeno del aire, hecho por otra parte familiar en la química de coordinación del cobalto.

Además hemos encontrado que la velocidad de la reacción de oxidación depende mucho de la naturaleza del disolvente. Pruebas realizadas con distintos disolventes indican que varía de la siguiente forma: agua $\sim$ dioxano $\gg \gg$ etanol absoluto $>$ DMSO. Las disoluciones de Co(II) y violurato en DMSO son bastante estables al aire, oxidándose sólo lentamente al complejo de Co(III).

Presentamos en este artículo los resultados del estudio de la formación de violurato complejos de Co(II) en disolución de DMSO. En una próxima comunicación describiremos la síntesis y caracterización de los compuestos aislados.

Método experimental

Todos los reactivos utilizados eran Merck P. A., excepto el violurato de sodio $\text{NaV} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que hemos obtenido por cristalización de disoluciones acuosas de ácido violúrico, Merck o Eastman Kodak, neutralizadas con hidrogenocarbonato de sodio. El producto obtenido se recrystaliza en agua, analizando el contenido en sodio por fotometría de llama y su contenido en agua por análisis termogravimétrico en una balanza térmica Setaram. El disolvente, DMSO, era reactivo Merck para espectroscopia (Uvasol). Inmediatamente antes de preparar las disoluciones en DMSO se determinó el contenido en cobalto del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por gravimetría, en forma de antranilato.

Los espectros de absorción se determinaron en un espectrofotómetro UV—V Pye Unicam SP-700 a temperatura ambiente. Las medidas puntuales de absorción óptica se efectuaron en un Beckman DU con las cubetas termostatadas a 18°C . Según los casos se han utilizado cubetas de 4, 1 y 0,2 cm.

Las medidas de conductividad se han realizado con un conductímetro Radiometer CDM 3 en un recipiente termostatado a $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ y en atmósfera de nitrógeno. Los valores experimentales se han corregido, para tener en cuenta el efecto de la dilución, multiplicándolos por un factor $f = (V + V_0)/V_0$, donde V_0 es el volumen inicial de la disolución de nitrato de Co(II) y V el volumen de violurato de sodio añadido.

Resultados. Discusión

1. Espectros de absorción

Con el objeto de caracterizar las especies complejas que se forman en la interacción entre el Co(II) y el anión violurato en DMSO, hemos registrado los espectros de absor-

ción en el visible de disoluciones de nitrato de Co (II), violurato de sodio y mezclas de ambas a distintas concentraciones y relaciones molares $x = [V^-]_T/[Co^{2+}]_T$.

Los datos espectrales, algunos de los más relevantes se indican en la tabla I, muestran la existencia en disolución en DMSO, de dos violurato complejos de Co (II) moderadamente estables y que coexisten en equilibrio en cantidades apreciables en el intervalo de relaciones molares $1 < x < 3$ aproximadamente. El aumento en la concentración del sistema favorece la formación de la especie de estequiometría más alta (complejo de color verde).

TABLA I

	Disolución	Color	Bandas absorción λ_{max} (nm)	Intensidad
reactivos	V ⁻	azul	630	muy débil
	Co (DMSO) ₆ ²⁺	rosa		muy débil
mezclas reactivos	$x \geq 3$	verde oscuro	360, 580	muy intensa
	$x \leq 1$	rojizo	405, 520	moderadamente intensa
	$3 > x > 1$	pardo	superposición bandas especie verde y rojiza	

Aunque las disoluciones son susceptibles a la oxidación por el O₂ atmosférico, la velocidad a la que transcurre dicha reacción es muy pequeña, no sufriendo ninguna alteración que se manifieste en los espectros durante 30 minutos por lo menos.

