

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

SERIE 2.^a

TOMO XXVIII

Núm. 1



1973

INDICE DE MATERIAS

| | |
|--|----|
| EGON SCHEFFOLD. — <i>Über die punktweise Konvergenz von operatoren in $C(X)$</i> | 5 |
| R. CID PALACIOS y M. CALVO PINILLA. — <i>Extensiones canónicas y su aplicación a problemas de mecánica celeste</i> | 13 |
| J. BERNAL NIEVAS, J. AZNÁREZ ALDUAN y J. L. HERNÁNDEZ NUÑO. — <i>Determinación de microgramos de fósforo, por extracción del ácido fosfomolibdico y polarografía o amperometría del molibdeno</i> | 23 |
| J. BERNAL NIEVAS, J. AZNÁREZ ALDUAN y J. L. HERNÁNDEZ NUÑO. — <i>Determinación espectrofotométrica de microgramos de molibdeno por extracción con la fenilfluorona</i> | 33 |
| E. CONTRERAS, V. RIERA y R. USÓN. — <i>Complejos estables de cloruro de manganeso (III) con óxidos de piridina, fosfina y arsina</i> | 43 |
| R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA and J. GARCÍA. — <i>A new way for the synthesis of gold (I) complexes</i> | 67 |
| A. LAGUNA, P. ROYO y R. USÓN. — <i>Preparación y estudio de pentafluorofenil derivados de oro (III)</i> | 71 |
| F. GÓMEZ BELTRÁN, L. PUEYO. — <i>Acetatos, monocloro, dicloro, tricloraacetatos y halogenuros de estilbendiamina níquel (II)</i> | 79 |
| R. CORBALÁN y E. BERNABÉU. — <i>Bombeo óptico en cesio, medida de tiempos de relajación de (S_2)</i> | 91 |

ÜBER DIE PUNKTWEISE KONVERGENZ VON OPERATOREN IN $C(X)$

EGON SCHEFFOLD

Institut für Mathematik der Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

Abstract

In this paper the problem of pointwise convergence of a sequence of operators in $C(X)$ is examined by reducing it to an equivalent fixpoint problem. Let G be a nontrivial linear subspace of $C(X)$, (T_n) a sequence in $\mathcal{L}(C(X))$, $F(T_n) := \{f \in C(X) : \lim_{n \rightarrow \infty} T_n f = f\}$ and $G_s := \bigcap \{F(S_n) : (S_n) \text{ in } \mathcal{L}(C(X)) \text{ with } \lim_{n \rightarrow \infty} \|S_n\| = 1 \text{ and } G \subseteq F(S_n)\}$. Using a generalized Choquet boundary, we give sufficient conditions — in case of a compact metric space X they are also necessary — that a linear subspace H of $C(X)$ comprising G is contained in the subspace G_s . Furthermore we generalize a convergence lemma of Wulbert.

Es sei $C_R[0, 1]$ der Banachraum der reellwertigen, stetigen Funktionen auf dem reellen Intervall $[0, 1]$ mit der Supremumsnorm und (T_n) eine Folge positiver Endomorphismen von $C_R[0, 1]$. Dann besagt der Satz von Korovkin folgendes: Konvergiert die Folge $(T_n p)$ gegen p für die drei Funktionen $p = 1, x, x^2$, so gilt auch $\lim_{n \rightarrow \infty} T_n f = f$ für alle $f \in C_R[0, 1]$, d. h., die Folge (T_n) konvergiert punktweise auf ganz $C_R[0, 1]$.

Mehrere Autoren, z. B. Felbecker-Schempp [2], Franchetti [3], Lorentz [6], Shaskin [11] und Wulbert [12], haben sich schon mit Verallgemeinerungen dieses Satzes befaßt. Unseres Wissens aber wurde noch nicht gezeigt, daß das Problem der punktweisen Konvergenz von Operatoren als ein Fixpunkt-Problem in einem gewissen Einbettungsraum betrachtet werden kann. Vom funktionalanalytischen Standpunkt ist dieser Sachverhalt nicht uninteressant. Ziel dieser Veröffentlichung ist es, unter diesem Gesichtspunkt das Problem der punktweisen Konvergenz von Operatorfolgen im Hinblick auf den vorher zitierten Satz von Korovkin zu untersuchen.

1. In diesem Abschnitt sei E ein komplexer Banachraum. Mit E' bezeichnen wir den starken Dual von E , mit S_E die Einheitskugel in E , mit $\mathcal{L}(E)$ den Banachraum aller beschränkten Endomorphismen von E , mit T' den adjungierten Operator eines Operators $T \in \mathcal{L}(E)$ und mit $\mathcal{E}(A)$ die Menge der Extrempunkte einer konvexen Menge A .

Es sei $m(E)$ der Banach-Folgenraum aller beschränkten Folgen in E mit der Supremumsnorm, $c_0(E)$ der abgeschlossene Teilraum aller Nullfolgen von $m(E)$ und \bar{E} der Quotientenraum $m(E)/c_0(E)$ mit der kanonischen Norm. Es ist \bar{E} ein Banachraum, und es läßt sich E durch die Abbildung Φ , definiert durch $x \rightarrow ((x_n)_{n \in \mathbb{N}})_{c_0(E)}$ mit $x_n = x$ für alle $n \in \mathbb{N}^1$ ($x \in E$), linear und normisomorph in \bar{E} einbetten (s. [7], 2.1). Das kanonische Bild

¹⁾ Es bezeichne \mathbb{N} die Menge der natürlichen und \mathbb{C} die der komplexen Zahlen.

von E unter dieser Einbettung bezeichnen wir mit E_e . In \bar{E} gilt ferner $\|(x_n) + c_o(E)\| = \limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n\|$, wobei $\|\cdot\|$ die Norm in dem jeweils betrachteten normierten Raum bedeutet.

Sei (T_n) eine beschränkte Folge in $\mathcal{L}(E)$. Dann induziert diese Folge (T_n) im Raum $m(E)$ einen stetigen linearen Operator T durch die Beziehung $T(x_n) := (T_n x_n)$ für alle $(x_n) \in m(E)$.

Da aber der Operator T den Teilraum $c_o(E)$ in sich abbildet, definiert T in \bar{E} einen stetigen linearen Operator \bar{T} durch die Zuordnung

$$\bar{T}((x_n) + c_o(E)) := T(x_n) + c_o(E) = (T_n x_n) + c_o(E).$$

Den Operator \bar{T} nennen wir den zu der Folge (T_n) assoziierten Operator in \bar{E} . Wie leicht einzusehen ist, gilt $\|\bar{T}\| = \limsup_{n \rightarrow \infty} \|T_n\|$.

Ferner ordnen wir der Folge (T_n) den Teilraum $F(T_n) := \{x \in E : \lim_{n \rightarrow \infty} T_n x = x\}$ von E zu. Für jedes $S \in \mathcal{L}(E)$ bezeichnet dann $F(S)$ den Fixraum von S .

Mit diesen Bezeichnungen lautet das im folgenden wichtige Lemma, dessen Beweis klar ist, folgendermaßen:

LEMMA 1. Sei E ein Banachraum, (T_n) eine beschränkte Folge in $\mathcal{L}(E)$ und \bar{T} der zu der Folge (T_n) assoziierte Operator in dem Einbettungsraum \bar{E} . Dann gilt $F(T_n)_e = E_e \cap F(\bar{T})$, d. h., das kanonische Bild des Teilraumes $F(T_n)$ in \bar{E} ist gleich dem Durchschnitt des Fixraumes von \bar{T} mit dem kanonischen Bild von E in \bar{E} .

Durch Lemma 1 wird also das Problem der punktweisen Konvergenz einer beschränkten Operatorenfolge auf ein entsprechendes Fixpunkt-Problem zurückgeführt.

Es sei (T_n) wieder eine beliebige beschränkte Folge in $\mathcal{L}(E)$. Ferner seien G und H lineare Teilräume von E mit $H \supseteq G \neq \{O\}$.

Das dem Satz von Korovkin zugrunde liegende Problem läßt sich nun allgemein so formulieren: Unter welchen Bedingungen impliziert $\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n\| = 1$ und $\lim_{n \rightarrow \infty} T_n x = x$ für alle $x \in G$ stets $\lim_{n \rightarrow \infty} T_n y = y$ für alle $y \in H$?

Zur Behandlung dieses Problems ordnen wir dem Teilraum G den folgenden Teilraum G_s von E zu:

$$G_s := \bigcap \{F(S_n) : (S_n) \text{ in } \mathcal{L}(E) \text{ mit } \lim_{n \rightarrow \infty} \|S_n\| = 1 \text{ und } G \subseteq F(S_n)\}.$$

Es ist also G_s der größte Teilraum F von E mit der Eigenschaft: Für jede Folge (S_n) in $\mathcal{L}(E)$ mit $\lim_{n \rightarrow \infty} \|S_n\| = 1$ und $\lim_{n \rightarrow \infty} S_n x = x$ für alle $x \in G$ gilt stets auch $\lim_{n \rightarrow \infty} S_n y = y$ für alle $y \in F$. Das vorher formulierte Problem ist dann gleichbedeutend mit der Frage, unter welchen Bedingungen H in dem Teilraum G_s enthalten ist.

Bei unserer Untersuchung dieser Frage spielt der Begriff des verallgemeinerten Choquet-Randes von Wulbert [12] bzw. der des relativen Choquet-Randes von Franchetti [3] eine wesentliche Rolle. Da wir aber die Zusatzvoraussetzungen der genannten Autoren wie z. B. gewisse Trennungseigenschaften der betrachteten linearen Teilräume nicht benötigen, fassen wir den Begriff des relativen Choquet-Randes wie folgt:

DEFINITION. Unter dem relativen Choquet-Rand des Teilraums G von E bezüglich des Teilraums H von E verstehen wir die Menge

$$\gamma_H(G) := \{\nu \in \mathcal{C}(S_{E'}) : \mu \in S_{E'} \text{ und } \mu_G = \nu_G\}^2$$

impliziert stets $\mu_H = \nu_H$.

²⁾ Für $\nu \in E'$ bezeichnet ν_G die Restriktion von ν auf den Teilraum G .

Sei X ein kompakter Hausdorffraum und $C(X)$ der Banachraum aller komplexwertigen, stetigen Funktionen auf X mit der Supremumsnorm. In diesem Fall besteht bekanntlich die Menge $\mathcal{E}(S_{C(X)})$ aus allen Linearformen der Gestalt $\alpha \varepsilon_t$, wobei $|\alpha| = 1$ ist und ε_t das Dirac-Maß im Punkte $t \in X$ bezeichnet. Aufgrund dieser Darstellung der Extrempunkte in $S_{C(X)}$, wollen wir für Teilräume von $C(X)$ noch den speziellen relativen Choquet-Rand γ^* einführen. Seien G und H Teilräume von $C(X)$ mit $H \supseteq G \neq \{0\}$. Unter dem speziellen relativen Choquet-Rand von G bezüglich H verstehen wir dann die Menge

$$\gamma_H^*(G) := \{t \in X : \varepsilon_t \in \gamma_H(G)\}.$$

Wir bemerken, daß bei Teilräumen P von $C(X)$, welche die Punkte trennen und die konstanten Funktionen enthalten, der relative Choquet-Rand $\gamma_{C(X)}^*(P)$ mit dem klassischen Choquet-Rand übereinstimmt.

2. Es sei X ein kompakter Hausdorffraum und $E := C(X)$. Definieren wir im Banach-Folgenraum $m(E)$ die Multiplikation koordinatenweise, so ist $m(E)$ eine Banachalgebra, $c_0(E)$ ein abgeschlossenes Ideal in $m(E)$ und \bar{E} eine Quotientenalgebra. Sei W_0 die topologische direkte Summe einer Folge von Kopien von X und W die Stone-Čech-Kompaktifizierung des vollständig regulären Raumes W_0 . Dann läßt sich $m(E)$ mit der Banachalgebra aller beschränkten, stetigen, komplexwertigen Funktionen auf W_0 identifizieren. Infolgedessen ist also $m(E)$ algebraisch und normisomorph zu $C(W)$ (s. [10], 1.). Ist J ein abgeschlossenes Ideal in $C(W)$, so existiert bekanntlich eine eindeutig bestimmte, abgeschlossene Teilmenge S_J von W , so daß sich J in der Form $J = \{f \in C(W) : f(S_J) = \{0\}\}$ darstellen läßt. Die Menge S_J heißt der Träger des Ideals J . Dem abgeschlossenen Ideal $c_0(E)$ von $m(E)$ entspricht das abgeschlossene Ideal J_0 in $C(W)$, dessen Funktionen auf der abgeschlossenen Teilmenge $Y := W \setminus W_0$ von W verschwinden.

Nun ist bekanntlich die Quotientenalgebra $C(W)/J_0$ algebraisch und normisomorph zu $C(S_{J_0})$. Es läßt sich daher die Quotientenalgebra \bar{E} mit der Banachalgebra $C(Y)$ identifizieren. Ferner ist die kanonische Einbettungsabbildung Φ von $C(X)$ in $C(Y)$ ein isometrischer Algebromorphismus, der die Einheit von $C(X)$ auf die Einheit von $C(Y)$ abbildet und die Beziehung $\Phi \bar{f} = \overline{\Phi f}$ für alle $f \in C(X)$ erfüllt³⁾. Es existiert daher eine eindeutig bestimmte, stetige Abbildung φ von Y auf X , so daß Φ die Darstellung $(\Phi f)(y) = f(\varphi(y))$ für alle $f \in C(X)$ und alle $y \in Y$ besitzt (s. [1], S. 278).

Wir definieren nun zwei Abbildungen von der Potenzmenge $\mathcal{P}(X)$ in die Potenzmenge $\mathcal{P}(Y)$.

(i) Mit Hilfe der Abbildung φ ordnen wir jeder Teilmenge A von X die Teilmenge $\hat{A} := \varphi^{-1}(A)$ von Y zu. Es ist z. B. $\hat{X} = Y$.

(ii) Sei A eine Teilmenge von X und \bar{A} die abgeschlossene Hülle von A in X . In der Stone-Čech-Kompaktifizierung W von W_0 sei dann $\tilde{A} := Y \cap \overline{\left(\sum_{i=1}^{\infty} \bar{A}_i\right)}$. Es ist offensichtlich \tilde{A} in Y . Ferner ist z. B. $\tilde{X} = Y$.

Zwischen einer Teilmenge A von X und der entsprechenden Teilmenge \tilde{A} von Y gilt die folgende wichtige Beziehung.

LEMMA 2. Eine beschränkte Folge (f_n) in $C(X)$ konvergiert genau dann gleichmäßig auf einer Teilmenge B von X gegen Null, wenn die entsprechende Funktion $(f_n) \in C(W)$ auf der Menge \tilde{B} verschwindet.

Beweis: Sei A eine Teilmenge von X .

³⁾ Es bezeichnet \bar{f} die zu f konjugiert-komplexe Funktion.

\Rightarrow : Sei (f_n) eine beschränkte Folge in $C(X)$, welche gleichmäßig auf A gegen Null konvergiert. Wir identifizieren die Folge (f_n) mit der entsprechenden Funktion $(f_n) \in C(W)$. Sei $\varepsilon > 0$. Dann gibt es eine natürliche Zahl N_0 , so daß

$$|(f_n)(t)| \leq \varepsilon \text{ gilt für alle } t \in \overline{\sum_{i=N_0+1}^{\infty} \bar{A}_i}. \text{ In } W \text{ ist}$$

$$\overline{\sum_{i=1}^{\infty} \bar{A}_i} = \overline{\sum_{i=1}^{N_0} \bar{A}_i} \cup \overline{\sum_{i=N_0+1}^{\infty} \bar{A}_i}. \text{ Da aber } \sum_{i=1}^{N_0} \bar{A}_i$$

in W abgeschlossen ist und in W_0 enthalten ist, gilt

$$\tilde{A} = Y \cap \overline{\left(\sum_{i=1}^{\infty} \bar{A}_i\right)} \subseteq \overline{\sum_{i=N_0+1}^{\infty} \bar{A}_i}.$$

Daraus folgt $|(f_n)(t)| \leq \varepsilon$ für alle $t \in \tilde{A}$. Es verschwindet daher (f_n) auf \tilde{A} .

\Leftarrow : Sei $(g_n) \in C(W)$ und $(g_n) \equiv 0$ auf \tilde{A} . Wir nehmen an, die Folge (g_n) würde nicht gleichmäßig auf A gegen Null konvergieren. Dann existiert ein $\eta > 0$, eine Teilfolge (n_k) der natürlichen Zahlen und eine Folge (x_k) von Punkten in A mit $|g_{n_k}(x_k)| \geq \eta > 0$. Wir identifizieren nun die Punkte x_k mit den entsprechenden Punkten x_k^0 in der n_k -ten Kopie von X in W . Die Punktmenge $\{x_k^0\}$ ist offensichtlich nicht abgeschlossen in W . Es existiert daher ein Punkt y_0 in Y , welcher Berührungspunkt der Punktmenge $\{x_k^0\}$ ist und somit in \tilde{A} liegt. Aus $y_0 \in \overline{\{x_k^0\}}$ folgt $|(g_n)(y_0)| \geq \eta > 0$. Dies ist aber ein Widerspruch zu $(g_n) \equiv 0$ auf \tilde{A} , q. e. d.

Wir sagen, eine Teilmenge A von X besitzt die Eigenschaft (β) bzw. (β^*) , falls \tilde{A} in $\overline{\hat{A}}$ bzw. in \hat{A} enthalten ist.

THEOREM 3. Es sei X ein kompakter Hausdorffraum und (T_n) eine Folge in $\mathcal{P}(C(X))$ mit $\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n\| = 1$. Ferner seien G und H lineare Teilräume von $C(X)$ mit $H \supseteq G \neq \{0\}$.

(i) Sei A eine Teilmenge des speziellen relativen Choquet-Rands $\gamma_H^*(G)$, welche die Eigenschaft (β^*) besitzt. Konvergiert die Folge $(T_n g)$ gleichmäßig auf \tilde{A} gegen g für alle $g \in G$, so gilt das Entsprechende auch für alle $h \in H$.

(ii) Sei B eine Teilmenge von $\gamma_H^*(G)$ mit der Eigenschaft (β) . Gilt $\lim T_n g = g$ für alle $g \in G$, so konvergiert die Folge $(T_n h)$ gleichmäßig auf B gegen h für alle $h \in H$.

Beweis: Wir benutzen die vorher eingeführten Bezeichnungen. Sei \bar{T} der zu der Folge (T_n) assoziierte Operator in $C(Y)$. Dann ist $\bar{T} \in \mathcal{P}(C(Y))$ mit $\|\bar{T}\| = 1$. Sei $f \in C(X)$ und $(f_n) \in C(W)$ mit $f_n = f$ für alle $n \in N$. Dann kann man die Funktion Φf bzw. die Funktion $\bar{T}(\Phi f)$ mit der Restriktion von $(f_n) \in C(W)$ bzw. von $(T_n f) \in C(W)$ auf Y identifizieren.

Zu (i): Aus $A \subseteq \gamma_H^*(G)$ folgt $\hat{A} \subseteq \widehat{\gamma_H^*(G)}$. Da A die Eigenschaft (β^*) besitzt, gilt $\tilde{A} \subseteq \hat{A} \subseteq \widehat{\gamma_H^*(G)}$. Die gleichmäßige Konvergenz der Folge $(T_n g)$ gegen g auf A für alle $g \in G$ impliziert, daß $\bar{T}(\Phi g)$ auf \tilde{A} mit Φg übereinstimmt. Daraus folgt aber, daß $(\Phi'(\bar{T}' \varepsilon_y))_G = (\varepsilon_{\varphi(y)})_G$ für alle $y \in \tilde{A}$ ist. Aus $\varphi(y) \in \gamma_H^*(G)$ für $y \in \tilde{A}$ und $\|\Phi'(\bar{T}' \varepsilon_y)\| \leq 1$ ergibt sich $(\Phi'(\bar{T}' \varepsilon_y))_H = (\varepsilon_{\varphi(y)})_H$ für alle $y \in \tilde{A}$. Dies bedeutet, es ist $\bar{T}(\Phi h) = \Phi h$ auf \tilde{A} für alle $h \in H$. Nach Lemma 2 erhalten wir somit, daß die Folge $(T_n h)$ auf A gleichmäßig gegen h konvergiert für alle $h \in H$, q. e. d.

Zu (ii): Aus $\lim_{n \rightarrow \infty} T_n g = g$ für alle $g \in G$ folgt $\bar{T}(\Phi g) = \Phi g$ für alle $g \in G$. Es gilt daher $(\Phi'(\bar{T}' \varepsilon_y))_G = (\varepsilon_{\Phi(y)})_G$ für alle $y \in Y$. Daraus ergibt sich für alle $y \in \widehat{\gamma_H^*(G)}$ die Beziehung $(\Phi'(\bar{T}' \varepsilon_y))_H = (\varepsilon_{\Phi(y)})_H$. Aus $\hat{B} \subseteq \widehat{\gamma_H^*(G)}$ erhält man $\bar{T}(\Phi h) \equiv \Phi h$ auf \hat{B} für alle $h \in H$. Da \tilde{B} in \hat{B} enthalten ist, gilt aus Stetigkeitsgründen auch $\bar{T}(\Phi h) \equiv \Phi h$ auf \tilde{B} für alle $h \in H$. Daraus folgt aber die Behauptung.

3. In diesem Abschnitt ziehen wir einige Folgerungen aus Theorem 3. Wir benutzen dabei die Bezeichnungen des zweiten Abschnitts.

SATZ 4. Es sei X ein kompakter Hausdorffraum. Ferner seien G und H lineare Teilräume von $C(X)$ mit $H \supseteq G \neq \{0\}$. Gilt $\gamma_H^*(G) = X$, so ist H in dem zu G gehörigen Teilraum G_s enthalten.

Beweis: Es gilt $\hat{X} = Y$ und $\tilde{X} = Y$. Der ganze Raum X besitzt daher offensichtlich die Eigenschaft (β^*) . Die Aussage ergibt sich dann aus Theorem 3. (ii).

Der nächste Satz kann als ein allgemeines Beispiel zu Satz 4 betrachtet werden.

SATZ 5. Sei Z ein vollständig regulärer Raum und $B(Z)$ die Banachalgebra aller komplexwertigen, beschränkten, stetigen Funktionen auf Z mit der Supremumsnorm. Ferner sei P eine Teilmenge von $B(Z)$ mit der Eigenschaft: Es ist $e \in P$ ($e(t) = 1$ für alle $t \in Z$), und mit f ist stets auch \bar{f} und $f \cdot \bar{f}$ in P .

Dann ist die von P erzeugte, abgeschlossene Subalgebra in dem zu $\langle P \rangle$ gehörigen Teilraum $\langle P \rangle_s$ enthalten, wobei $\langle P \rangle$ die lineare Hülle von P bedeutet.

Beweis: Es bezeichne A_P die von P erzeugte, abgeschlossene Subalgebra und βZ die Stone-Cech-Kompaktifizierung von Z . Bekanntlich ist $B(Z)$ algebraisch und normisomorph zu $C(\beta Z)$. Wir identifizieren nun $B(Z)$ mit $C(\beta Z)$. Nach Satz 4 genügt es zu zeigen, daß $\gamma_{A_P}^*(\langle P \rangle) = \beta Z$ ist.

Sei nun $t_0 \in \beta Z$, $\mu \in S_{C(\beta Z)}$ und $\mu_{\langle P \rangle} = (\varepsilon_{t_0})_{\langle P \rangle}$. Aus $e \in P$ ergibt sich $\|\mu\| = \mu(e) = 1$. Daraus folgt aber, daß μ ein positives Radon-Maß auf βZ ist. Es bezeichne S_μ den Träger von μ . Für jedes $f \in C(\beta Z)$ sei $S_{f, t_0} := \{t \in \beta Z : f(t) = f(t_0)\}$ und $h_f := (f(t_0)e - f) \overline{(f(t_0)e - f)}$. Es ist stets $h_f(t) \geq 0$ und $= 0$ genau dann, wenn $t \in S_{f, t_0}$ ist.

Nun sei $g \in P$. Dann ist $\mu(h_g) = 0$. Daraus folgt aber $S_\mu \subseteq S_{g, t_0}$. Es ist somit $S_\mu \subseteq \bigcap_{g \in P} S_{g, t_0}$ und $g \equiv g(t_0)$ auf S_μ für alle $g \in A_P$. Daraus ergibt sich aber

$$\mu_{A_P} = (\varepsilon_{t_0})_{A_P} \quad \text{q. e. d.}$$

Beachtet man, daß für positive Operatoren $T \in \mathcal{L}(C_R(X))$ stets $\|T\| = \|Te\|$ ist, so erhält man aus Satz 5 über das Theorem von Stone-Weierstrass sofort den klassischen Satz von Korovkin und dessen Verallgemeinerung von Felbecker-Schempp [2]. Es ist zu bemerken, daß in Satz 5 die Operatoren aber nicht positiv zu sein brauchen.

Im Falle $C(X)$, wo X ein kompakter, metrischer Raum ist, kann man den zu einem Teilraum G von $C(X)$ gehörigen Teilraum G_s mit Hilfe des relativen Choquet-Randes vollständig charakterisieren.

THEOREM 6. Sei X ein kompakter, metrischer Raum. Seien G und H lineare Teilräume von $C(X)$ mit $H \supseteq G \neq \{0\}$. Der Teilraum H liegt genau dann in dem zu G gehörigen Teilraum G_s , wenn der spezielle relative Choquet-Rand von G bezüglich H der ganze Raum X ist. G_s ist also ein Teilraum von $C(X)$ mit den Eigenschaften $G_s \supseteq G$ und $\gamma_{G_s}^*(G) = X$, und zwar der größte unter allen Teilräumen von $C(X)$ mit diesen Eigenschaften.

Beweis: Nach Satz 4 ist $\gamma_H^*(G) = X$ hinreichend dafür, daß H in G , liegt. Wir zeigen nun, aus $\gamma_H^*(G) \neq X$ folgt $H \not\subseteq G$. Sei $x_0 \in X$ und $x_0 \notin \gamma_H^*(G)$. Dann existiert ein $\mu \in S_{C(X)}$, mit $\mu_G = (\varepsilon_{x_0})_G$, aber $\mu_H \neq (\varepsilon_{x_0})_H$. Für alle $n \in \mathbb{N}$ sei $U_n(x_0) := \{x \in X : d(x, x_0) < n^{-1}\}$, wobei $d(\cdot, \cdot)$ die Metrik auf X bezeichnet. Nach dem Lemma von Urysohn existieren reellwertige Funktionen $h_n \in C(X)$ ($n \in \mathbb{N}$) mit den Eigenschaften:

- (i) $h_n(x_0) = 0$.
- (ii) $0 \leq h_n(x) \leq 1$ für alle $x \in X$.
- (iii) $h_n(x) = 1$ für alle $x \notin U_n(x_0)$.

Sei $f \in C(X)$. Wir definieren eine Operatorenfolge (T_n) wie folgt:

$$T_n f(x) := h_n(x) f(x) + (1 - h_n(x)) \mu(f).$$

Dann gilt $T_n \in \mathcal{L}(C(X))$ und $\|T_n\| \leq 1$. Durch eine Routinerechnung erhält man $\lim_{n \rightarrow \infty} T_n g = g$ für alle $g \in G$. Nun existiert ein $h \in H$ mit $\mu(h) \neq h(x_0)$. Es konvergiert daher die Folge $(T_n h)$ nicht gegen h . Es ist also $H \not\subseteq G$, q. e. d.

Bemerkung: Wie Beispiel 11 später zeigt, braucht im Falle eines kompakten, aber nichtmetrisierbaren Raumes X der zu einem Teilraum G von $C(X)$ gehörige Teilraum G , i. a. nicht die Bedingung $\gamma_{G_S}(G) = X$ zu erfüllen.

Satz 7. Jede abgeschlossene Teilmenge A eines kompakten Hausdorffraumes X besitzt die Eigenschaft (β^*) .

Beweis: Sei B eine abgeschlossene Teilmenge von X . Dann ist \hat{B} abgeschlossen in Y . Angenommen, es sei $\tilde{B} \not\subseteq \hat{B}$. Dann existiert ein $y_0 \in \tilde{B}$ mit $\varphi(y_0) \notin B$. Nach dem Lemma von Urysohn gibt es eine Funktion $g \in C(X)$ mit $g(\varphi(y_0)) = 1$ und $g \equiv 0$ auf B . Dann gilt $\Phi g(y_0) = g(\varphi(y_0)) = 1$. Wir betrachten nun die Folge (g_n) in $C(X)$ mit $g_n = g$ für alle $n \in \mathbb{N}$. Dann läßt sich das kanonische Bild Φg von g in $C(Y)$ mit der Restriktion der Funktion $(g_n) \in C(W)$ auf Y identifizieren. Da aber die Folge (g_n) auf B offensichtlich gleichmäßig gegen Null konvergiert, ist (g_n) identisch Null auf \tilde{B} . Dies ist aber ein Widerspruch zu $\Phi g(y_0) = 1$ mit $y_0 \in \tilde{B}$. Es ist also $\tilde{B} \subseteq \hat{B}$, q. e. d.

Korollar 8. Die Aussage von Theorem 3. (i) gilt für jede abgeschlossene Teilmenge A von X , welche im speziellen relativen Choquet-Rand $\gamma_H^*(G)$ enthalten ist.

Für Teilräume von $C_r(X)$, welche die Punkte trennen und die konstanten Funktionen enthalten, hat Franchetti [3] dieses Ergebnis auf völlig andere Weise bewiesen.

Der nächste Satz zeigt, daß es auch nichtabgeschlossene Teilmengen gibt, welche die Eigenschaft (β) besitzen.

Satz 9. Sei X ein kompakter Hausdorffraum und x_0 ein nichtisolierter Punkt in X . Dann besitzt die Menge $X \setminus \{x_0\}$ die Eigenschaft (β) , falls der Punkt x_0 die folgende Eigenschaft besitzt:

Jede beschränkte Folge (f_n) in $C(X)$, die auf dem Komplement jeder Umgebung von x_0 gleichmäßig gegen Null konvergiert, konvergiert auch auf dem Komplement von x_0 gleichmäßig gegen Null.

Beweis: Der Punkt x_0 habe die im Satz angegebene Eigenschaft. Sei $A = X \setminus \{x_0\}$. Es genügt zu zeigen, daß $\hat{A} = Y$ ist. Wir nehmen an, es sei $\hat{A} \neq Y$. Dann gibt es einen Punkt y_0 in Y mit $y_0 \notin \hat{A}$. Nach dem Lemma von Urysohn existiert eine Funktion $(g_n) \in C(W)$ mit $(g_n)(y_0) = 1$ und $(g_n) \equiv 0$ auf \hat{A} . Sei $U(x_0)$ eine offene Umgebung von x_0 . Dann ist $X \setminus U(x_0)$ eine abgeschlossene Teilmenge von X , welche in A enthalten ist. Es ist daher $(\overline{X \setminus U(x_0)}) \subseteq (\overline{X \setminus U(x_0)}) \subseteq \hat{A}$. Daraus folgt, daß $(g_n) \equiv 0$ ist auf $(\overline{X \setminus U(x_0)})$. Nach

Lemma 2 konvergiert die Folge (g_n) auf $X \setminus U(x_0)$ gleichmäßig gegen Null. Da dies nun für jede offene Umgebung von x_0 gilt und der Punkt x_0 die im Satz angegebene Eigenschaft besitzt, ergibt sich, daß die Folge (g_n) auf dem Komplement von x_0 gleichmäßig gegen Null konvergiert. Da nach Voraussetzung x_0 nicht isoliert ist, ist (g_n) eine Nullfolge in $C(X)$.

Es ist daher $(g_n) \equiv 0$ auf Y . Dies ist ein Widerspruch. Es ist somit $\overline{A} = Y$, q. e. d.

Beispiel 10. Sei die Menge N der natürlichen Zahlen mit der diskreten Topologie versehen. Dann ist N ein vollständig regulärer Raum. Ferner ist N lokalkompakt und σ -kompakt. Der Raum $\beta N \setminus N$ ist daher ein kompakter F -Raum (s. [4]). In $\beta N \setminus N$ existieren somit keine nichttrivialen, kovergenten Folgen (s. [4], 14.27 und 14 N. 1). Daraus folgt aber, daß jeder Punkt x in $\beta N \setminus N$ die in Satz 9 angegebene Eigenschaft besitzt. Ferner sind die Punkte in $\beta N \setminus N$ nicht isoliert. Nach Satz 9 haben daher die Mengen $(\beta N \setminus N) \setminus \{x\}$ für alle $x \in \beta N \setminus N$ die Eigenschaft (β) .

Das folgende Beispiel zeigt, daß die Aussage des Theorems 6 für kompakte, nichtmetrisierbare Räume im allgemeinen nicht gültig ist.

Beispiel 11. Sei $X := \beta N \setminus N$ und $x_0 \in X$. Ferner sei μ ein Wahrscheinlichkeitsmaß auf X , dessen Träger aus mehr als zwei Punkten besteht. Sei $G := \{f \in C(X) : \mu(f) = f(x_0)\}$. Dann ist G eine abgeschlossene Hyperebene in $C(X)$ mit $\gamma_{C(X)}^*(G) = X \setminus \{x_0\}$. Da nach Beispiel 10 die Menge $X \setminus \{x_0\}$ die Eigenschaft (β) besitzt und der Punkt x_0 nicht isoliert ist, ergibt sich aus Theorem 3. (ii), daß der ganze Raum $C(X)$ mit dem zu G gehörigen Teilraum G , identisch ist. Es ist also $\gamma_{G_s}^*(G) = \gamma_{C(X)}^*(G) = X \setminus \{x_0\} \neq X$, q. e. d.

Sei X ein kompakter, nichtmetrisierbarer Hausdorffraum und P ein linearer Teilraum von $C(X)$. Aus Beispiel 11 folgt auch, daß der von Franchetti [3] betrachtete «maximale» Teilraum A von $C(X)$ mit $A \supseteq P$ und $\gamma_A^*(P) = X$ i. a. nicht mit dem zu P gehörigen Teilraum P_s , welcher im Hinblick auf das betrachtete Konvergenz-Problem als der «natürliche maximale» Teilraum angesehen werden kann, übereinstimmt.

Mit Hilfe von Theorem 3 können wir auch ein Konvergenzlemma von Wulbert [12] für normierte Räume verallgemeinern.

Sei E ein normierter Vektorraum. Dann ist die duale Einheitskugel $S_{E'}$, unter der schwachen Topologie $\sigma(E', E)$ ein kompakter Hausdorffraum. Nun läßt sich bekanntlich E durch die Auswertungsabbildung $y \rightarrow \tilde{y}$ mit $\tilde{y}(\mu) = \mu(y)$ für alle $y \in E$ und $\mu \in S_{E'}$ normisomorph in $C(S_{E'})$ einbetten. Ist $T \in \mathcal{P}(E)$ mit $\|T\| \neq 0$, so definiert die Gleichung $\tilde{T}f(\mu) = \|T\| f(\|T\|^{-1} T' \mu)$ für alle $f \in C(S_{E'})$ und $\mu \in S_{E'}$ einen stetigen Operator \tilde{T} auf $C(S_{E'})$, der auf der Einbettung \tilde{E} von E mit T übereinstimmt.

Seien G und H Teilräume von E mit $H \supseteq G$. Dann ist der relative Choquet-Rand $\gamma_H(G)$ von G bezüglich H , als Teilmenge von $S_{E'}$, betrachtet, im speziellen relativen Choquet-Rand $\gamma_{\tilde{H}}^*(\tilde{G})$ enthalten, wobei die Einbettungen \tilde{G} und \tilde{H} als Teilräume von $C(S_{E'})$ angesehen werden. Ferner sind die schwach kompakten Teilmengen von $\gamma_H(G)$ abgeschlossene Teilmengen von $S_{E'}$. Aufgrund dieser Überlegungen erhält man aus Theorem 3 und Satz 7 sofort die folgende Aussage.

Satz 12. Sei E ein normierter Vektorraum, und seien G und H lineare Teilräume von E mit $H \supseteq G \neq \{0\}$. Sei (T_n) eine Folge in $\mathcal{P}(E)$ mit $\|T_n\| \neq 0$ und $\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n\| = 1$. Konvergiert für alle $g \in G$ die Folge $(T_n g)$ gleichmäßig gegen g auf einer schwach kompakten Teilmenge A des relativen Choquet-Randes $\gamma_H(G)$, so konvergiert auch die Folge $(T_n h)$ gleichmäßig auf A für alle $h \in H$.

Wir schließen diesen Abschnitt mit einer Frage. Für welche normierten Räume E besitzt die Menge der Extrempunkte der dualen Einheitskugel $S_{E'}$, als Teilmenge des kompakten Hausdorffraumes $(S_{E'}, \sigma(E', E))$ betrachtet, die Eigenschaft (β) ?