2. Ley de Lambert-Beer

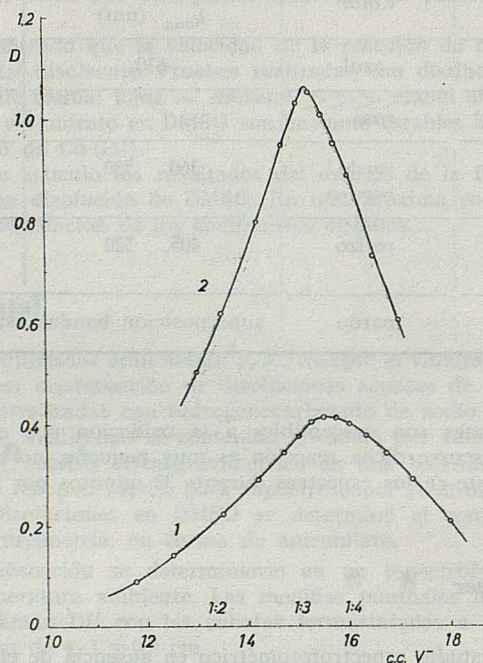
Hemos realizado el estudio espectrofotométrico en ausencia de electrolito inerte, pues la adición de un exceso de NaClO₄ a la disolución produce desviaciones apreciables de la ley de Lambert-Beer en las medidas de absorción. En estas condiciones no se puede asegurar que los coeficientes de actividad permanecen constantes pero dadas las características del sistema cabe esperar que no experimenten grandes variaciones ya que se puede trabajar con disoluciones muy diluidas y sin grandes excesos de uno de los reactivos. No obstante, para asegurar la validez de nuestros resultados hemos realizado las experiencias a distintas concentraciones y utilizando métodos experimentales alternativos que los confirmen.

Es significativo que aún en ausencia de electrolito inerte las medidas de absorción a 580 nm (máximo del complejo verde) presentan ligeras desviaciones, por defecto, a la ley de Lambert-Beer para $x = 3$, pero no para $x = 10$, mientras que las medidas a 405 nm (máximo de absorción del complejo rojizo) presentan desviaciones, por exceso y algo más acusadas, a concentraciones altas. En ambos casos el sentido y magnitud de la desviación se puede interpretar atendiendo a lo indicado en el apartado anterior sobre la existencia en equilibrio de dos especies con distintas características de absorción.

3. Método de las variaciones continuas

Aunque el método de Job estrictamente es aplicable sólo en los casos en los que se forma una especie compleja, Vosburgh y Cooper (4) y Katzin y Gebert (5) han estudiado su aplicación a la situación más general de formación de varios complejos. Por otra parte Jones y Keith (6) han realizado un estudio del efecto de la variación de los coeficientes de actividad en la posición a la que aparece el máximo en la curva de Job, encontrando que las perturbaciones son de poca importancia.

En la gráfica 1 se representa la curva de Job para el sistema violurato — Co (II) en DMSO a 600 nm. Con el fin de observar el efecto de la concentración sobre el valor de n a que aparece el máximo de absorción se han realizado dos series de experiencias a distinta concentración.



GRÁFICA 1. — Curvas de Job. Disoluciones equimolares de Co(II) y violurato $1,51 \cdot 10^{-3}$ M (curva 1) $1,51 \times 10^{-2}$ M (curva 2). Las muestras se preparan por adición de x ml de la disolución de Co(II) a $(20-x)$ ml de la de violurato y diluyendo a 25 ml. Las medidas se realizan a $\lambda = 600$ nm, utilizando cubetas de 1 cm de espesor (curva 1) y de 0,2 cm (curva 2).

Los resultados ponen en evidencia que la especie verde debe ser el trisquelado complejo $[\text{CoV}_3]^-$. El máximo no aparece exactamente a $n = 3$ sino algo desplazado a la derecha como cabía esperar de la existencia de otra especie de menor estequiometría en equilibrio (4, 5) que se pone también de manifiesto por la forma convexa respecto al eje de abscisas de la rama izquierda de la curva.

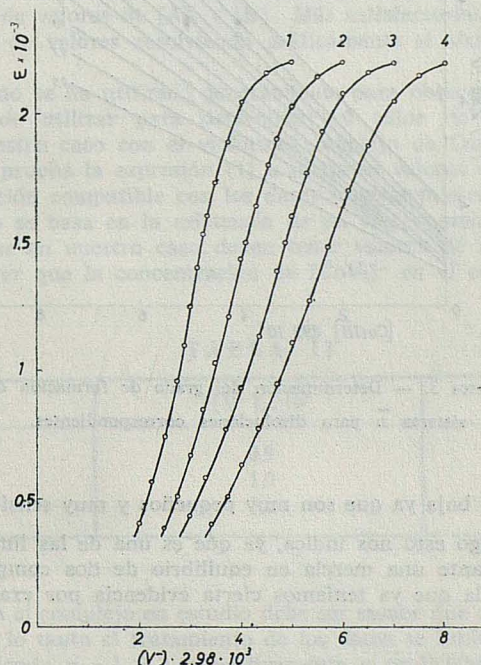
Es interesante comparar las dos curvas, que corresponden a disoluciones de distinta

concentración total; las de la curva 2 son diez veces más concentradas. Al aumentar la concentración la posición del máximo aparece más próxima al valor teórico $n = 3$. Este comportamiento pone de manifiesto que el efecto de la variación de los coeficientes de actividad debe ser muy pequeño. La posición del máximo en función de la concentración se puede interpretar cualitativamente considerando, como hemos puesto de manifiesto en los apartados anteriores, que un aumento de la concentración favorece la formación del complejo verde y el sistema se comporta más próximamente a la situación ideal de existencia de un solo complejo en la disolución.