L I T E R A T U R

1. DUNFORD, N., and J. T. SCHWARTZ: Linear operators. Part I: General theory. New York: Interscience Publ. 1958.
2. FELBECKER, G., and W. SCHEMPP: A generalization of Bohman-Korovkin's theorem. *Math. Z.* 122, 63-70 (1971).
3. FRANCHETTI, C.: Convergenza di operatori in sottospazi dello spazio $C(Q)$. *Boll. U.M.I.*, S. IV, 3, 668-676 (1970).
4. GILLMAN, L., and M. JERISON: Rings of continuous functions. Princeton: D. Van Nostrand, 1960.
5. KOROVKIN, P. P.: Linear operators and approximation theory. Delhi: Hindustan Publ. Corp. 1960.
6. LORENTZ, G. G.: Approximation of functions. New York: Holt, Rinehardt and Winston 1967.
7. LOTZ, H. P.: Über das Spektrum positiver Operatoren. *Math. Z.* 108, 15-32 (1968).
8. PHELPS, R. R.: Lectures on Choquet's theorem. Princeton: D. Van Nostrand 1966.
9. RUBLEV, V. S.: A special class of finite-dimensional subspaces of a Banach space. *Soviet Math. Dokl.* vol. 10, No. 1, 193-196 (1969).
10. SCHAEFER, H. H.: Invariant ideals of positive operators in $C(X)$. I. *Illinois J. Math.* 11, 703-715 (1967).
11. SHASKIN, YU. A.: The Milman-Choquet boundary and approximation theory. *Functional Anal. Appl.* 1, 170-171 (1967).
12. WULBERT, D. E.: Convergence of operators and Korovkin's theorem. *Journal of Approximation Theory* 1, 381-390 (1968).

EXTENSIONES CANONICAS Y SU APLICACION A PROBLEMAS DE MECANICA CELESTE

P O R

R. CID PALACIOS y M. CALVO PINILLA

Departamento de Física de la Tierra y del Cosmos. Universidad de Zaragoza

Abstract

We assume that the coordinates q and Q , of the same configuration space, are related through a k -parameter η_α ($k < n$) and the time t , by means of functions of type $q = f(Q, \eta, t)$. Sufficient conditions are given so that the transformation $(p, q) \rightarrow (P, Q)$ be canonical. This result is applied in order to obtain systems of variables of Hill and Andoyer.

Introducción

Entre los diferentes sistemas de variables que pueden elegirse, para el estudio analítico de los problemas de Mecánica Celeste, los sistemas canónicos juegan un importante papel. Esto es debido principalmente a que las ecuaciones diferenciales correspondientes tienen forma hamiltoniana y para este tipo de ecuaciones hay procedimientos que permiten abordar su resolución de una manera sistemática.

Por otra parte, planteado un cierto problema en forma canónica, frecuentemente interesa obtener cambios de coordenadas y momentos, que mantengan dicha forma y simplifiquen su hamiltoniano o en general su resolución.

De hecho, planteado un problema en forma canónica, por medio de un sistema de variables (p, q) es frecuente disponer de un conjunto de relaciones entre las coordenadas q_i y otras nuevas Q_i . En estos casos, es conveniente saber si es posible completarlas con una adecuada transformación de momentos (extensión canónica), de modo que la transformación total $(p, q) \rightarrow (P, Q)$ sea completamente canónica.

En este trabajo, vamos a considerar el caso más genreal, en el que las relaciones entre las coordenadas q y Q aparecen a través de un cierto número de parámetros $\eta = \eta(P)$ y del tiempo t , en la forma $q = q(Q, \eta, t)$, y demostraremos que se pueden dar condiciones suficientes para obtener una transformación completamente canónica.

Dicho resultado es algo más general que el dado en Wintner (1941), donde se consideran transformaciones del tipo $Q = Q(q, t)$, $P = P(p, q, t)$ siendo estas últimas funciones lineales y homogéneas de las componentes de p , y del cosnignado en Whittaker (1965), donde las relaciones son de la forma $\theta(Q, q) = 0$.

Las conclusiones anteriores se aplican a la obtención de un sistema de variables de Hill (1913), utilizado en el estudio del movimiento de una masa puntual en el espacio (problema de dos cuerpos, movimiento de un satélite artificial, etc.) y de un sistema de variables de Andoyer (1923) que describe el movimiento de un sólido alrededor de su

centro de masas (problemas de precesión y nutación de la Tierra, un satélite artificial), etc.

1. Extensiones canónicas

Como se sabe, dados los n -vectores $p \equiv (p_1, p_2, \dots, p_n)$, $q \equiv (q_1, q_2, \dots, q_n)$, $P \equiv (P, P_2, \dots, P_n)$, $Q \equiv (Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$ y una función escalar $R(P, Q, t)$ [R_i de clase $C^{(1)}$], para que una transformación

$$P = P(p, q, t) \quad Q = Q(p, q, t) \quad (1.1)$$

con matriz jacobiana

$$J = \frac{\partial(P, Q)}{\partial(p, q)} \quad J \in C^{(1)} \quad \det J \neq 0 \quad (1.2)$$

sea completamente canónica, es necesario y suficiente que la expresión

$$2R dt + p \cdot dq - q \cdot dp - P \cdot dQ + Q \cdot dP \quad (1.3)$$

sea una forma diferencial exacta.

Naturalmente, si sumamos o restamos a la expresión anterior otra diferencial exacta, no varía su carácter. Así, por ejemplo, si restamos (1.3) de la expresión diferencial

$$d(p \cdot q + P \cdot Q) = p \cdot dq + q \cdot dp + P \cdot dQ + Q \cdot dP \quad (1.4)$$

obtenemos la condición

$$dW = -R dt + q \cdot dp + P \cdot dQ \quad (1.5)$$

que es necesaria y suficiente para que la transformación $(p, q) \rightarrow (P, Q)$ sea completamente canónica.

Consideremos, pues, un sistema de variables (p, q) y propongámonos hallar una transformación canónica que nos permita pasar de éste a otro nuevo sistema de variables (P, Q) , cuando se dispone de n relaciones del tipo

$$q_i = f_i(Q, \eta, t) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.6)$$

entre las coordenadas de ambos sistemas, a través de un k -parámetro $\eta \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k)$ y del tiempo t , de manera que sea $\eta_\alpha \equiv \eta_\alpha(P)$

Si tomamos la función

$$S = p_i q_i = p_i f_i(Q, \eta, t) \quad (1.7)$$

su diferencial será

$$dS = q \cdot dp + p \cdot dq = q \cdot dp + p \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial Q_i} dQ_i + \frac{\partial f}{\partial \eta_\alpha} d\eta_\alpha + \frac{\partial f}{\partial t} dt \right) \quad (1.8)$$

Por consiguiente, si hacemos

$$p \cdot \frac{\partial f}{\partial \eta_\alpha} = 0 \quad p \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = -R \quad P_i = p \cdot \frac{\partial f}{\partial Q_i} \quad (1.9)$$

resultará

$$dS = -R dt + P \cdot dQ + q \cdot dP$$

y la condición (1.5) se cumplirá idénticamente.

Para completar esto, es preciso comprobar que la transformación definida por las ecuaciones

$$G_j = P_j - p_i \frac{\partial f_i [Q, \eta (P), t]}{\partial Q_j} = 0$$

$$G_{n+i} = q_j - f_j [Q, \eta (P), t] = 0$$

tiene su jacobiano distinto de cero.

Calculando las derivadas

$$\frac{\partial G_i}{\partial p_j} = - \frac{\partial f_j}{\partial Q_i} \qquad \frac{\partial G_i}{\partial q_j} = 0$$

$$\frac{\partial G_{n+i}}{\partial p_j} = 0 \qquad \frac{\partial G_{n+i}}{\partial q_j} = E$$

y poniendo

$$M = \left(\frac{\partial f_j}{\partial Q_i} \right)$$

dicho jacobiano será distinto de cero siempre que tengamos $\det M \neq 0$.

En resumen, podemos enunciar la siguiente:

Proposición: «Dado un sistema de variables (p, q) y una transformación $(p, q) \rightarrow (P, Q)$ definida por las igualdades

$$q_i = f_j [Q, \eta (P), t] \qquad P_j = p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \qquad (1.10)$$

dicha transformación será completamente canónica si se cumplen las condiciones

$$p_i \cdot \frac{\partial q_i}{\partial \eta_\alpha} = 0 \qquad M = \left(\frac{\partial f_j}{\partial Q_i} \right) \in C^{(1)} \qquad (1.11)$$

$$\left(p_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_i \in C^{(1)} \qquad \det M \neq 0$$

Si entre las relaciones (1.6) eliminamos los parámetros η_α , obtendremos un conjunto de m ($m < k$) condiciones del tipo

$$\theta_1 (Q, q, t) = 0 \qquad \theta_2 (Q, q, t) = 0 \dots \theta_m (Q, q, t) = 0$$

y la proposición anterior será equivalente a la consignada en Whittaker para relaciones $\theta_\alpha (Q, q) = 0$.

Por otra parte, la proposición anterior sigue siendo válida cuando las relaciones entre las coordenadas son del tipo $\theta_i (Q, q, \eta, t) = 0$, siempre que se satisfagan las condiciones impuestas por el teorema de las funciones implícitas.

Ejemplo: Consideremos la transformación $(\dot{x}, y, \dot{z}, x, y, z) \rightarrow (P_r, P_\varphi, P_\lambda, r, \varphi, \lambda)$ donde (r, φ, λ) son las coordenadas polares, dadas por las relaciones

$$x = r \cos \varphi \cos \lambda \qquad y = r \cos \varphi \sin \lambda \qquad z = r \sin \varphi$$

En este caso, por no existir parámetros, las condiciones (1.11) se verifican idénticamente y tendremos

$$\begin{aligned} P_r &= \dot{x} \cos \varphi \cos \lambda + \dot{y} \cos \varphi \sin \lambda + \dot{z} \sin \varphi = \dot{r} \\ P_\varphi &= r [-(x \cos \lambda + y \sin \lambda) \sin \varphi + z \cos \varphi] = r^2 \dot{\varphi} \\ P_\lambda &= r \cos \varphi (-\dot{x} \sin \lambda + \dot{y} \cos \lambda) = r^2 \dot{\lambda} \cos^2 \varphi \end{aligned}$$

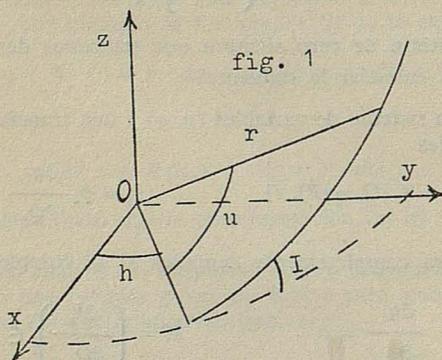
sin más que recordar las conocidas igualdades

$$\begin{aligned} \dot{x} \cos \lambda + \dot{y} \sin \lambda &= \dot{r} \cos \varphi - r \dot{\varphi} \sin \varphi \\ -\dot{x} \sin \lambda + \dot{y} \cos \lambda &= r \dot{\lambda} \cos \varphi \end{aligned}$$

2. Sistema de variables de Hill

Cuando se considera el movimiento de un punto $P(x, y, z)$, referido a un cierto sistema por medio del ángulo del nodo h , la inclinación I y el argumento u (fig. 1), se tiene

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \\ \varphi \\ \lambda \end{pmatrix} \quad (2.1)$$



donde las componentes de la matriz vienen dadas por las igualdades

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \cos h \cos u - \sin h \sin u \cos I \\ \alpha_2 &= \sin h \cos u + \cos h \sin u \cos I \\ \alpha_3 &= \sin u \sin I \\ \beta_1 &= -\cos h \sin u - \sin h \cos u \cos I \\ \beta_2 &= -\sin h \sin u + \cos h \cos u \cos I \\ \beta_3 &= \cos u \sin I \\ \gamma_1 &= \sin h \sin I \\ \gamma_2 &= -\cos h \sin I \\ \gamma_3 &= \cos I \end{aligned} \quad (2.2)$$

y de las cuales se deducen fácilmente las relaciones

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_1}{\partial u} &= \beta_1 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial u} &= \beta_2 & \frac{\partial \alpha_3}{\partial u} &= \beta_3 \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial h} &= -\alpha_2 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial h} &= \alpha_1 & \frac{\partial \alpha_3}{\partial h} &= 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Como vemos, las relaciones que existen entre las variables (x, y, z) y (r, u, h) son las siguientes

$$x = r \alpha_1 \quad y = r \alpha_2 \quad z = r \alpha_3 \quad (2.4)$$

dependiendo $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, de las variables h, u , y del parámetro I .

Comprobemos, pues, si se cumplen las condiciones (1.11), es decir si se anula la expresión

$$r \left(\dot{x} \frac{\partial \alpha_1}{\partial I} + \dot{y} \frac{\partial \alpha_2}{\partial I} + \dot{z} \frac{\partial \alpha_3}{\partial I} \right) = r \operatorname{sen} u [(\dot{x} \operatorname{sen} h - \dot{y} \cos h) \operatorname{sen} I + \dot{z} \cos I]$$

Para ello basta ver que, si U representa el doble de la constante de las áreas, se tiene

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \\ \dot{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{r} \\ U/r \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

de donde se deducen las igualdades

$$\dot{x} \operatorname{sen} h - \dot{y} \cos h = - \left(\dot{r} \operatorname{sen} u + \frac{U}{r} \cos u \right) \cos I$$

$$\dot{z} = \left(\dot{r} \operatorname{sen} u + \frac{U}{r} \cos u \right) \cos I$$

De esta forma, resulta

$$r \operatorname{sen} u [(\dot{x} \operatorname{sen} h - \dot{y} \cos h) \operatorname{sen} I + \dot{z} \cos I] = 0 \quad (2.6)$$

Una vez comprobada la anulación del término $p \cdot q_n$, podemos hallar los momentos P_r, P_u, P_h , correspondientes a las variables (r, u, h) . En efecto

$$P_r = \dot{x} \alpha_1 + \dot{y} \alpha_2 + \dot{z} \alpha_3 = \frac{1}{r} (x \dot{x} + y \dot{y} + z \dot{z}) = \dot{r}$$

$$P_u = r (\dot{x} \beta_1 + \dot{y} \beta_2 + \dot{z} \beta_3) = r (\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\beta}) = r \frac{U}{r} = U \quad (2.7)$$

$$P_h = r (-\dot{x} \alpha_2 + \dot{y} \alpha_1) = x \dot{y} - y \dot{x} = H$$

Veamos finalmente en qué casos la transformación $(r, u, h) \rightarrow (x, y, z)$ definida por las expresiones (2.4), cumple o no la condición $\det M \neq 0$, especificada en la proposición anterior.

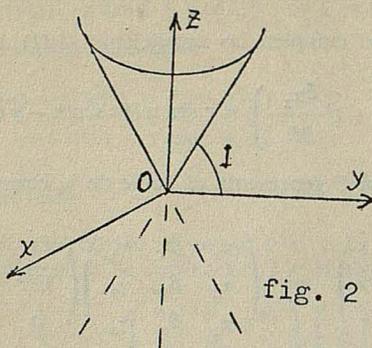
Observemos, en primer lugar, que según (2.3) y (2.4), se tiene

$$\det M = r^2 \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ -\alpha_2 & \alpha_1 & 0 \end{vmatrix} = -r^2 \beta_3 = -r^2 \cos u \operatorname{sen} I$$

por lo cual pueden existir singularidades en los casos

$$r = 0 \quad \cos u = 0 \quad \operatorname{sen} I = 0$$

Para estudiar éstas de un modo más preciso, consideremos la transformación anterior para un valor dado de I y tracemos un cono de vértice en el origen O , de eje Oz y cuyas generatrices formen un ángulo $\frac{1}{2}\pi - I$ con dicho eje (fig. 2).



Fácilmente se comprueba que para todos los valores posibles de r (entre 0 e ∞), u (entre 0 y 2π), y h (entre 0 y 2π), el conjunto imagen en el espacio (x, y, z) se compone de los puntos de la superficie cónica anterior y de los puntos exteriores a ella, es decir de todos aquellos puntos que verifican la condición

$$z^2/(x^2 + y^2) \leq \text{tag}^2 I$$

Del mismo modo vemos que en los puntos de la superficie cónica, se tiene $\cos u = 0$, y recíprocamente.

Por consiguiente, si tomamos un abierto $(r_0 - \delta, r_0 + \delta; u_0 - \varepsilon, u_0 + \varepsilon; h_0 - \nu, h_0 + \nu)$ alrededor del punto $r_0, u_0 = \frac{1}{2}\pi$ (ó $\frac{3}{2}\pi$), h_0 la condición $\det M \neq 0$ implicaría la existencia de un abierto en torno a su imagen (x_0, y_0, z_0) perteneciente a la superficie cónica, lo cual es imposible por no contener el conjunto imagen los puntos interiores del cono. Así pues, para dichos puntos deberá ser $\det M = 0$, de acuerdo con el teorema de las funciones inversas.

Notemos, sin embargo, que para $\cos u = 0$, la transformación está perfectamente definida por las ecuaciones

$$x = -r \text{ sen } h \cos I \quad y = r \cos h \cos I \quad z = r \text{ sen } I$$

En particular, para $\cos u = 0, I = \frac{1}{2}\pi$, la transformación vendrá dada por la igualdad $z = r$ y el conjunto imagen se reduce al eje Oz , cualesquiera que sean los valores de h .

Finalmente, si es $\text{sen } I = 0$, la superficie cónica coincide con el plano Oxy , y la transformación queda determinada por las expresiones

$$x = r \cos(u + h) \quad y = r \text{ sen}(u + h) \quad z = 0$$

dependiendo (x, y) de los dos parámetros r y $(u + h)$.

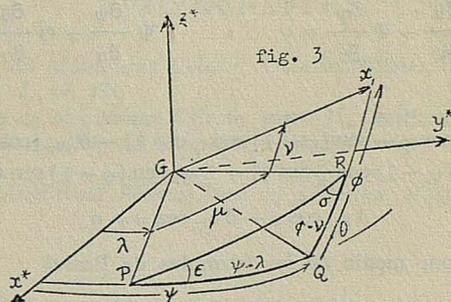
3. Variables canónicas de Andoyer

En el estudio del movimiento de un sólido alrededor de su centro de masas G , se demuestra (Tisserand, 1891) que, eligiendo un sistema de ejes fijos $G x^* y^* z^*$ y un sistema de ejes móviles solidarios con el sólido, las ecuaciones que definen el movimiento del sistema móvil, se pueden escribir en forma canónica por medio del sistema de variables $(\Psi, \Theta, \Phi, \psi, \theta, \varphi)$, siendo (ψ, θ, φ) los ángulos de Euler, fig. 3, y (Ψ, Θ, Φ) los momentos canónicos conjugados, dados por las expresiones

$$\begin{aligned} \Psi &= \text{sen } \theta (A \omega_1 \text{sen } \varphi + B \omega_2 \text{cos } \varphi) + C \omega_3 \text{cos } \theta \\ \Theta &= A \omega_1 \text{cos } \varphi - B \omega_2 \text{sen } \varphi \\ \Phi &= C \omega_3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde las componentes de la rotación $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, satisfacen a las conocidas fórmulas

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \dot{\psi} \text{sen } \varphi \text{sen } \theta + \dot{\theta} \text{cos } \varphi \\ \omega_2 &= \dot{\psi} \text{cos } \varphi \text{sen } \theta - \dot{\theta} \text{sen } \varphi \\ \omega_3 &= \dot{\psi} \text{cos } \theta + \dot{\varphi} \end{aligned} \quad (3.2)$$



En este sistema de variables, el hamiltoniano se puede escribir

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2A} \left[\frac{\text{sen } \varphi}{\text{sen } \theta} (\Psi - \Phi \text{cos } \theta) + \Theta \text{cos } \varphi \right]^2 + \frac{1}{2B} \left[\frac{\text{cos } \varphi}{\text{sen } \theta} (\Psi - \Phi \text{cos } \theta) - \Theta \text{sen } \varphi \right]^2 + \\ &+ \frac{1}{2C} \Phi^2 + V(\Psi, \Theta, \Phi, \psi, \theta, \varphi, t) \end{aligned} \quad (3.3)$$

siendo V el potencial a que está sometido el sólido.

Consideremos ahora una transformación

$$(\Psi, \Theta, \Phi, \psi, \theta, \varphi) \rightarrow (L, M, N, \lambda, \mu, \nu)$$

donde las nuevas coordenadas (λ, μ, ν) están relacionadas con los ángulos de Euler por intermedio de dos parámetros ϵ, σ , mediante las fórmulas de Bessel

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \text{cos } \epsilon \text{cos } \sigma - \text{sen } \epsilon \text{sen } \sigma \text{cos } \mu - \text{cos } \theta = 0 \\ \Omega_2 &= \text{cos } \sigma \text{cos } \theta + \text{sen } \sigma \text{sen } \theta \text{cos } (\varphi - \nu) - \text{cos } \epsilon = 0 \\ \Omega_3 &= \text{cos } \epsilon \text{cos } \theta - \text{sen } \epsilon \text{sen } \theta \text{cos } (\psi - \nu) - \text{cos } \sigma = 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

cuyo significado es fácil de comprobar en la figura 3.

Si suponemos despejadas las variables ψ, θ, φ , en función de $(\lambda, \mu, \nu, \varepsilon, \sigma)$, lo cual es posible siempre que se tenga

$$\frac{\partial(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)}{\partial(\psi, \theta, \varphi)} = \text{sen}^2 \theta \text{sen} \varepsilon \text{sen} \sigma \text{sen}(\psi - \lambda) \text{sen}(\varphi - \nu) \neq 0$$

podemos derivar las igualdades (3.4), con respecto a ε, σ , obteniendo así

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} &= -\text{sen}(\psi - \lambda) \text{ctg} \theta & \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} &= \text{sen}(\varphi - \nu) / \text{sen} \theta \\ \frac{\partial \theta}{\partial \varepsilon} &= \cos(\psi - \lambda) & \frac{\partial \theta}{\partial \sigma} &= \cos(\varphi - \nu) \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} &= \text{sen}(\psi - \lambda) / \text{sen} \theta & \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} &= -\text{sen}(\varphi - \nu) \text{ctg} \theta \end{aligned} \quad (3.5)$$

Por consiguiente, las condiciones (1.11) serán

$$\Psi \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} + \Theta \frac{\partial \theta}{\partial \varepsilon} + \Phi \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} = 0 \quad \Psi \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} + \Theta \frac{\partial \theta}{\partial \sigma} + \Phi \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} = 0$$

o bien

$$A \omega_1 [\cos(\psi - \lambda) \cos \varphi - \text{sen}(\psi - \lambda) \text{sen} \varphi \cos \theta] - B \omega_2 [\cos(\psi - \lambda) \text{sen} \varphi + \text{sen}(\psi - \lambda) \cos \varphi \cos \theta] + C \omega_3 \text{sen}(\psi - \lambda) \text{sen} \theta = 0 \quad (3.6)$$

$$A \omega_1 \cos \nu - B \omega_2 \text{sen} \nu = 0$$

y pueden simplificarse por medio de las fórmulas de Bessel

$$\begin{aligned} \cos \mu &= \cos(\psi - \lambda) \cos(\varphi - \nu) - \text{sen}(\psi - \lambda) \text{sen}(\varphi - \nu) \cos \theta \\ \text{sen} \mu \text{sen} \sigma &= \text{sen}(\psi - \lambda) \text{sen} \theta \\ \text{sen} \mu \cos \sigma &= \cos(\psi - \lambda) \text{sen}(\varphi - \nu) + \text{sen}(\psi - \lambda) \cos(\varphi - \nu) \cos \theta \end{aligned} \quad (3.7)$$

Finalmente haciendo

$$A \omega_1 \cos \nu = B \omega_2 \text{sen} \nu = \frac{1}{2} \gamma \text{sen} \sigma \text{sen} 2\nu \quad (3.8)$$

vemos que las condiciones

$$A \omega_1 = \gamma \text{sen} \sigma \text{sen} \nu \quad B \omega_2 = \gamma \text{sen} \sigma \cos \nu \quad C \omega_3 = \gamma \cos \sigma \quad (3.9)$$

son suficientes para que la transformación

$$(\Psi, \Theta, \Phi, \psi, \theta, \varphi) \rightarrow (L, M, N, \lambda, \mu, \nu)$$

sea completamente canónica.

Aplicando la segunda igualdad (1.10) se obtienen los nuevos momentos en la forma

$$\begin{aligned} L &= \gamma \cos \varepsilon = M \cos \varepsilon = \Psi \\ M &= \gamma = -\Theta / \text{sen} \sigma \text{sen}(\varphi - \nu) \\ N &= \gamma \cos \sigma = M \cos \sigma = \Phi \end{aligned}$$

y el nuevo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left[(M^2 - N^2) \left\{ \frac{\text{sen}^2 \nu}{A} + \frac{\text{cos}^2 \nu}{B} \right\} + \frac{N^2}{C} \right] + V(L, M, N, \lambda, \mu, \nu, t)$$

en tanto que la igualdad $M = \gamma$ y las fórmulas (3.9) nos prueban que M es el módulo del momento angular y el plano de la variable μ es precisamente el plano ortogonal por G al vector momento angular.

Notemos finalmente que el jacobiano de la transformación (3.4) es

$$\det M = \frac{\partial (\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)}{\partial (\lambda, \mu, \nu)} = \text{sen}^2 \varepsilon \text{sen}^2 \sigma \text{sen}^2 \theta \text{sen} (\psi - \lambda) \text{sen} (\varphi - \nu) \text{sen} \mu$$

y por tanto su anulación solamente se produce cuando alguno de los lados o ángulos del triángulo esférico PQR (fig. 3) es de 0° ó 180° , lo que supondría su desaparición como tal, quedando sin definir alguna de las variables.

BIBLIOGRAFIA

- H. ANDOYER (1923), *Cours de Mécanique Céleste*, Gauthier-Villars, París.
 G. W. HILL (1913), *Astron. J.*, 67, 171.
 F. TISSERAND (1891), *Traité de Mécanique Céleste*, tomo II, Gauthier-Villars, París.
 E. T. WHITTAKER (1965), *A treatise on the Analytical Dynamics*, Cambridge Univ. Press., New York y London.
 A. WINTNER (1941), *The Analytical Foundations of Celestial Mechanics*, Princeton Univ. Press., New Jersey.

DETERMINACION DE MICROGRAMOS DE FOSFORO, POR EXTRACCION DEL ACIDO FOSFOMOLIBDICO Y POLAROGRAFIA O AMPEROMETRIA DEL MOLIBDENO

P O R

J. BERNAL NIEVAS, J. AZNÁREZ ALDUAN y J. L. HERNÁNDEZ NUÑO

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Zaragoza

Abstract

Two procedures are proposed for the determination of phosphorus in the ppm range, by extraction of phosphomolybdic acid with n-butyl acetate, decomposition of heteropolyacid and polarographic or amperometric determination of molybdenum stripped.

Los heteropoliácidos formados por el Fósforo, Arsénico, Silicio y Germanio con el Molibdato, se han utilizado frecuentemente en la determinación de dichos elementos por espectrofotometría de absorción. El procedimiento más empleado es el de reducción del heteropoliácido correspondiente a azul de molibdeno.

Los autores de las diversas formas de efectuar dicha reducción señalan que la absorbancia obtenida depende altamente de las condiciones experimentales y que las formación o descomposición no están compuestos, así como las condiciones para su formación o descomposición no están totalmente aclaradas (1). Incluso se han descrito heteropoliácidos con composiciones muy diferentes, por ejemplo, Souchay (2), señala la existencia de un heteropoliácido con la relación: P: Mo = 2:5. Pascal (3), describe heteropoliácidos del Fósforo y del Arsénico en donde la relación X: Mo = 2:18. Kemula y Rosolowski (4), también señalan la formación de un compuesto Si: Mo = 1:8. Sin embargo, en las condiciones analíticas empleadas corrientemente, los heteropolimolibdatos formados corresponden a la fórmula general $H_nX(Mo_3O_{10})_4$, donde n = 3 para el ácido fosfórico y Arsénico y n = 4 para el ácido Silícico y Germánico (5 y 6).

Boltz y colaboradores (7) y (8), han propuesto otro método para la determinación de Fósforo, Arsénico, Silicio y Germanio, mediante la extracción de los correspondientes ácidos heteromolibdicos, aprovechando la relación molar 1:12, que recibe el nombre de factor de amplificación.

En el citado método propuesto por Boltz, el heteropoliácido extraído mediante disolventes orgánicos, se lava con solución de HCl diluido para eliminar las últimas trazas de molibdato. El Heteropoliácido se destruye mediante solución tampón de Cloruro amónico/amoniaco, con lo que pasa a fase acuosa en forma de molibdato, en donde se determina el molibdeno mediante espectrofotometría ultravioleta a 230 nm.

El método adolece, entre otros defectos, de utilizar la zona del ultravioleta lejano, donde los disolventes orgánicos presentan una fuerte absorción y por tanto bastan pequeñas cantidades de los mismos o su solubilidad en agua, para provocar una notable absorbancia en dicha longitud de onda. Por otra parte la sensibilidad es pequeña, dado el bajo valor del coeficiente de extinción molar del molibdato a 230 nm.

Fujinaga y colaboradores (9), han propuesto otro método de determinación de fosfa-

to, basado también en la absorción en la zona ultravioleta (310 nm) del ácido fosfomolibdico, cuando a sus soluciones acuosas se añaden sustancias orgánicas miscibles con el agua, tales como tetrahidrofurano, dioxano, metanol, etanol, acetonitrilo, con lo que la absorbancia se hace unas tres veces mayor que en agua sola.

Halasz y colaboradores (10 y 11) han mejorado el método, determinando el molibdeno en la fase acuosa procedente de la re-extracción del ácido heteromolibdico, mediante reactivos como la fenil-fluorona (12) o la metil-fluorona, que se caracterizan por el alto coeficiente de extinción molar a longitudes de onda dentro de la zona visible. Para descomponer el ácido fosfomolibdico es suficiente agitar la fase orgánica con agua destilada, por el contrario para descomponer el ácido silicomolibdico es necesario emplear una solución amortiguadora de pH 8-9.

La determinación del Molibdeno con la Fenil-fluorona, presenta sin embargo, algunas dificultades, que podemos resumir: poca solubilidad del complejo Molibdeno-fenilfluorona, que tiende a precipitar, por lo que es necesario añadir gelatina, o emplear medios hidro-alcohólicos, hasta de 60 % de alcohol etílico. Como consecuencia de esto aparece una marcada influencia del tiempo, de forma que es preciso efectuar la medida dentro de un intervalo de cinco minutos. La longitud de onda del máximo de absorción varía de 526 a 510 nm según los distintos autores, así como el valor del coeficiente de extinción molar al que atribuyen valores entre 2 y $11,0 \cdot 10^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ y que permite detectar muy pequeñas cantidades de molibdeno. Por ello, la finalidad del presente trabajo, es la determinación de microgramos de Fósforo en forma de ácido fosfórico mediante extracción del ácido fosfomolibdico con diferentes disolventes, descomposición del mismo y determinación del molibdeno liberado mediante técnicas instrumentales, como polarografía o amperometría, y en un trabajo posterior mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Extracción del ácido fosfomolibdico.

Se han ensayado diversos disolventes para la extracción del ácido Fosfomolibdico, tales como: n-butanol, n-pentanol, acetato de n-butilo, acetato de n-amilo, cloroformo, éter dietílico, éter di-isopropílico, metil-iso-butil-cetona, encontrando el acetato de n-butilo y la metil-iso-butil-cetona como los mejores, especialmente el primero de los citados, de acuerdo con los resultados expuestos por Waldelin y Mellon (13) y Halasz y colaboradores (12).

Es necesario eliminar totalmente el Molibdato procedente de la fase acuosa, para que el molibdeno encontrado proceda exclusivamente del ácido fosfomolibdico extraído en la fase orgánica. Esto puede conseguirse por uno de los procedimientos siguientes: 1) eliminando las últimas trazas de agua mediante desecación del extracto orgánico, mediante Sulfato Sódico anhidro, procedimiento utilizado por Halasz y colaboradores (12). O bien, 2) mediante lavado de la fase orgánica con soluciones acuosas de acidez adecuada, y desecando finalmente el extracto orgánico mediante sulfato sódico anhidro.

Se han ensayado experimentalmente los dos métodos citados, encontrando que en el primero, los resultados vienen influenciados por la habilidad manual del operador para una correcta separación de las fases en los embudos de separación, así como por la concentración de molibdato empleado como reactivo en la extracción del ácido Fosfomolibdico. Hemos encontrado que el segundo de los procedimientos citados es el más conveniente, prueba de ello es el bajo contenido de Molibdeno encontrado en los testigos exentos de Fósforo.

Parte experimental

Reactivos

Solución de Molibdato 0,1 Molar. Preparada a partir de heptamolibdato amónico.

Solución de ácido Perclórico 2 M. Obtenida por adecuada diluición y posterior valoración, a partir de ácido Perclórico del 70 % en peso, Reactivo Análisis.

Solución de ácido Perclórico 0,5 M. Obtenida por diluición de la solución anterior y destinada a solución de lavado.

Acetato de n-butilo. Calidad Reactivo Análisis.

Acetato de n-butilo. Calidad Reactivo Análisis.

Solución patrón de Fósforo. Preparada por pesada, a partir de Fosfato monopotásico, Reactivo Análisis, previamente desecado a 110° a pesada constante. De esta solución se obtienen por diluición adecuada soluciones conteniendo concentraciones inferiores de Fósforo, del orden de 0,1 a 5 microgs. de Fósforo por ml. Se ha empleado siempre agua bidestilada en todas las soluciones. Estas soluciones diluidas se han utilizado recién preparadas.

Solución patrón de Molibdeno. Preparada por pesada, a partir de Heptamolibdato amónico o de Trióxido de Molibdeno, conteniendo 100 microgs. de Mo por ml. Por diluición, con agua bidestilada, se obtienen en cada momento soluciones más diluidas de Molibdato.

Solución de EDTA-Acido acético-Acetato sódico. Como electrolito base para la determinación polarográfica, se emplea solución de EDTA 0,1 M., ácido acético 0,1 M. y acetato sódico 0,1 M. preparada a partir de los respectivos reactivos de calidad analítica.

Solución de Acido acético-Acetato sódico 0.1 M. Empleada como electrolito soporte en la determinación amperométrica del Molibdato.

Solución de Nitrato de Plomo. 10⁻² Molar. Obtenida por pesada a partir de Nitrato de Plomo, Reactivo análisis. Soluciones más diluidas se han obtenido en el momento necesario, por diluición mediante agua bidestilada.

Aparatos

Polarógrafo LKB.

Registrador Speedomax, Tipo G.

Bureta Automática Varioperpex LKB.

Agitador mecánico KOTTERMANN.

Determinación polarográfica del molibdeno

De los diferentes electrolitos base citados en la Literatura (14, 15, 16), para la determinación polarográfica del Molibdeno, hemos seleccionado el propuesto por Pribil (17), que emplea un solución de EDTA 0,1 M., ácido Acético 0,1 M. y acetato sódico 0,1 M.

Con este electrolito base, el Molibdeno (VI) produce una onda polarografía muy bien definida, como puede observarse en la Fig. 1, no aparecen máximos polarográficos, por lo que no es preciso la adición de supresores de máximos. Se ha utilizado Nitrógeno, con un contenido inferior a 3 ppm. de oxígeno, para eliminar el oxígeno de la solución durante un tiempo de 15 minutos, antes de efectuar el registro del polarograma. La temperatura de la solución se ha mantenido en $30 \pm 0,1$ °C mediante termostato y vasija polarográfica de dobles paredes. Se ha utilizado en cada caso la oportuna compensación de corriente de condensador para corregir la corriente residual. Las características del capilar empleado han sido: $m = 2,035$ mg. sg^{-1} y $t = 5,21$ sg. para una altura de columna de Mercurio de $h = 45,0$ cms. (sin corrección de presión negativa), medidos con potencial aplicado de $-0,95$ v. (frente al Electrodo de Calomelanos saturado).

En la tabla I, pueden verse los resultados obtenidos para la corriente de difusión i_d

media, determinada a $-0,95$ v. frente a Electrodo de Calomelanos saturado, para diferentes concentraciones de Molibdeno (VI). El valor de i_d/C se mantiene sensiblemente constante (dentro de un 2 % aproximadamente de error) en el intervalo de concentraciones empleado. Para concentraciones inferiores a las utilizadas, aumenta rápidamente la imprecisión en la medida de i_d .

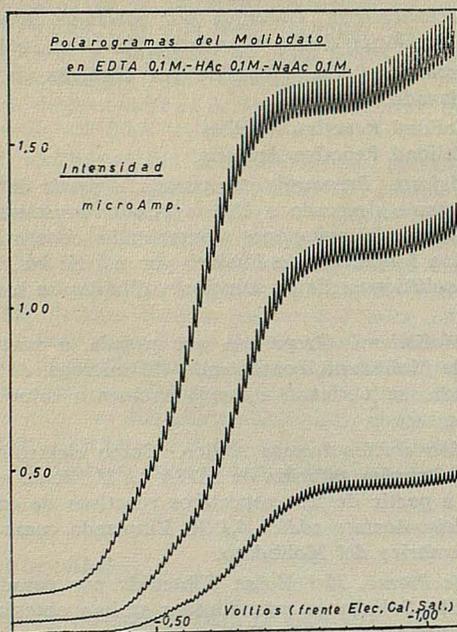


FIG. 1

TABLA I

| Microgramos de Mo | Volumen ml. | Conc. M. | i_d media μA | i_d/C $\mu A \cdot mM^{-1}$ | i_d/C $\mu A \cdot \mu g^{-1} \cdot ml.$ |
|-------------------|-------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| 20,5 | 10 | $0,214 \cdot 10^{-4}$ | 0,166 | 7,767 | 0,0809 |
| 41,0 | 10 | $0,427 \cdot 10^{-4}$ | 0,329 | 7,699 | 0,0802 |
| 61,5 | 10 | $0,640 \cdot 10^{-4}$ | 0,490 | 7,645 | 0,0796 |
| 82,0 | 10 | $0,855 \cdot 10^{-4}$ | 0,640 | 7,488 | 0,0780 |
| 97,0 | 20 | $0,505 \cdot 10^{-4}$ | 0,386 | 7,637 | 0,0795 |
| 105,0 | 20 | $0,547 \cdot 10^{-4}$ | 0,414 | 7,567 | 0,0788 |
| 210,0 | 20 | $1,094 \cdot 10^{-4}$ | 0,820 | 7,493 | 0,0780 |
| 315,0 | 20 | $1,641 \cdot 10^{-4}$ | 1,235 | 7,524 | 0,0784 |
| 420,0 | 20 | $2,189 \cdot 10^{-4}$ | 1,650 | 7,539 | 0,0785 |
| | | | Valor medio | 7,590 | 0,0791 |

Se ha observado que la presencia de acetato de n-butilo, en la fase acuosa procedente de la reextracción del ácido fosfomolibdico, produce un desplazamiento de la onda polarográfica del molibdeno hacia valores más negativos del potencial de semionda, como puede verse en la Fig. 2.