4. Método de las disoluciones correspondientes

Con el objeto de confirmar los resultados obtenidos con el método de las variaciones continuas hemos estudiado el sistema Co(II) - violurato en DMSO por el método de las disoluciones correspondientes. Este es un método general aplicable a la formación escalonada de complejos puesto a punto por J. Bjerrum (7) y H. Olerup (8). Recientemente W. A. E. McBryde ha hecho una breve discusión crítica del mismo (9).

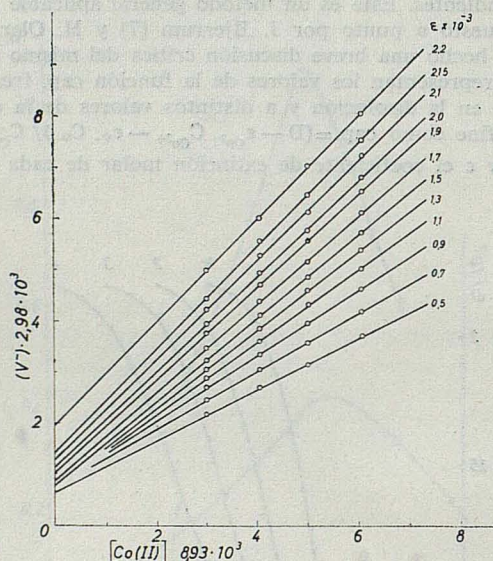
En la gráfica 2 se representan los valores de la función cap. frente a la concentración total de violurato C_{V-} en la disolución y a distintos valores de la concentración total de cobalto $C_{Co^{2+}}$. ϵ se define como $\text{cap.} = (D - \epsilon_{Co^{2+}} C_{Co^{2+}} - \epsilon_{V-} C_{V-}) / C_{Co^{2+}}$ donde D es la densidad óptica medida y ϵ el coeficiente de extinción molar de cada reactivo a la longitud



GRÁFICA 2. — Disoluciones correspondientes. Variación de ϵ en función de la concentración de violurato a diferentes concentraciones de Co(II):
 1. $3,36 \times 10^{-4}$ en Co(II); 3. $5,60 \times 10^{-4}$ M en Co(II)
 2. $4,54 \times 10^{-4}$ en Co(II); 4. $6,77 \times 10^{-4}$ M en Co(II)
 Medidas realizadas a $\lambda = 580$ nm con cubetas de 1 cm de espesor.

de onda de trabajo. Disoluciones con el mismo valor de cap. se denominan «disoluciones correspondientes» ya que les corresponde el mismo valor de $\bar{n}$, el grado de formación del sistema y por lo tanto el mismo valor de $[\text{V}^-]$ la concentración de violurato libre. En la gráfica 3 se representan los valores de C_{V^-} frente a los de $C_{\text{Co}^{2+}}$ a cap. constante; se obtienen un conjunto de rectas cuya pendiente da el valor de $\bar{n}$ y su ordenada en el origen $[\text{V}^-]$.

La pendiente de las rectas va aumentando hasta llegar a un límite $\bar{n} = 3$, lo que indica otra vez que la especie de estequiometría más alta que se forma es el anión complejo $[\text{CoV}_3]^-$ confirmando los resultados del método de Job. Aunque en principio sería posible calcular la estequiometría de la otra especie y las constantes de estabilidad de ambas, no es posible en la práctica debido a que la precisión con que se pueden calcular los



GRÁFICA 3. — Determinación del grado de formación del sistema $\bar{n}$ para disoluciones correspondientes.

valores de $[\text{V}^-]$ es muy baja ya que son muy pequeños y muy sensibles a pequeñas variaciones de $\bar{n}$. Sin embargo esto nos indica, ya que es una de las limitaciones del método, que nos encontramos ante una mezcla en equilibrio de dos complejos moderadamente fuertes, conclusión de la que ya teníamos cierta evidencia por examen de los espectros de absorción.