En la citada Fig. 2, la curva polarográfica número 2 corresponde a la misma solución

DETERMINACION DE MICROGRAMOS DE FÓSFORO

de Molibdato de la curva núm. 1, después de haber sido saturada con acetato de n-butilo. Si de esta solución se elimina por evaporación el disolvente orgánico, vuelve a obtenerse nuevamente el polarograma núm. 1. El fenómeno parece ser debido a la ligera solubilidad del acetato de n-butilo en agua y al enmascaramiento del molibdato por el mismo.

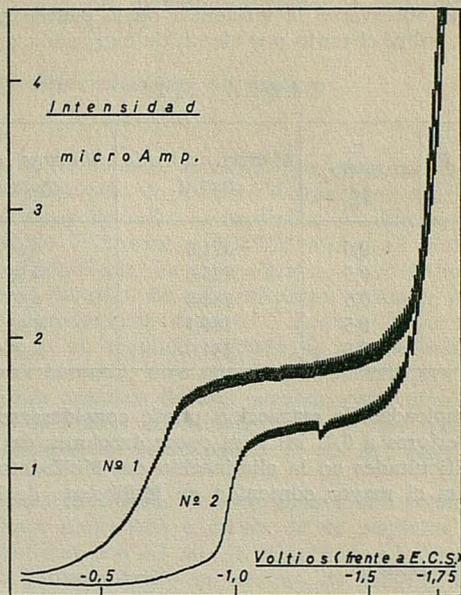


FIG. 2

Influencia de la acidez sobre la extracción del ácido fosfomolibdico

Siguiendo el procedimiento que se detalla posteriormente para la determinación del fósforo, se ha estudiado la influencia de la acidez, en nuestro caso, de la concentración del ácido perclórico presente en la fase acuosa, sobre el grado de extracción del ácido fosfomolibdico por el acetato de n-butilo.

TABLA II

| $HClO_4$ M | Microgs. de P tomados | Microgs. de Mo encont. | Microgs. de P encont. | % Extracción |
|---------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------|
| 0,02 | 5,00 | 82,0 | 2,21 | 44,2 |
| 0,05 | 5,00 | 102,2 | 2,75 | 55,0 |
| 0,10 | 5,00 | 146,8 | 3,95 | 79,0 |
| 0,30 | 5,00 | 184,0 | 4,95 | 99,0 |
| 0,50 | 5,00 | 185,0 | 4,98 | 99,6 |
| 0,70 | 5,00 | 184,8 | 4,97 | 99,4 |
| 0,90 | 5,00 | 182,1 | 4,90 | 98,0 |
| 1,00 | 5,00 | 176,5 | 4,75 | 95,0 |
| 1,20 | 5,00 | 163,5 | 4,40 | 88,0 |
| 1,40 | 5,00 | 152,4 | 4,10 | 82,0 |

En la tabla II, pueden observarse los resultados obtenidos, de los que se deduce que la extracción es prácticamente total, para las condiciones experimentales utilizadas, cuan-

do la concentración del ácido perclórico está comprendida entre 0,3 y 0,9 M. La concentración de Molibdato empleada en la fase acuosa ha sido de 0,02 M.

Influencia de la concentración de Molibdato

En la tabla III, puede observarse la influencia de la concentración de Molibdato, en exceso en la fase acuosa, sobre el tanto por ciento de extracción del ácido fosfomolibdico.

TABLA III

| $c. MoO_4^-$ M. | Microgs de P. tomados | $c. HClO_4$ M. | Microg. de Mo encontr. | Microgs de P. encontr. | % Extracción |
|--------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| 0,01 | 5,00 | 0,5 | 171,0 | 4,60 | 92,0 |
| 0,02 | 5,00 | 0,5 | 185,0 | 4,98 | 99,6 |
| 0,03 | 5,00 | 0,5 | 184,8 | 4,97 | 99,4 |
| 0,04 | 5,00 | 0,5 | 185,1 | 4,98 | 99,6 |
| 0,05 | 5,00 | 0,5 | 184,0 | 4,95 | 99,0 |

En las condiciones empleadas, la extracción puede considerarse total, para concentraciones de Molibdato superiores a 0,02 M. Para concentraciones de Molibdato superiores a 0,05 M., aumentan las dificultades en la eliminación del Molibdato procedente de la fase acuosa, como lo atestigua el mayor contenido en Molibdeno de los blancos exentos de fósforo.

Número de operaciones de lavado

Al objeto de determinar experimentalmente el número de operaciones de lavado más conveniente para eliminar el exceso de molibdato procedente de la fase acuosa, se han efectuado las experiencias señaladas en la Fig. 3, siguiendo el orden operativo indicado en la determinación de Fósforo, excepto en lo que se refiere al número de lavados.

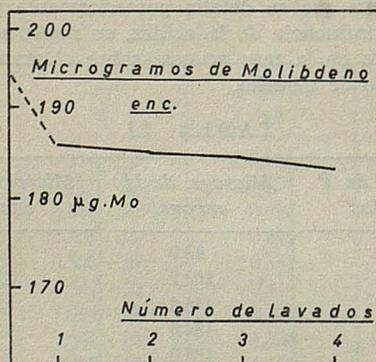


FIG. 3

Las condiciones experimentales han sido:
 microgramos de Fósforo tomados = 5,00.
 concentración de $HClO_4 = 0,5$ M.
 concentración de $MoO_4^- = 0,03$ M.
 Dos extracciones de 5 ml. de acetato de n-butilo.

DETERMINACION DE MICROGRAMOS DE FOSFORO

Líquido de lavado, HClO_4 0,5 M.

Volumen de líquido de lavado = 10 ml.

Tiempo de agitación mecánica = 3 minutos.

De los resultados obtenidos, se deduce que son suficientes dos operaciones de lavado para la eliminación del exceso de molibdato, cuando la concentración del mismo en la fase acuosa es menor de 0,05 Molar.

Procedimiento para la determinación de fosfato

Procedimiento:

Se toma una fracción de solución de muestra, que contenga de 1 a 10 microgs. de Fósforo, en un embudo de separaciones de 100 ml. de capacidad, con llave de teflón. Se añade solución de ácido Perclórico y de reactivo molibídico, de forma que las concentraciones finales sean 0,5 M. en ácido Perclórico y 0,02/0,03 Molar en MoO_4^{--} . Se diluye seguidamente a 25 ml. con agua bidestilada. Se agita durante cinco minutos y a continuación se añaden 5 ml. de acetato de n-butilo. Se agita mediante agitador mecánico durante 15 minutos, dejando reposar seguidamente durante 3 minutos para la separación de fases. La fase acuosa se recoge en un segundo embudo de separaciones, así como el agua de lavado del pico del primer embudo, y se repite la extracción por segunda vez, con otros 5 ml. de disolvente. La fase orgánica de esta segunda extracción se reúne con la primera extracción. La mezcla de ambas extracciones se lava dos veces con 10 ml. cada vez, de solución de lavado, solución de ácido perclórico 0,5 M., agitando durante un tiempo de 3 minutos.

Para eliminar las últimas cantidades de fase acuosa que acompañan a la solución de acetato de n-butilo, se hace pasar ésta a través de un pequeño filtro de sulfato sódico anhidro, que se lava finalmente con 2-3 ml. de acetato de n-butilo.

La solución de ácido fosfomolibídico en acetato de n-butilo se recoge en un tercer embudo de separaciones, donde se re-extrae con 10 ml. de agua bidestilada, agitando durante 5 minutos. La fase acuosa se recoge en un pequeño vaso de precipitados, donde se evapora cuidadosamente a sequedad, mediante una plancha caliente o rayos infrarrojos.

Alternativamente, puede evaporarse directamente el extracto de acetato de n-butilo, en un pequeño vaso, en especial mediante rayos infrarrojos. El residuo obtenido, en cualquiera de los dos procedimientos citados, se disuelve en 5,10 ó 20 ml. de solución de electrolito base de EDTA, ácido acético, acetato sódico 0,1 M. y se polarografía seguidamente en baño termostático de $30^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$, previa des-oxigenación con Nitrógeno durante 15 minutos, obteniendo el valor de la corriente de difusión media a $-0,95$ voltios, frente a Electrodo de Calomelanos. Mediante la curva de calibrado se puede conocer el número de microgramos de Molibdeno presentes, o bien, utilizar el método de adición patrón.

TABLA IV

| $\mu\text{g. de P.}$ | $\mu\text{g. de Mo}$ <i>encontr.</i> | $\mu\text{g. de P.}$ <i>encontr.</i> | % error |
|----------------------|---|---|---------|
| 0,50 | 19,7 | 0,53 | + 6 % |
| 1,00 | 38,3 | 1,03 | + 3 |
| 2,00 | 72,9 | 1,96 | - 1,8 |
| 3,00 | 109,7 | 2,95 | - 1,6 |
| 4,00 | 151,7 | 4,08 | + 2,0 |
| 5,00 | 185,0 | 4,98 | - 0,4 |
| 7,00 | 262,8 | 7,07 | + 1,0 |
| 9,00 | 327,9 | 8,82 | - 2,0 |
| 10,00 | 368,0 | 9,90 | - 1,0 |

Determinación amperométrica del molibdeno

De la revisión bibliográfica sobre la determinación amperométrica del molibdato (18, 19, 20 y 21) hemos encontrado más conveniente el procedimiento debido a Laitinen (21), que emplea nitrato de plomo como agente valorante y ácido acético 1 M./acetato sódico 0,1 M./Cloruro Potásico 0,1 M., como electrolito base. En nuestro caso particular, dada la presencia de ácido fosfórico junto con el molibdato procedente de la descomposición del ácido fosfomolibdico, hemos estudiado primeramente la composición más conveniente del electrolito base para eliminar la posible interferencia del fosfato. De las experiencias obtenidas hemos llegado a la conclusión de que el electrolito base formado por ácido acético 0,1 M/acetato sódico 0,1 M. permite la valoración amperométrica del molibdato con nitrato de plomo, sin que consuma reactivo el ácido fosfórico presente, por lo menos en el intervalo de concentraciones previsible teniendo presente la relación molar P: Mo = 1:12 correspondiente a la composición del ácido fosfomolibdico.

Se ha empleado solución de nitrato de plomo 10^{-3} M. que se ha contrastado frente a la solución patrón de molibdato en presencia de diferentes concentraciones de fosfato agregadas en forma de fosfato monopotásico. La corriente de difusión se ha determinado con un potencial aplicado de $-1,0$ voltios, frente al Electrodo de Calomelanos Saturado. Algunas de las determinaciones se han efectuado automáticamente mediante el empleo de bureta automática, como puede observarse en la Fig. 4.

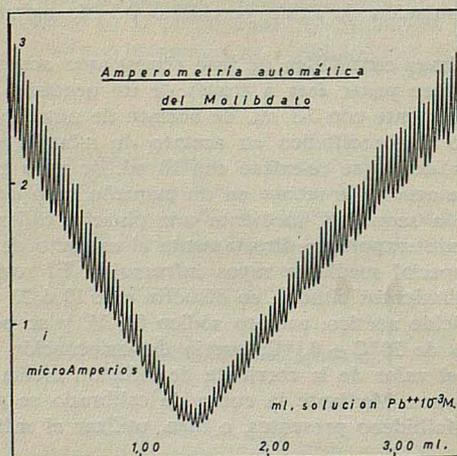


FIG. 4

TABLA V

| μ grs. P. tomados | Volumen ml. | v ml. (1) Pb ⁺⁺ $1,08 \times 10^{-3}$ M. | μ gs. de P. | Error % |
|--------------------------|----------------|--|-----------------|---------|
| 5,00 | 10 | 1,77 | 4,93 | -1,4 |
| 10,00 | 10 | 3,55 | 9,90 | -1,0 |
| 15,00 | 20 | 5,30 | 14,77 | -1,5 |

(1) Valor medio de 4 determinaciones.

BIBLIOGRAFIA

1. O. G. KOCH and G. A. KOCH-DEDIC. — *Handbuch der Spurenanalyse*. Springer-Verlag. Berlín (1964).
2. P. SOUCHAY and A. FUCHERRE. — *Bull. Soc. chim. France*. 335 (1951).
3. P. PASCAL. — *Nouveau traité de Chimie Minerale*. Tomo XIV, París (1959).
4. W. KEMULA and S. ROSOLOWSKI. — *Roczniki chem.* 34, 3 (1960).
5. T. DUPUIS and C. DUVAL. — *Compt. Rend.* 299, 51 (1949).
6. A. HALASZ and E. PUNGOR. — *Talanta*, 18, 557 (1971).
7. C. H. LUECK and D. F. BOLTZ. — *Anal. chem.* 30, 183 (1958).
8. L. TRUDELL and D. F. BOLTZ. — *Anal. chem.* 35, 212 (1963).
9. FUJINAGAT. KOYAMA, M., HORIT. — *Talanta*. 18, 960 (1971).
10. A. HALASZ and E. PUNGOR. — *Talanta*. 18, 569 (1971).
11. A. HALASZ. K. POLYAK and E. PUNGOR. — *Talanta*. 18, 577 (1971).
12. A. HALASZ. K. POLYAK and E. PUNGOR. — *Talanta*. 18, 691 (1971).
13. WALDELIN and M. G. MELLON. — *Anal. chem.* 25, 1668 (1953).
14. E. J. BREDI. S. MEITES, T. B. REDDY and P. W. WEST. — *Anal. chim. Acta*. 14, 390 (1956).
15. R. POINTEAU et J. BONASTRE. — *Elements de Polarographie*. Masson et Cie. Editeurs. París (1970).
16. P. ZUMAN and I. M. KOLTHOFF. — *Progress in Polarography*. Interscience (1962).
17. R. PRIBIL, A. BLAZEK. — *Coll. Czech. chem. com.* 16, 561 (1953).
18. J. T. STOCK. — *Anal. chem.* 36, 355 R. (1964).
19. J. T. STOCK. — *Amperometric Titrations*. Interscience. New York (1965).
20. L. MEITES. — *Polarographic Techniques*. Interscience. New York (1965).
21. LAITINEN. — *AC*. 30, 657 (1958).

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE MICROGRAMOS DE MOLIBDENO POR EXTRACCION CON LA FENILFLUORONA

P O R

J. BERNAL NIEVAS, J. AZNÁREZ ALDUÁN y J. L. HERNÁNDEZ NUÑO

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza

Abstract

Phenylfluorone as an analytical reagent is used for the spectrophotometric determination of microgram quantities of Molybdenum, Germanium, Antimony and Tin, in aqueous or hydro-alcoholic medium, with a high extinction coeff. However, these determinations present difficulties, owing to the small solubility of the reagent or the complex molybdenum-phenylfluorone, the limited stability in time and the interferences produced by other elements.

In a bibliographical review on the subject, the possibility of the use of the phenylfluorone as a reagent for extraction and spectrophotometric determination, in organic solvent, of Molybdenum, has not been found.

Therefore, the purpose of this paper is to study the possibility and the experimental conditions to use phenylfluorone as reagent for the simultaneous extraction and spectrophotometric determination of microgram quantities of Molybdenum, in organic solvents, as n-amyl acetate or methyl-iso-ketone, obtaining a greater solubility, stability, extinction coeff. of the complex and better selectivity, showing various forms of eliminating the interferences caused by the other elements.

A. — Introducción

De los diferentes derivados de la fluorona de interés analítico, ha adquirido actualmente una gran importancia, la fenilfluorona (1) por ser un excelente reactivo para la determinación de microcantidades de molibdeno, germanio, antimonio y estaño. Sin embargo el uso de la fenilfluorona como reactivo del molibdeno y demás elementos citados, adolece de algunas dificultades que han sido señaladas por diferentes autores.

La primera dificultad que observamos es la poca solubilidad del reactivo en agua, por lo cual es necesario utilizar soluciones alcohólicas (etanol o metanol), y además adición de ácido sulfúrico. La estabilidad de la solución es pequeña y es preciso preparar el reactivo con cierta periodicidad. Otra dificultad en el empleo de la fenilfluorona en la determinación espectrofotométrica de molibdeno, es que el complejo formado presenta poca solubilidad en agua o en medios hidro-alcohólicos. La mayor parte de los autores resuelven esta dificultad mediante la adición de un agente estabilizador, gelatina o goma arábica. Recientemente se ha observado que la solubilidad del complejo se favorece usando medios fuertemente alcohólicos, hasta un contenido del 60 % de alcohol. La pequeña solubilidad del complejo molibdeno-fenilfluorona se manifiesta en los valores de

la absorbancia de la solución del complejo en función del tiempo, de forma que, en la literatura se citan diversos valores de la estabilidad de la disolución, desde 48 horas (2), a 24 horas (3), hasta 5 minutos (4), dependiendo de las condiciones experimentales.

Otro aspecto que pone de relieve estas dificultades que mencionamos, es la situación del máximo de absorbancia de la curva espectral del complejo molibdeno-fenilfluorona, cuya situación según los autores mencionados se produce a 510 (2), 523 (4) y 550 nm. (3). Igualmente sucede con los valores de los coeficientes de extinción molar asignados y que oscilan entre $2,44 \cdot 10^3$ (510 nm.), $4,38 \cdot 10^3$ (523 nm.) y $1,1 \cdot 10^4$ l. mol.⁻¹ mm.⁻¹ (a 550 nm.).

Observamos que estos valores han sido obtenidos en forma creciente y ello lo atribuimos a que se mejoran las condiciones de solubilidad del complejo, especialmente cuando se encuentra en medio fuertemente alcohólico.

También se encuentran divergencias en cuanto a la composición del complejo, determinada por el método de las variaciones continuas o de la relación molar, pues mientras Savariar y Majumdar (2) dan una relación molibdeno-fenilfluorona de 1:1, Halasz, Polyak y Pungor (5) dan un valor de 1:2. En los trabajos reseñados, se citan, además, algunas interferencias que molestan en la determinación espectrofotométrica no señalándose un procedimiento para su eliminación.

Observando que en anteriores trabajos la adición de alcohol etílico aumentaba la solubilidad y estabilidad del complejo, pensamos que ambas serían mayores si el complejo se disuelve mediante técnica de extracción, en un disolvente orgánico.