5. Determinación de la fórmula del complejo de menor estequiometría mediante la ecuación de Rose-Drage

Consideremos un sistema en disolución en el que se forma un único complejo AB_n cuya constante de estabilidad sea K . Si la especie AB_n es la única que absorbe a la lon-

gitud de onda λ con un coeficiente de extinción molar ϵ_{ABn} se puede establecer fácilmente que:

$$K^{-1} = \frac{([A]_0 - D/\epsilon_{ABn}) ([B]_0 - n D/\epsilon_{ABn})^n}{D/\epsilon_{ABn}} \quad [1]$$

si $n = 1$, es decir en complejos 1:1 la expresión se reduce a

$$K^{-1} = -([A]_0 + [B]_0) + D/\epsilon_{AB} + ([A]_0 [B]_0) \frac{\epsilon_{AB}}{D} \quad [2]$$

que es la conocida expresión de Rose-Drago (10) que permite calcular espectrofotométricamente el valor de K para complejos 1:1.

Sin embargo la expresión [1] se puede generalizar para cualquier valor de n . Así cuando $n = 2$

$$K^{-1} = ([B]_0^2 [A]_0) \frac{\epsilon_{AB_2}}{D} - ([B]_0^2 + 4 [A]_0 [B]_0) + 4 [A]_0 + [B]_0 \frac{D}{\epsilon_{AB_2}} - 4 (D/\epsilon_{AB_2})^2 \quad [3]$$

lógicamente al aumentar el valor de n se complica bastante la expresión correspondiente. En estas expresiones se puede medir directamente todas las magnitudes excepto K y ϵ_{ABn} , por lo que éstas se pueden calcular fácilmente sin más que medir D para dos conjuntos diferentes de valores de $[A]_0$ y $[B]_0$. Más satisfactoriamente se pueden utilizar más de dos parejas de valores resolviendo gráficamente el sistema de ecuaciones con dos incógnitas (10).

Aunque este método se ha utilizado generalmente para obtener el valor de K en complejos (1:1) se puede utilizar para determinar el valor de n cuando éste no se conoce, como en nuestro caso con el violurato complejo de Co(II) de menor estequiometría. Para ello se prueba la expresión [1] a distintos valores de n . Generalmente sólo debe haber una solución compatible con los datos experimentales.

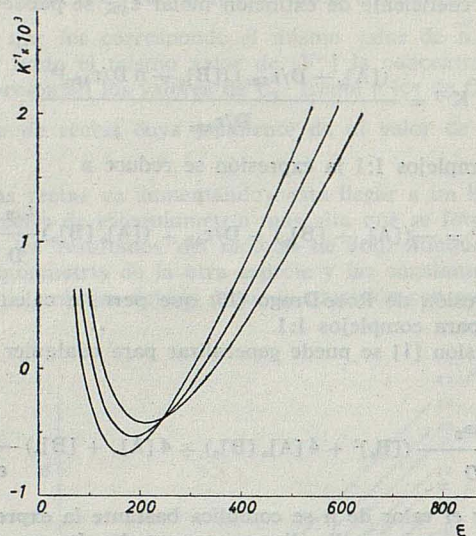
Ya que el método se basa en la existencia de un solo complejo en la disolución, las disoluciones utilizadas en nuestro caso deben tener valores de x francamente pequeños ($x < 0,5$) para asegurar que la concentración de $[\text{CoV}_3]^-$ en el equilibrio es despreciable (ver Tabla II)

TABLA II

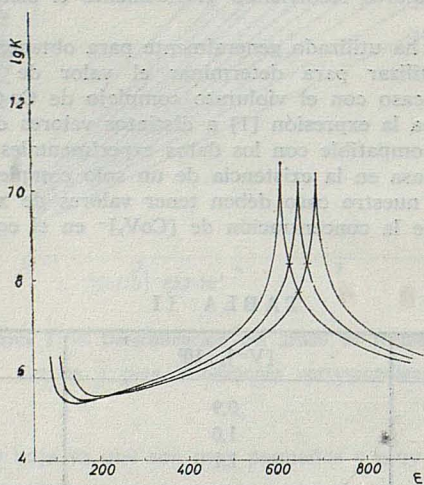
$[\text{Co}^{2+}]_0 \cdot 10^3$	$[\text{V}^-]_0 \cdot 10^3$	$D (\lambda = 404 \text{ nm})$
3,1	0,9	0,275
3,0	1,0	0,325
2,9	1,1	0,380

El valor de n para el complejo en estudio debe ser menor que tres ya que $n = 3$ para el complejo verde. Por lo tanto el tratamiento de los datos se limita a aplicar las expresiones [2] y [3] suponiendo $n = 1$ ó 2 respectivamente y resolviendo en cada caso gráficamente el sistema de tres ecuaciones con dos incógnitas. En las gráficas 4 y 5 se indican los resultados obtenidos. Las curvas se han trazado con la ayuda de un simple programa de cálculo.