Haciendo una extensa revisión bibliográfica, no hemos encontrado ningún trabajo donde se haya empleado la fenilfluorona como reactivo analítico mediante técnicas de extracción, o para la determinación espectrofotométrica de molibdeno, germanio, antimonio y estaño y otros, en medios no acuosos. Con esta finalidad, se han ensayado experimentalmente varios disolventes tales como: cloroformo, n-butanol, acetato de n-butilo, metil-isobutil-cetona, acetato de n-amilo, ciclohexano, xilol, etc. observando que el cloroformo, acetato de n-amilo y metil-isobutil-cetona, extraían perfectamente el complejo molibdeno-fenilfluorona. La investigación se ha centrado en el uso del acetato de n-amilo como disolvente.

Por ello pasamos a estudiar las condiciones ideales de formación del complejo, de su extracción, acidez del medio, estabilidad en función del tiempo, etc. Se estudia así mismo, el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert y el efecto de las interferencias más comunes que aparecen en los análisis metalúrgicos a los cuales vamos a aplicar este método.

B. — Parte experimental

Aparatos

Espectrofotómetro Hitachi-Perkin-Elmer Modelo 124.

pH-metro Research Beckman.

Agitador mecánico Kottermann.

Reactivos

Solución de fenilfluorona. — Se pesan 0,1213 grs. de reactivo y se disuelven en una mezcla de 125 mls. de etanol y 12 mls. de ácido sulfúrico 1:6 aforando a 250 mls. con etanol. Se toman 50 mls. de esta solución y se enrasa a 250 mls. con etanol. La solución se conserva durante 20 días.

Solución patrón de Molibdeno. — Preparada a partir de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Soluciones más diluidas se han obtenido por dilución conveniente.

MICROGRAMOS DE MOLIBDENO POR EXTRACCION CON LA FENILFLUORONA

Solución de Acido Sulfúrico 2 N. — Obtenida por dilución de ácido sulfúrico concentrado y valorada posteriormente.

Solución de Acido Sulfúrico 1:6. — Obtenida por dilución conveniente.

Solución de EDTA. — Solución acuosa al 2,5 %.

Acetato de n-butilo. — Reactivo para análisis.

Todos los reactivos utilizados, son de calidad Merck.

Espectro del complejo Molibdeno-Fenilfluorona en acetato de n-amilo. — Una vez seleccionado el acetato de n-amilo como disolvente para la extracción del complejo Molibdeno-Fenilfluorona, se procedió a obtener el espectro de absorción del mismo en la zona visible.

El reactivo libre presenta una apreciable absorbancia en todo el intervalo de longitudes de onda que es necesario emplear para la medida de la absorción del complejo. Por ello, es necesario utilizar como blanco de referencia, una solución obtenida en las mismas condiciones, pero exenta de Molibdeno.

En la Fig. 1 se representa el espectro de absorción del complejo Molibdeno-Fenilfluorona frente al blanco de referencia adecuado, y nos señala un máximo de absorbancia a 520 m., que será la longitud de onda empleada en todo el trabajo posterior.

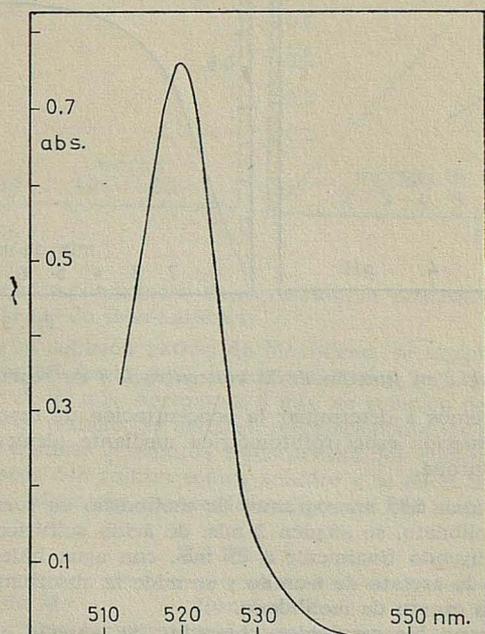


FIG. 1

Influencia del pH en la extracción

En medio alcalino, la solución de reactivo toma coloración violeta y no es extraída por la fase orgánica; esto mismo sucede también con el complejo Molibdeno-Fenilfluorona. Por ello nos limitaremos a hacer el estudio de la extracción del complejo entre los valores de pH comprendidos entre 0 y 4. Efectuamos la extracción desde medio sulfúrico y observamos la variación de la absorbancia en función del pH del medio.

Procedimiento: Se toma solución patrón de Molibdeno conteniendo 6,76 microgramos de Mo, se añaden x mls. de solución de ácido sulfúrico 2 N. y 5 mls. de solución de reac-

tivo diluyendo con agua bidestilada a un volumen total de 25 mls. en embudos de separación de 100 mls. Se extrae seguidamente con 10 mls. de acetato de n-amilo y un tiempo de agitación de 10 minutos en un agitador mecánico. Se deja estar durante 3 minutos para la separación de las fases. La fase orgánica se deseca con 1 gr. aproximadamente de sulfato sódico anhidro, para eliminar totalmente la fase acuosa y se mide la absorbancia del complejo extraído a 520 nm. frente a una solución de referencia obtenida por el mismo procedimiento, pero en ausencia de molibdeno.

El pH se midió en la fase acuosa resultante de la extracción, utilizando electrodos de vidrio y calomelanos, y un pH-metro Beckman Research.

En la Fig. 2, se presentan los resultados obtenidos. Se observa que la absorbancia alcanza un valor máximo y constante entre pH: 1,10 y 1,92 y este pH lo alcanzamos en las condiciones experimentales por la adición de 2 mls. de solución de ácido sulfúrico 2 N.

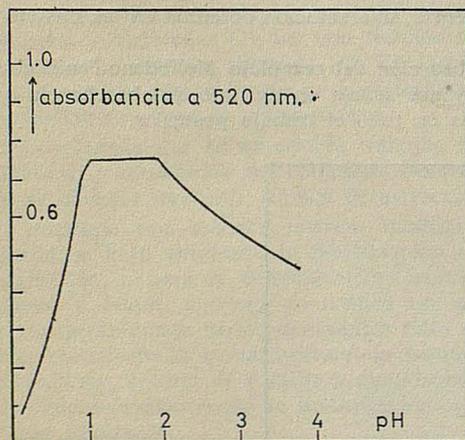


Fig. 2

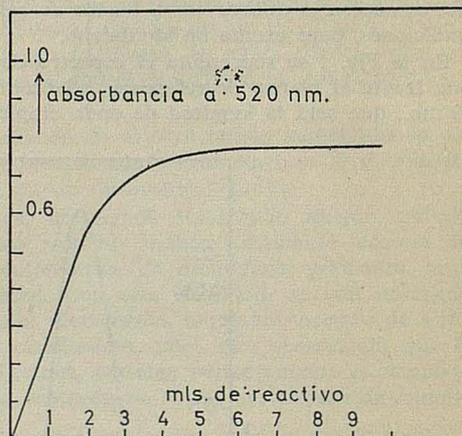


Fig. 3

Variación de la absorbancia en función de la concentración de reactivo

A continuación procedemos a determinar la concentración de reactivo más convenientemente, para la determinación espectrofotométrica mediante técnica de extracción, del molibdeno con la fenilfluorona.

Procedimiento: Se toman 6,85 microgramos de molibdeno en forma de molibdato de la solución patrón de molibdato, se añaden 2 mls. de ácido sulfúrico 2 N. y el volumen indicado de reactivo, diluyendo finalmente a 25 mls. con agua bidestilada. Se extrae a continuación con 10 mls. de acetato de n-amilo y se mide la absorbancia a 520 nm. frente a un blanco de referencia exento de molibdeno.

En la Fig. 3, se observan los resultados obtenidos. Se aprecia que, para contenidos de Mo del orden de 10 microgramos como máximo y en las condiciones experimentales utilizadas se necesita un volumen mínimo de 6 mls. de solución de reactivo.

Variación de la absorbancia en función del tiempo, del complejo Molibdeno-Fenilfluorona en acetato de n-amilo

Se ha estudiado la estabilidad de la solución del complejo extraído en acetato de n-amilo, determinando la absorbancia a 520 nm., a diferentes intervalos de tiempo. La solución se ha conservado en frasco herméticamente cerrado y conteniendo sulfato sódico. La absorbancia permanece constante un prolongado intervalo de tiempo, de hasta 48 horas, como puede verse en la Fig. 4.

MICROGRAMOS DE MOLIBDENO POR EXTRACCION CON LA FENILFLUORONA

Es de destacar, en este aspecto, la ventaja que proporciona el método de determinación que proponemos, frente a la escasa estabilidad que presenta el complejo en fase acuosa o hidro-alcohólica.

No obstante, todas las medidas de absorbancia efectuadas posteriormente, se han verificado en intervalos de tiempo comprendidos entre 20 y 30 minutos, después de la extracción.

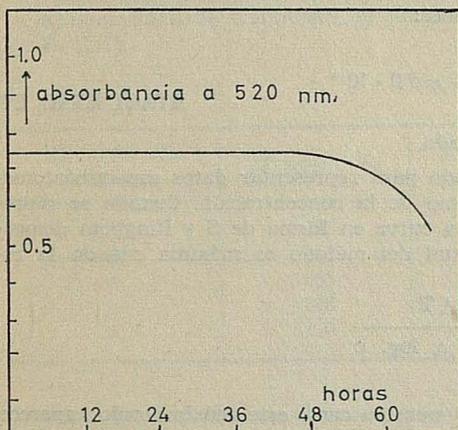


FIG. 4

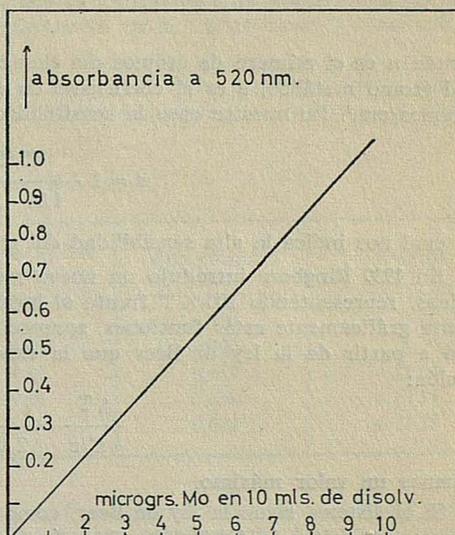


FIG. 5

Ley de Beer-Lambert

Una vez establecidas las condiciones de extracción, se procede seguidamente al estudio del cumplimiento de la ley de Beer-Lambert.

Procedimiento: De la solución patrón de Molibdeno, se toman los microgramos indicados en la tabla I, se añaden 2 mls. de ácido sulfúrico 2 N. y agua bidestilada hasta completar un volumen de 20 mls. Agregamos 8 mls. de solución de fenilfluorona y 10 mls. de solución de acetato de n-amilo. Se agitaron mecánicamente los embudos durante 10 minutos y se dejó estar durante 3 minutos transcurridos los cuales se procedió a la separación de fases, se deseca con sulfato sódico anhidro y se mide la absorbancia a 520 nm. frente a la solución de referencia, exenta de molibdeno. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

TABLA I

| Microgramos totales de Mo | Absorbancia | Coef. Ext. Molar (*) |
|---------------------------|-------------|----------------------|
| 1,12 | 0,127 | 1,09.10 ⁴ |
| 2,24 | 0,255 | 1,09.10 ⁴ |
| 2,80 | 0,307 | 1,05.10 ⁴ |
| 3,35 | 0,370 | 1,06.10 ⁴ |
| 4,47 | 0,488 | 1,04.10 ⁴ |
| 5,03 | 0,560 | 1,06.10 ⁴ |
| 5,58 | 0,620 | 1,06.10 ⁴ |
| 6,70 | 0,740 | 1,06.10 ⁴ |
| 7,82 | 0,881 | 1,08.10 ⁴ |
| 8,94 | 0,999 | 1,07.10 ⁴ |
| 10,06 | 1,140 | 1,09.10 ⁴ |

(*) El valor del coeficiente de extinción molar, se ha expresado en l.mol.⁻¹ mm.⁻¹.

Una vez conocido el coeficiente de extinción molar del complejo, podemos calcular la sensibilidad del método a partir de la expresión (6):

$$s = \frac{M}{e} \cdot n$$

donde n es el número de átomos del elemento en el compuesto formado, M es la masa del átomo metálico, e es el coeficiente de extinción molar y s la sensibilidad en microgramos/cm.². En nuestro caso la sensibilidad será:

$$s = 1 \cdot \frac{95,95}{1,06 \cdot 10^5} = 9,0 \cdot 10^{-4}$$

ETAOI ETAO ET

lo cual nos indica la alta sensibilidad del método.

En 1939 Ringbom introdujo un nuevo método para representar datos espectrofotométricos, representando 100-% T frente al logaritmo de la concentración. Cuando se representa gráficamente estas funciones, aparece una curva en forma de S y Ringbom demostró a partir de la ley de Beer que la exactitud del método es máxima cuando la relación:

$$\frac{\Delta T}{\Delta C/c} = \frac{\Delta T}{2,303 \Delta \log. c}$$

alcanza un valor máximo.

Si el sistema sigue la ley de Beer, como es nuestro caso, este máximo valor aparece a una transmitancia del 36,8 %, el cual corresponde a un valor de absorbancia de 0,4343.

No obstante, la utilidad de la representación de Ringbom no fue captada por los investigadores hasta 10 años más tarde (8, 9). Dicha representación nos permite ver el intervalo de concentración para el cual el error de análisis es mínimo, el cual corresponde al tramo lineal de la pendiente; por otra parte, nos permite conocer la precisión del análisis a una concentración o intervalo de concentración.

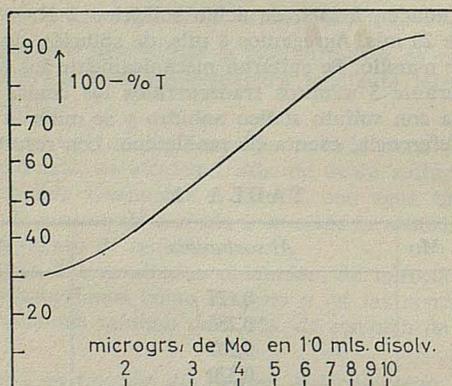


FIG. 6

En nuestro método, el error mínimo de análisis corresponde a una cantidad total de molibdeno, comprendida entre 2 y 9 microgramos. Por otra parte, el error relativo de análisis para un 1 % de error en transmitancia, será:

$$100 \frac{\Delta C}{C} = \frac{\text{error relativo por ciento}}{1 \% \text{ de error en transmitancia}} = \frac{230,3}{\Delta T/\Delta \log. c} = 2,87 \%$$

C. — Interferencias

A continuación, estudiamos la posible interferencia de diferentes cationes que pueden acompañar al molibdeno, en especial en los aceros y productos metalúrgicos, y las diferentes formas de eliminación de dichas interferencias en la determinación espectrofotométrica del molibdeno.

Interferencia del Hierro: En la tabla II se representan los resultados obtenidos en la determinación de molibdeno, en presencia de cantidades crecientes de hierro, en forma de Fe (III):

TABLA II

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. Fe</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 222 | 6,35 | 0,710 | — 3,93 |
| » | 444 | 6,26 | 0,700 | — 5,29 |
| » | 666 | 5,88 | 0,658 | — 11,04 |
| » | 888 | 5,69 | 0,636 | — 13,91 |
| » | 1110 | 5,54 | 0,619 | — 16,18 |

Como puede verse, se obtienen resultados erróneos por defecto, demostrando que el hierro interfiere en la determinación de molibdeno con fenilfluorona. Se observa que en presencia de Fe (III), se forma una coloración marrón que no se extrae en el disolvente utilizado, sino que permanece en la fase acuosa, por lo que pensamos que los errores obtenidos se deben a un consumo de reactivo por el Fe (III). a limitada solubilidad del reactivo en agua nos impide eliminar esta interferencia del hierro, mediante la adición de una mayor concentración de fenilfluorona. Por ello, nuestra atención se dirigió a encontrar un agente enmascarante adecuado. Ensayamos con fluoruro sódico, ácido fosfórico y trietanolamina sin que obtuviéramos resultados adecuados pues también enmascararon al molibdeno, por lo cual los resultados eran bajos. El EDTA nos dio unos excelentes resultados, pues en medio sulfúrico (pH 1,1-1,9) enmascara al Fe (III) sin que afecte al Mo (VI). Para conseguir eliminar la interferencia producida por el hierro, se añaden 2 mls. de solución acuosa al 2,5 % por cada 5 mgrs. de hierro presentes. En la tabla III se representan los valores obtenidos por este procedimiento:

TABLA III

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. Fe</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 275 | 6,60 | 0,738 | — 0,15 |
| » | 550 | 6,58 | 0,736 | — 0,45 |
| » | 1110 | 6,54 | 0,732 | — 0,99 |
| » | 2220 | 6,53 | 0,730 | — 1,21 |
| » | 3330 | 6,51 | 0,728 | — 1,51 |

donde vemos que el error obtenido tiene valores aceptables a pesar de la elevada relación Fe/Mo empleada.

Interferencias de Cr, Mn, Ni, Co, Al, V y W

Observamos experimentalmente que no interfieren el Cr, Mn, Ni, Co y Al en cantidades de hasta 250 microgramos, como puede observarse en las tablas IV, V, VI, VII, y VIII.

Sin embargo, nos encontramos que el Vanadio (V) interfiere seriamente en la determinación espectrofotométrica de molibdeno, observando que no es extraído por el acetato de n-amilo y apareciendo un precipitado en la fase acuosa. Los resultados obtenidos por defecto son debidos posiblemente a un consumo de reactivo y a fenómenos de adsorción del precipitado (tabla XII). Esta interferencia puede eliminarse reduciendo el Vanadio (V) a Vanadio (IV) por adición de solución de sulfato ferroso amónico. Por el contrario, el Wolframio (VI) es extraído por la fase orgánica, por ello obtenemos resultados por exceso; esta interferencia puede eliminarse (10) mediante adición de ácido cítrico.

TABLA IV

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. Cr.</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 25 | 6,53 | 0,730 | -1,34 |
| » | 50 | 6,49 | 0,726 | -1,79 |
| » | 100 | 6,51 | 0,728 | -1,53 |
| » | 125 | 6,48 | 0,725 | -1,93 |
| » | 250 | 6,51 | 0,728 | -1,53 |

TABLA V

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. Mn</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 25 | 6,57 | 0,735 | -0,60 |
| » | 50 | 6,57 | 0,735 | -0,60 |
| » | 100 | 6,56 | 0,734 | -0,75 |
| » | 125 | 6,55 | 0,733 | -0,90 |
| » | 250 | 6,55 | 0,733 | -0,90 |

TABLA VI

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. Ni</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 25 | 6,65 | 0,745 | +0,60 |
| » | 50 | 6,59 | 0,737 | -0,30 |
| » | 100 | 6,63 | 0,742 | +0,30 |
| » | 125 | 6,61 | 0,740 | 0,00 |
| » | 250 | 6,53 | 0,730 | -1,21 |

MICROGRAMOS DE MOLIBDENO POR EXTRACCION CON LA FENILFLUORONA

TABLA VII

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. Co</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 25 | 6,67 | 0,746 | + 0,90 |
| » | 50 | 6,62 | 0,741 | + 0,15 |
| » | 100 | 6,57 | 0,735 | — 0,60 |
| » | 125 | 6,65 | 0,744 | + 0,60 |
| » | 250 | 6,63 | 0,742 | + 0,30 |

TABLA VIII

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. Al</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 25 | 6,65 | 0,744 | + 0,60 |
| » | 50 | 6,57 | 0,735 | — 0,60 |
| » | 100 | 6,63 | 0,742 | + 0,30 |
| » | 125 | 6,61 | 0,740 | 0,00 |
| » | 250 | 6,54 | 0,732 | — 1,05 |

TABLA IX

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. V</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 25 | 6,67 | 0,746 | + 0,90 |
| » | 125 | 3,23 | 0,359 | — 51,02 |
| » | 250 | 0,95 | 0,101 | — 85,62 |

TABLA X

| <i>Microgrs. Mo presentes</i> | <i>Microgrs. W</i> | <i>Microgrs. Mo encontrados</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Error %</i> |
|-------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|----------------|
| 6,61 | 25 | 11,23 | 1,260 | + 69,89 |
| » | 125 | — | 2,010 | — |
| » | 250 | — | — | — |

D. — Aplicación analítica

De los resultados obtenidos anteriormente, se deduce que podemos aplicar este método para la determinación espectrofotométrica de molibdeno en presencia de Cr, Fe, Ni, Mn, Co y Al, enmascarando el hierro hasta una proporción de 500/1, con EDTA. Esto nos permite aplicar el método a la determinación de molibdeno en productos naturales (minerales, cenizas de plantas, productos biológicos, etc.) y en productos metalúrgicos.

Determinación de M_0 en aceros

Se toman 0,5 mls. de muestra y se disuelve en 20 mls. de ácido sulfúrico 1:6, calentando hasta su disolución. A continuación se añaden 5 mls. de ácido nítrico fumante que actúa como oxidante y disuelve los carburos metálicos; se sigue calentando hasta la eliminación de vapores nitrosos y se diluye con agua destilada a 500 mls. en un matraz aforado. De esta solución se toma la parte alícuota adecuada según el contenido de molibdeno y se determina espectrofotométricamente el molibdeno, mediante extracción con fenilfluorona, según el método expuesto.

El método se ha ensayado con aceros del I. H. A. y del Max Plank Institute; los resultados obtenidos como media de 6 determinaciones, han sido los siguientes:

| Acero | % de molibdeno dado | % de molibdeno encontrado |
|----------------------|---------------------|---------------------------|
| F - 125 | 0,218 | 0,210 |
| F - 174 | 0,190 | 0,184 |
| F - 127 | 0,320 | 0,312 |
| Max Planck Inst. (*) | 0,189 ± 0,011 | 0,191 |

BIBLIOGRAFIA

1. J. GILLIS, J. HOSTE and CLAEYS. *Anal. Chim. Acta* 1, 302 (1947).
2. A. K. MAJUMDAR and C. P. SAVARIAR. *Ibid.* 22, 158 (1960).
3. A. BLACK, J. BONFIGLIO. *Anal. Chem.* 1, 431 (1961).
4. A. HALASZ, K. POLYAK, E. PUNGOR. *Talanta* 18, 691 (1971).
5. A. HALASZ, K. POLYAK, E. PUNGOR. *Magy. Kem. Foly* 76, 148 (1970).
6. E. B. SANDELL. *Colorimetric Metal Analysis*. Interscience. London (1950).
7. A. RINGBOM. *Z. Anal. Chem.* 115, 332 (1939).
8. G. H. AYRES. *Anal. Chem.* 21, 652 (1949).
9. G. H. AYRES. *Análisis Químico Cuantitativo*. Edic. Castillo. Madrid (1970).
10. D. A. OTTERSON, J. W. GRAAB. *Anal. Chem.* 30, 1282 (1958).

(*) Este acero contiene 0,36 % C; 0,34 % Si; 0,60 % Mn; 0,02 % P; 0,01 % S; 1,00 % Cr; 0,12 % Ni; 0,16 % Cu; 0,01 % N; 0,03 % As.

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III) CON OXIDOS DE PIRIDINA, FOSFINA Y ARSINA*

P O R

E. CONTRERAS, V. RIERA y R. USÓN

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Zaragoza

Abstract

A few complexes of Mn (III) are known, whose stability in air and at room temperature is generally so limited that their study is quite difficult and therefore our knowledge about their stereochemistry, magnetic behaviour, spectral properties, etc. is still incomplete.

The oxides of pyridine, phosphines and arsines have high dipole moments and their oxygen atom, which is in fact the negative end of the dipole is a good σ and π donor. Their oxygen atom is furthermore not very polarizable and therefore the mentioned ligands offer the opportunity to stabilize high valencies of transition elements, for instance manganese (III).

In this paper we describe manganese (III) complexes with oxides of pyridine (OPy), triphenylphosphine (OPPh₃) and triphenylarsine (OAsPh₃), together with their spectral and magnetic properties.

I. Introducción

El presente trabajo comunica los resultados de investigaciones comenzadas en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza sobre estabilización de valencias anómalas de elementos de transición. Es la primera publicación sobre el tema en nuestro Departamento, si se exceptúa una comunicación (1) que resume alguno de los más importantes resultados por razones de prioridad, justificada a nuestro juicio por el creciente interés reciente en el campo objeto de nuestro trabajo.

Efectivamente, el interés moderno por la utilización de óxidos de aminas, fosfinas y arsinas como ligandos se deduce de la afirmación «these have probably been the most studied single group of oxygen donors in the last 5 years» (2) aunque se han empleado con cationes en estados de oxidación usuales.

Por otra parte, también los compuestos de Mn (III) y en general los altos estados de oxidación del manganeso son objeto de renovada atención, como lo prueba la aparición reciente de una revisión de la química del Mn (III) en disolución (3) y otra muy reciente sobre altos estados de oxidación (4).

El presente trabajo tiende un puente entre dos estados zonas de interés moderno muy acentuado y aunque se comenzó antes de la aparición de las revisiones bibliográficas

* El presente trabajo es un extracto de la Tesis Doctoral de E. CONTRERAS, que fue leída en Zaragoza, el día 3 de febrero de 1973.

mencionadas y fué preciso llevar a cabo la necesaria documentación previa, la existencia ahora de estas autorizadas revisiones nos libera de exponer extensamente las bases de partida.

Sin embargo, creemos conveniente señalar que los ligandos utilizados presentan una importante diferencia. Mientras todos los óxidos utilizados presentan un oxígeno que es más polar que el que se encuentra en otros ligandos oxigenados, como agua, alcoholes, éteres, etc., en el óxido de piridina los electrones $2p\pi$ del oxígeno están conjugados con el anillo aromático; esto no puede suceder en los óxidos de trifenilfosfina y trifenilarsina aunque no pueden descartarse interacciones π con los orbitales $d\pi$ vacantes en P y As.

De otro lado, a pesar del mencionado y patente interés en la química del Mn(III), la mayoría de los compuestos preparados no tienen suficiente estabilidad para permitir determinaciones de naturaleza fundamental.

Por tanto, se pueden centrar los objetivos de este trabajo como el intento de utilizar por primera vez ligandos prometedores por sus características en la preparación de compuestos de Mn(III) suficientemente estables para permitir su estudio espectral y magnetoquímico, además de otras investigaciones.

II. Discusión de los resultados

ENSAYO 1. — *Preparación de disoluciones etéreas de Mn(III)*. El procedimiento elegido fue una modificación del descrito por Funk y Kreis (5) según el cual se hace actuar cloruro de hidrógeno seco (6) sobre una suspensión de MnO_2 (7, 8) en tetracloruro de carbono anhidro (9) a una temperatura de entre -10 y $-20^\circ C$, con constante agitación. Se desprende cloro (10) y según los autores mencionados, esto lleva a la producción de un sólido poco soluble en el medio de reacción que según nuestras observaciones (véase Exps. 1 y 2, TABLA I) puede contener $MnCl_5H_3$ y $MnCl_4H$. Por tanto, al cabo de un cierto tiempo se decanta el líquido, se lava el residuo con éter de petróleo seco (11) y, finalmente, se extrae con éter etílico anhidro (12) a aproximadamente $-50^\circ C$ con objeto de obtener la disolución etérea del complejo de manganeso (III), probablemente en forma de eterato. Se filtra y la disolución se mantiene en frío.

Las disoluciones así obtenidas contienen siempre un gran exceso de ClH aunque se sometan a destilaciones a vacío, a baja temperatura, reponiendo a intervalos el éter que también destila (véase Exps. 1 y 2, TABLA I). Sólo si las disoluciones etéreas se mantienen a $-34^\circ C$ en presencia de OHNa sólido o se alternan las destilaciones a vacío con la permanencia en presencia de OHNa se obtienen disoluciones en las que el exceso de cloruro de hidrógeno desaparece prácticamente, como se deduce de los datos analíticos incluidos en la TABLA I para las Exps. 3-7.

TABLA I. *Preparación de disoluciones etéreas de Cl_3Mn*

| Exp. | MnO_2 , g. | CCl_4 , ml. | $T^\circ, ^\circ C$ | Relación Cl/Mn | Est. de oxidación del Mn |
|------|--------------|---------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 1 | 4,6 | 200 | -10 a -20 | 6,09 | 3,14 |
| 2 | 3,5 | 200 | -20 | 4,14 | 3,08 |
| 3 | 3,1 | 200 | -20 | 3,00 | 3,01 |
| 4 | 5,1 | 150 | -20 | 3,00 | 3,13 |
| 5 | 4,5 | 150 | -20 | 3,00 | 3,00 |
| 6 | 4,4 | 150 | -20 | 3,26 | 3,32 |
| 7 | 3,9 | 150 | -20 | 3,14 | 3,00 |

Las disoluciones etéreas tienen un color violeta oscuro y se decoloran fácilmente si se les deja calentar a temperatura ambiente, separando Cl_2Mn blanco. La adición de

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

agua provoca formación de un precipitado de MnO_2 debido a la desproporción del Mn (III).

Por el contrario, la estabilidad de las disoluciones etéreas mantenidas a baja temperatura es prácticamente ilimitada. En efecto, una disolución etérea con grado de oxidación 3,01 mantenida a $-78^\circ C$ durante 83 días dio un grado de oxidación 3,02. Sin embargo, las disoluciones etéreas que contienen exceso de ClH se alteran con el tiempo incluso a baja temperatura. El proceso debe ser complejo pues junto a Cl_2Mn blanco (procedente de $MnCl_3 \rightarrow MnCl_2 + 1/2 Cl_2$) y MnO_2 pardo (debido a desproporción) se produce cloración del disolvente.

ENSAYO 2. *Preparación de $[MnCl_3(OPy)_3]$* . Cuando se hacen actuar disoluciones de óxido de piridina (OPy) en alcohol etílico absoluto y seco sobre las disoluciones etéreas que contienen Mn (III) operando a baja temperatura ($-40^\circ C$) y con exclusión de la humedad se obtienen productos sólidos de color rojo-marrón, cuya composición corresponde a $[MnCl_3(OPy)_3]$ como se deduce de los datos analíticos obtenidos que se recogen en la siguiente TABLA II.

TABLA II. *Análisis de $[MnCl_3(OPy)_3]$*

| Exp. | Encontrado | | | | | Calculado para $[MnCl_3(OPy)_3]$ | | | | |
|------|------------|-------|-------|------|------|----------------------------------|-------|-------|------|------|
| | Cl | Mn | C | H | N | Cl | Mn | C | H | N |
| 8 | 20,30 | 12,13 | 34,46 | 3,10 | 8,22 | 23,82 | 12,30 | 40,34 | 3,39 | 9,41 |
| 9 | 23,88 | 12,30 | 37,93 | 2,96 | 9,73 | | | | | |
| 10 | 23,82 | 12,30 | 37,30 | 3,26 | 8,96 | | | | | |

Aunque en conjunto los datos analíticos están próximos a los requeridos por la fórmula propuesta se observa que se apartan más los correspondientes a la Exp. 8 mientras la concordancia es mucho mejor en los productos de las Exp. 9 y 10, una vez que las observaciones realizadas nos dieron los datos necesarios para manipular los preparados más de acuerdo con su comportamiento. En cualquier caso, el valor del porcentaje en C es siempre bajo, hecho que se produce siempre en la determinación por combustión de compuestos orgánicos que contienen manganeso pues el residuo disuelve carbono que no se elimina totalmente a la temperatura de trabajo del horno de combustión.

La TABLA III recoge otros datos de interés sobre los productos preparados, derivados así mismo de las determinaciones analíticas.

TABLA III. *Otros datos analíticos sobre $[MnCl_3(OPy)_3]$*

| Exp. | Estado de oxidación del Mn | Relación atómica Cl/Mn |
|------|----------------------------|------------------------|
| 8 | 2,92 | — |
| 9 | 2,99 | 3,01 |
| 10 | 3,00 | 3,00 |

El $[MnCl_3(OPy)_3]$ se obtiene en forma de un polvo cristalino, de color rojo-granate, casi marrón que mantenido durante diez días a temperatura ambiente y expuesto al aire del laboratorio permanece casi inalterado, ya que una determinación del estado de oxidación del manganeso arroja el valor 2,86. Los cristales se hidrolizan inmediatamente en agua o disoluciones acuosas alcalinas con formación de dióxido de manganeso, mientras en medio ácido la hidrólisis lleva a disoluciones transparentes ligeramente rosas.

ENSAYO 3. *Solubilidad de $[MnCl_3(OPy)_3]$ en distintos disolventes.* — Todos los disolventes empleados fueron tratados adecuadamente para asegurar la ausencia de agua. Muestras pesadas del complejo se añadieron a volúmenes medidos de los disolventes, de modo que si la muestra se disolvía totalmente la solubilidad es superior a 1 g./l., y entonces hablamos de *soluble* (S), de hacerlo parcial pero perceptiblemente decimos que es *poco soluble* (Ps) y si no se notaba alteración ni disolución alguna hablamos de *insoluble* (I). Después de un tiempo suficiente, los tubos de ensayos mantenidos a temperatura ambiente y tapados, para impedir el contacto con la humedad ambiente, se calentaron con ayuda de un baño de agua y se anotaron las observaciones que pudieron hacerse y los resultados se recogen en la TABLA IV.

 TABLA IV. *Solubilidad de $[MnCl_3(OPy)_3]$*

| Disolvente | Color de la disolución | SOLUBILIDAD | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------|----------|
| | | Frío | Caliente |
| Acetona | verde | Ps | Ps |
| Etanol | amarillo parduzco | Ps | Ps |
| Metanol | rosa | S | |
| Benceno | verde claro | I | Ps |
| Ciclohexano | — | I | I |
| Cloroformo | verde brillante — — | Ps | S |
| Eter | — | I | I |
| n-Hexano | — | I | I |
| Nitrometano | reacciona (ppdo blanco) | | |
| Piridina | marrón-rojizo | S | |
| Tetracloruro de carbono ... | — | I | I |

ENSAYO 4. *Preparación de $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$.* — Cuando se hacen actuar disoluciones de óxido de trifenilfosfina ($OPPh_3$) en alcohol etílico absoluto sobre disoluciones etéreas que contienen Mn (III) operando a baja temperatura ($-35^\circ C$) y con exclusión de la humedad, se obtienen disoluciones de color azul intenso junto con un pequeño depósito de cristales azules, debido a que el producto sólido presenta una solubilidad en alcohol etílico muy superior a la del compuesto con óxido de piridina (compárese TABLAS IV y VII, respectivamente).

Reduciendo todo lo posible el volumen de alcohol empleado para disolver el ligando se consigue la precipitación de cantidades mayores de cristales azules, que resultan ser: $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ como se deduce de los datos analíticos obtenidos que se recogen en la siguiente TABLA V.

 TABLA V. *Análisis de $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$*

| Exp. | Encontrado | | | | Calc. para $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ | | | |
|------|------------|------|-------|------|---------------------------------|------|-------|------|
| | Cl | Mn | C | H | Cl | Mn | C | H |
| 13 | 10,67 | 5,50 | 60,56 | 4,13 | 10,68 | 5,52 | 65,11 | 4,55 |
| 12 | 10,62 | 5,51 | 59,82 | 4,53 | | | | |

Como de costumbre en compuestos orgánicos de manganeso, los análisis de carbono arrojan valores bajos debidos a la retención de parte del carbono de la muestra por el residuo de la combustión.

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

La TABLA VI recoge otros datos de interés, derivados también de las mismas determinaciones analíticas, que concuerdan exactamente con lo esperado para la fórmula propuesta.

TABLA VI. Otros datos analíticos sobre $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$

| Exp. | Estado de oxidación del Mn | Relación atómica Cl/Mn |
|------|----------------------------|------------------------|
| 12 | 3,00 | 3,00 |
| 13 | 3,00 | 2,99 |

El $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ se obtiene en forma de un polvo cristalino, de color azul, que es perfectamente estable a temperatura de $-34^\circ C$. Efectivamente, muestras analizadas después de seis meses a esta temperatura, conservadas en recipiente cerrado, dieron un estado de oxidación del Mn de 3,00.

En agua o disoluciones acuosas alcalinas, los cristales se hidrolizan inmediatamente, con formación de dióxido de manganeso, mientras en medio ácido se obtienen disoluciones claras azules que, casi inmediatamente, cambian a color rosa pálido.

ENSAYO 5. Solubilidad de $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ en distintos disolventes. — Se procedió como se describe en el Ensayo 3 para el caso de $[MnCl_3(OPy)_3]$ y los resultados se recogen en la siguiente TABLA VII.

TABLA VII. Solubilidad de $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$

| Disolvente | Color de la disolución | Solubilidad frío |
|-----------------------------|------------------------|------------------|
| Acetona | azul acero | S |
| Etanol | malva-rosa | S |
| Metanol | amarillo | S |
| Benceno | azul intenso | S |
| Ciclohexano | azul | Ps |
| Cloroformo | azul-violeta | S |
| Eter | azul pálido | Ps |
| n-Hexano | azul pálido | Ps |
| Nitrometano | verde pálido | S |
| Piridina | marrón-rojizo | S |
| Tetracloruro de carbono ... | azul pálido | Ps |

Comparando las TABLAS IV y VII se aprecia que la mayor solubilidad en alcohol etílico del complejo con óxido de trifenilfosfina que la del que contiene óxido de piridina como ligando, ya comentada al hablar de la preparación se extiende a todos los disolventes ensayados, aunque la solubilidad en éter, n-hexano y tetracloruro de carbono es pequeña y el color azul muy pálido de las disoluciones es el único indicio, aunque suficiente por ser fácilmente observable. Cuando se calienta en baño de agua se intensifica muy ligeramente el color, única señal perceptible del aumento de solubilidad, demostrando que su coeficiente de temperatura es muy pequeño.