Para $n = 1$ (gráfica 4) el sistema tiene dos soluciones. Una corresponde a valores negativos de ϵ (no representada en la gráfica) y la otra a valores negativos de K ; ambas son absurdas, no tienen significado físico. Se puede concluir pues, que el complejo en



GRÁFICA 4. — Resolución gráfica de la ecuación de Rose-Drago para $n = 1$.



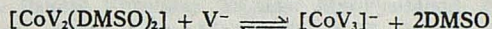
GRÁFICA 5. — Resolución gráfica de la ecuación de Rose-Drago para $n = 2$.

estudio no es de estequiometría 1:1. Para $n = 2$ (gráfica 5) existen tres soluciones, ninguna absurda. Es fácil ver que la solución correcta corresponde a valores de ϵ comprendidos entre 625-670 con valores de $\lg K$ entre 7,70 y 8,40, ya que las otras dos posibles soluciones dan valores de ϵ no compatibles con los resultados obtenidos del estudio de los espectros de absorción (ver apartado 1).

Aunque idealmente las tres curvas debían cortarse en un mismo punto, de hecho se encuentra una pequeña dispersión, que debe atribuirse esencialmente a que en esta zona

los valores de ϵ y K son muy sensibles a pequeños errores experimentales, junto al hecho de que en las condiciones de trabajo no se cumple estrictamente la ley de Lambert-Beer.

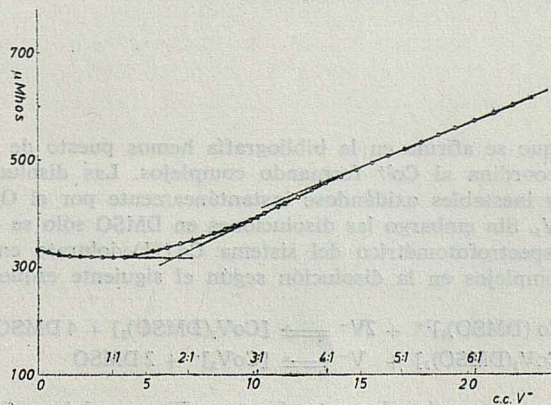
Así pues llegamos a la conclusión de que el complejo de color rojizo que se forma a pequeños valores de x es de estequiometría 1:2. La evidencia experimental indicada repetidamente en los apartados anteriores del desplazamiento del equilibrio hacia la formación del $[\text{CoV}_3]^-$ al aumentar la concentración sugiere que su formulación correcta debe ser $[\text{CoV}_2(\text{DMSO})_2]$ más bien que CoV_2 ; así el equilibrio entre las dos especies se puede formular de la siguiente forma:



6. Conductimetría de las disoluciones de Co(II)-violurato en DMSO

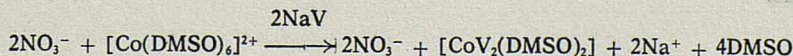
Con el objeto de confirmar los resultados obtenidos mediante la expresión generalizada de la ecuación de Rose-Drage hemos realizado un estudio conductimétrico del sistema Co(II)—violurato en DMSO, ya que la formación de un complejo molecular, no conductor, debe reflejarse apreciablemente en la conductividad de las disoluciones.

En la Gráfica 6 se indica cómo varía la conductividad de una disolución de nitrato de cobalto al realizar adiciones sucesivas de una disolución de violurato de sodio. Los resultados confirman plenamente la existencia de un complejo 1:2 así como otras conclusiones obtenidas del estudio espectrofotométrico.



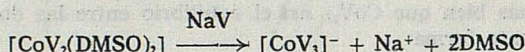
GRÁFICA 6. — Variación de la conductividad de una disolución de nitrato de Co(II) en DMSO al realizar adiciones sucesivas de una disolución de violurato de sodio $7,45 \times 10^{-2}$ M.

La curva de conductividad se puede descomponer idealmente en tres segmentos rectilíneos. El primero, horizontal, se extiende hasta un valor de $x = 2$; el segundo, de pendiente positiva bastante acusada hasta $x \sim 5$ y el último a partir de este valor de x con una pendiente más pequeña. El tramo horizontal se puede interpretar en términos de la formación del complejo 1:2 según la ecuación:



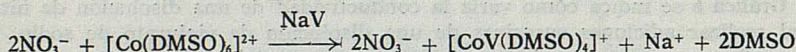
el efecto neto es la sustitución de un ión cobalto por dos iones sodio. Medidas de conductividad en disoluciones de NaNO_3 en DMSO ponen de manifiesto que la contribución a la conductividad de un ión cobalto es equivalente a la de dos iones sodio por lo que ambas se cancelan y la conductividad debe permanecer constante.

El primer tramo inclinado refleja la formación del complejo verde a expensas del $[\text{CoV}_2(\text{DMSO})_2]$ según la ecuación:



por lo que se produce un aumento de la conductividad. Si la conductividad de la disolución empieza realmente a aumentar a valores de $x < 2$ se debe a que el complejo verde empieza a formarse antes de que el 1:2 se haya formado totalmente. Por último para valores de $x \sim 5$ el complejo $[\text{CoV}_3]^-$ se ha formado totalmente y el aumento de conductividad refleja únicamente la adición de NaV a la disolución.

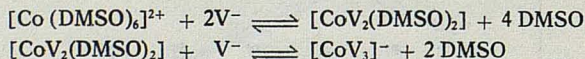
Antes del tramo horizontal, cuando se han añadido cantidades muy pequeñas de NaV, se observa una disminución, aunque muy pequeña, de la conductividad lo que podría indicar la formación de un complejo 1:1 según:



que revertiría al complejo 1:2 aún a valores de x muy pequeños. La existencia de este complejo no se manifiesta en el estudio espectrofotométrico.

Conclusiones

En contra de lo que se afirma en la bibliografía hemos puesto de manifiesto que el anión violurato se coordina al Co^{2+} formando complejos. Las disoluciones acuosas de los mismos son muy inestables oxidándose instantáneamente por el O_2 del aire al complejo de Co (III) CoV_3 . Sin embargo las disoluciones en DMSO sólo se oxidan muy lentamente. El estudio espectrofotométrico del sistema Co(II)-violurato en DMSO revela la formación de dos complejos en la disolución según el siguiente esquema de equilibrio:



Ambos complejos son moderadamente fuertes. El complejo rojizo $\text{CoV}_2(\text{DMSO})_2$ (λ_{max} 410, 520 nm.) es la especie predominante en las disoluciones con $x < 1$ (siendo x la razón molar $\text{V}^- : \text{Co}^{2+}$), mientras que cuando $x \geq 3$ la especie dominante es el complejo de color verde oscuro $[\text{CoV}_3]^-$ que también presenta dos bandas de absorción (λ_{max} 360, 580 nm.) mucho más intensas que las del complejo 1:2.

Agradecimientos

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) P. A. LEERMAKERS, W. A. HOFFMAN: J. Amer. Chem. Soc. 80, 5663 (1958).
- (2) M. HAMELIN: C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C 266 (1), 19 (1968).
- (3) a) L. V. ERSHOVA, V. V. NOSKOV: Zh. Anal. Khim. 26, 2406 (1971); b) L. V. ERSHOVA, V. M. IVANOV, A. I. BUSEV: Zh. Anal. Khim. 29, 1367 (1974).
- (4) W. C. VOSBURGH, G. R. COOPER: J. Amer. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- (5) L. I. KATZIN, E. I. GEBERT: J. Amer. Chem. Soc. 72, 5455 (1950).
- (6) M. M. JONES, K. KEITH: J. Phys. Chem. 62, 1005 (1958).
- (7) J. BJERRUM, Kgl. Danske Videnskab, Selskab: Mat-Fys-Medd, 21 (4) (1944).
- (8) H. OLERUP: Svensk. Kem. Tidskr 55, 324 (1943); H. OLERUP: Järn Kloridernas Komplexitet (Diss.), Lindstedts bookhandel Lund (1944).
- (9) W. A. E. MCBRYDE: Talanta 21, 979 (1974).
- (10) R. S. DRAGO: *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, pág. 129, Reinhold, 1965