ENSAYO 6. Peso molecular de $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$.—La mayor solubilidad de este compuesto en disolventes orgánicos no dadores —con los que siempre existe, en principio, el peligro de intercambio de ligandos— permitió la determinación de su peso molecular, en diso-

lución bencénica y se obtiene un valor de 972,9 siendo el teórico, para $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ 996,2. Por tanto, dentro del error experimental (que puede ser de $\pm 6\%$ con el aparato empleado) la sustancia se comporta en disolución bencénica como un monómero no disociado.

ENSAYO 7. *Preparación de $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$.* — Haciendo actuar disoluciones de óxido de trifenilarsina (OAsPh_3), en alcohol etílico absoluto sobre disoluciones etéreas de tricloruro de manganeso (obtenidas como se describe en Ensayo 1, Exps. 3-7) operando a baja temperatura (-35°C) y con exclusión de la humedad se obtienen disoluciones de color azul oscuro, junto con un pequeño depósito de cristales color azul acero. Como en el caso del compuesto con óxido de trifenilfosfina la solubilidad en el medio reaccionante aumenta mucho con el contenido en alcohol por lo que es preciso realizar las preparaciones con la menor cantidad posible de este disolvente. Los cristales obtenidos resultan ser $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ como procede de los datos obtenidos que se resumen en la TABLA VIII.

 TABLA VIII. Análisis de $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$

| Exp. | Encontrado | | | | Calc. $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ | | | |
|------|------------|------|-------|------|---|------|-------|------|
| | Cl | Mn | C | H | Cl | Mn | C | H |
| 16 | 9,43 | 4,87 | 52,28 | 3,76 | 9,43 | 4,87 | 57,50 | 4,02 |

La TABLA IX recoge los valores de estado de oxidación del manganeso y la relación Cl/Mn, obtenidos también de los correspondientes datos analíticos.

 TABLA IX. Otros datos analíticos sobre $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$

| Exp. | Estado de oxidación del Mn | Relación atómica Cl/Mn |
|------|----------------------------|------------------------|
| 16 | 3,20 | 3,00 |

El $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ es un polvo cristalino color azul acero, estable a temperatura ambiente si se le guarda en recipiente cerrado, como lo prueba que la determinación del estado de oxidación del manganeso sobre una muestra guardada ocho meses en estas condiciones arrojó un valor de 3,00.

Los cristales son sensibles a la humedad. En agua y disoluciones acuosas alcalinas se hidrolizan inmediatamente con precipitación de dióxido de manganeso, pero la hidrólisis en medio ácido dan disoluciones transparentes ligeramente rosas.

ENSAYO 8. *Solubilidad de $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ en distintos disolventes.* Se procedió como se describe en los Ensayos 3 y 5 para los casos de los compuestos con óxido de piridina y óxido de trifenilarsina, respectivamente. Los resultados se recogen en la siguiente TABLA X.

Si se comparan las TABLAS IV, VII y X y se ve que la solubilidad de $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ ocupa una posición intermedia entre la de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$, que es insoluble o poco soluble en frío en casi todos los disolventes ensayados (con las excepciones de metanol y piridina) y la solubilidad de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ que es soluble en frío en la mayor parte de los disolventes.

ENSAYO 9. *Puntos de fusión de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$, $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ y $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$.* — Los puntos de fusión se determinan en un aparato de la casa Büchi. Los valores obtenidos se recogen en la siguiente TABLA XI.

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

TABLA X. Solubilidad de $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$

| Disolvente | Color de la disolución | SOLUBILIDAD | |
|--------------------------|------------------------|-------------|----------|
| | | frío | caliente |
| Acetona | azul | S | |
| Etanol | malva | S | |
| Metanol | amarillo | S | |
| Benceno | azul pálido | Ps | Ps |
| Ciclohexano | azul claro | Ps | Ps |
| Cloroformo | azul | S | |
| Eter | — | I | I |
| n-Hexano | verde claro | Ps | Ps |
| Nitrometano | verde claro | S | |
| Piridina | marrón-rojizo | Ps | S |
| Tetracloruro de carbono. | azul verdoso | S | |

TABLA XI. Puntos de fusión

| Compuesto | P. de fusión °C |
|-----------------------|-----------------|
| $[MnCl_3(OPy)_3]$ | 137,5 |
| $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ | 142 desc. |
| $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$ | 169 |

Mientras $[MnCl_3(OPy)_3]$ y $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$ funden a las temperaturas indicadas en la TABLA dando líquidos del mismo color que los sólidos originales, $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ cambia de color, de azul a blanco, a 142° C. Si se continúa calentando el sólido blanco funde a 243° C pero ya no se trata del compuesto original, pues las muestras calentadas por encima de 142° C ya no liberan yodo al ser añadidas a una disolución de yoduro potásico, lo que prueba que no contienen Mn(III).

Por otra parte $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$ tiene un corto intervalo de existencia en estado líquido, pues a 170,5° C el fundido comienza a aclararse y se torna completamente blanco (descomposición) al cabo de unos diez minutos a esta temperatura.

ENSAYO 10. Conductividades de $[MnCl_3(OPy)_3]$, $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ y $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$.—Salvo en el caso del compuesto con óxido de trifenilfosfina, cuya solubilidad es suficiente para proceder a determinar su peso molecular en disolución, los otros dos son demasiado poco solubles. Por esta razón y con objeto de obtener información sobre el estado molecular de los solutos se hicieron determinaciones de conductividad en acetona y piridina, en el caso del $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ y del $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$ también en nitrometano. Los resultados se recogen en las TABLAS XII, XIII y XIV.

TABLA XII. Conductividades en acetona

| Compuesto | Concentración moles/litro | Temperatura °C | Λ_M en $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ |
|-----------------------|---------------------------|----------------|--|
| $[MnCl_3(OPy)_3]$ | $1,79 \times 10^{-3}$ | 21 | 19,15 |
| | $5,11 \times 10^{-4}$ | 20 | 33,04 |
| $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ | $4,80 \times 10^{-4}$ | 19,5 | 25,04 |
| | $2,40 \times 10^{-4}$ | 21,5 | 35,29 |
| | $9,60 \times 10^{-5}$ | 21,5 | 52,43 |
| $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$ | $5,04 \times 10^{-4}$ | 22 | 37,67 |

TABLA XIII. Conductividades en piridina

| Compuesto | Concentración moles/litro | Temperatura °C | Λ_M en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---|------------------------------|-------------------|---|
| [MnCl ₂ (OPy) ₂] | $10,47 \times 10^{-4}$ | 29 | 2,90 |
| | $5,23 \times 10^{-4}$ | 29 | 3,83 |
| | $3,01 \times 10^{-4}$ | 29 | 5,24 |
| [MnCl ₂ (OPPh ₃) ₂] | $4,58 \times 10^{-4}$ | 28 | 4,85 |
| | $2,29 \times 10^{-4}$ | 28 | 6,66 |
| | $1,15 \times 10^{-4}$ | 28 | 8,17 |
| [MnCl ₂ (OAsPh ₃) ₂] | $8,52 \times 10^{-4}$ | 23 | 5,89 |
| | $4,26 \times 10^{-4}$ | 23 | 7,07 |
| | $3,78 \times 10^{-4}$ | 25 | 7,27 |
| | $2,13 \times 10^{-4}$ | 23 | 7,56 |
| | $1,89 \times 10^{-4}$ | 24,5 | 8,27 |
| | $9,44 \times 10^{-5}$ | 24,5 | 10,68 |

TABLA XIV. Conductividad en nitrometano

| Compuesto | Concentración moles/litro | Temp. °C | Λ_M en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---|------------------------------|-------------|---|
| [MnCl ₂ (OPPh ₃) ₂] | $4,84 \times 10^{-4}$ | 21 | 30,54 |
| | $2,42 \times 10^{-4}$ | 21 | 33,17 |
| [MnCl ₂ (OAsPh ₃) ₂] | $4,85 \times 10^{-4}$ | 25 | 51,85 |

De los tres disolventes elegidos, acetona, piridina y nitrometano, se puede decir, en general, que el primero ha sido ampliamente utilizado en medidas de conductividades de complejos a pesar de que los valores determinados para Λ_M varían en intervalos muy amplios, entre 80 y 185 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ para compuestos complejos que son electrolitos 1:1, aun excluyendo valores extremos de $\Lambda_M = 229 \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, encontrados en algún caso (13); el segundo, piridina, además de su baja constante dieléctrica y otros inconvenientes prácticos (sobre todo olor y toxicidad) es un fuerte dador y con frecuencia sustituye a los ligandos del complejo original, como de hecho sucede en nuestro caso, según se demuestra por los resultados del comportamiento espectral de disoluciones de los tres complejos en este disolvente. Sin embargo, como lo que se produce es la sustitución de ligandos neutros por otros ligandos también neutros nos encontramos ante reacciones de sustitución que no modifican el tipo de complejo, desde el punto de vista electroquímico, por lo que los resultados obtenidos conservan su valor indicativo a este respecto. Para electrolitos 1:1 en piridina Λ_M debería ser de alrededor de 70 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (14). Finalmente, nitrometano, por su relativamente baja viscosidad, su constante dieléctrica y su muy bajo poder de coordinación podría considerarse el disolvente de preferencia para la determinación de conductividades de complejos (15), si bien nosotros sólo hemos podido emplearlo con dos de los complejos, pues [MnCl₂(OPy)₂] es insoluble en nitrometano. Los electrolitos uni-univalentes presentan en nitrometano conductividades molares que varían entre 60 y 125 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Los valores encontrados en nuestras medidas están siempre muy por debajo de los umbrales mínimos para electrolitos uni-univalentes en cualquiera de los tres disolventes empleados, de modo que los tres complejos se comportan sustancialmente como no electrolitos, lo que justifica la formulación adoptada.

ENSAYO 11. *Comportamiento magnético de $[MnCl_3(OPy)_3]$, $[MnCl_3(OPPh_2)_3]$ y $[MnCl_3(OAsPh_2)_3]$.* — Las susceptibilidades se midieron por el método de Faraday, a diversas temperaturas comprendidas entre 65 y 305°K. Los tres compuestos siguen la ley de Curie-Weiss; con objeto de obtener los mejores valores de C (constante de Curie) y de θ (constante de Curie-Weiss), se utilizó un programa en Fortram IV, para ordenador IBM 1620, que a través de los valores $1/\chi \cdot T$ y $1/T$ obtiene por mínimos cuadrados la mejor recta que pasa por los puntos experimentales.

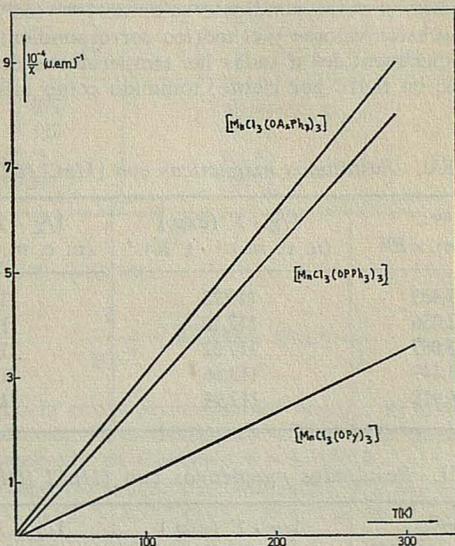


FIG. 1. — Representación de las medidas experimentales del comportamiento magnético de $[MnCl_3(OPy)_3]$, $[MnCl_3(OPPh_2)_3]$ y $[MnCl_3(OAsPh_2)_3]$

De la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

se obtiene:

$$\chi \cdot T = \frac{C}{1 - \frac{\theta}{T}}, \text{ es decir } \frac{1}{\chi \cdot T} = \frac{1}{C} - \frac{\theta}{C} \cdot \frac{1}{T}$$

que es la ecuación de una línea recta que conviene utilizar porque es igualmente sensible a los valores de χ a cualquier temperatura, mientras en la forma convencional de representar $1/\chi$ contra T, tienen más influencia los valores de χ obtenidos de las medidas a temperaturas superiores que, por otra parte, son los más afectados de error debido a su pequeña magnitud.

La corrección de diamagnetismo se calculó con la expresión:

$$\chi_M = \sum n_A \chi_A + \sum \lambda$$

donde χ_M es la susceptibilidad diamagnética molar, χ_A la susceptibilidad diamagnética

atómica, n_A el número de átomos de cada clase en la molécula del compuesto, λ es la «corrección constitutiva», dependiente de la naturaleza de los enlaces existentes:

$$\text{corrección} = -\frac{\chi_M}{P_m}$$

y donde P_m es el peso molecular de la sustancia.

En las siguientes TABLAS XV, XVI, XVII damos para cada uno de los compuestos la temperatura de cada medida, el correspondiente valor de $\chi^{\text{corr.}}$ (corregida del diamagnetismo), $1/\chi \cdot T$ calculado con estos valores y el teórico correspondiente a la mejor recta que determinan los valores experimentales a todas las temperaturas de medida y, finalmente, la desviación entre ambos, en tanto por ciento, tomando como referencia el valor experimental en cada caso.

 TABLA XV. Resultados magnéticos con $[MnCl_2(OPy)_3]$

| Temp. °K | $\chi^{\text{corr.}}$ u. e. m. $\times 10^6$ | $1/\chi \cdot T$ (exp.) (u. e. m.) ⁻¹ · (°K) ⁻¹ | $1/\chi \cdot T$ (calc.) (u. e. m.) ⁻¹ · (°K) ⁻¹ | Desv. % |
|-------------|---|--|---|------------|
| 305,710 | 27,433 | 119,23 | 118,36 | -0,74 |
| 265,032 | 32,056 | 117,70 | 118,11 | 0,34 |
| 236,203 | 36,087 | 117,32 | 117,88 | 0,47 |
| 77,546 | 113,449 | 113,66 | 113,56 | -0,09 |
| 70,883 | 124,918 | 112,94 | 112,96 | 0,02 |

 TABLA XVI. Resultados magnéticos con $[MnCl_2(OPPh_3)_3]$

| Temp. °K | $\chi^{\text{corr.}}$ u. e. m. $\times 10^6$ | $1/\chi \cdot T$ (exp.) (u. e. m.) ⁻¹ · (°K) ⁻¹ | $1/\chi \cdot T$ (calc.) (u. e. m.) ⁻¹ · (°K) ⁻¹ | Desv. % |
|-------------|---|--|---|------------|
| 293,553 | 12,307 | 276,80 | 273,47 | -1,21 |
| 269,413 | 13,699 | 270,95 | 273,25 | 0,84 |
| 239,688 | 15,371 | 271,43 | 272,92 | 0,54 |
| 76,864 | 48,331 | 269,19 | 266,50 | -1,00 |
| 71,356 | 53,102 | 263,91 | 265,78 | 0,70 |
| 65,076 | 58,108 | 264,45 | 264,79 | 0,13 |

La ecuación de la mejor recta es:

$$\frac{1}{\chi \cdot T} = 119,985 + 497,932 \frac{1}{T}$$

y la pequeñez de las desviaciones demuestra que la sustancia se comporta como paramagnética normal, en todo el intervalo de medida, pues obedece la ley de Curie-Weiss, Fig. 1.

De todos los valores anteriores y tomando un peso molecular de $P_m = 446,6$ g/mol se obtiene un valor para el momento magnético $\mu = 5,45$, M.B. y una constante paramagnética de Curie-Weiss $\theta = -4,15^\circ\text{K}$.

La ecuación de la mejor recta es:

$$\frac{1}{\chi \cdot T} = 275,947 + 725,771 \frac{1}{T}$$

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

La sustancia se comporta como paramagnética normal en todo el intervalo de medida. De todos los datos anteriores y empleando para el peso molecular $P_m = 996,2$ g/mol se obtiene para el momento magnético $\mu = 5,37_2$ M.B. y una constante de Curie-Weiss $\theta = -2,63$ °K.

TABLA XVII. Resultados magnéticos con $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$

| Temp. | $\chi^{corr.}$ u. e. m. $\times 10^6$ | $1/\chi \cdot T$ (calc.) (u. e. m.) ⁻¹ · (°K) ⁻¹ | $1/\chi \cdot T$ (exp.) (u. e. m.) ⁻¹ · (°K) ⁻¹ | Desv. % |
|---------|--|---|--|------------|
| 293,587 | 11,075 | 307,55 | 308,11 | 0,18 |
| 77,578 | 41,182 | 313,01 | 310,68 | -0,75 |
| 71,138 | 45,081 | 311,82 | 310,99 | -0,26 |
| 65,321 | 49,587 | 308,73 | 311,33 | 0,83 |

La ecuación de la mejor recta es:

$$\frac{1}{\chi \cdot T} = 307,193 - 270,210 \frac{1}{T}$$

La sustancia se comporta como paramagnética normal en todo el intervalo de medida. Empleando el peso molecular $P_m = 1128,0$ g/mol se obtiene para el momento magnético $\mu = 5,41_3$ M.B. y una constante de Curie-Weiss $\theta = 0,88$ °K.

Los valores de los momentos magnéticos calculados con los datos experimentales resumidos en las Tablas XV, XVI, y XVII (5,45, 5,37 y 5,41 M. B., respectivamente) son más altos que lo esperado. Efectivamente, para un ión d⁴, como Mn³⁺, el estado fundamental es un estado ⁵E_g en el que no debe existir contribución orbital y para el que el momento debido sólo al spin debiera ser $\mu_s = 4,90$ M.B. (16) y (17).

Naturalmente lo primero que se sospecha a la vista de los valores obtenidos es la presencia de Mn²⁺ debido a descomposición ya que para este ión, en el que tampoco debe de haber contribución orbital pues su estado fundamental es ⁵A_g, la presencia de cinco electrones sin emparejar determinan que el momento sólo de spin sea $\mu_s = 5,92$ M.B. Sin embargo, esta explicación no es mantenible pues los complejos no son inestables y en todo caso los valores de momentos magnéticos procedentes de medidas de susceptibilidad a temperaturas inferiores a la ambiente, incluidas las medidas a la temperatura del nitrógeno líquido, deberían ser claramente inferiores, cosa que no sucede pues son comparables a los otros. Además, si se determina la susceptibilidad de muestras mantenidas durante tres meses a temperatura ambiente los valores obtenidos se repiten dentro del error experimental.

Sin embargo, los datos experimentales de que se dispone sobre el comportamiento magnético de complejos de manganeso (III) es bastante reducido y dentro de un estrecho margen de temperaturas. A pesar de esto y, aunque son más frecuentes los casos en que los momentos medidos están próximos a 4,90 M.B. no faltan ejemplos en los que se han encontrado valores superiores.

Así por ejemplo, Bullock y otros (18) determinan momentos magnéticos de 5,22-5,50 M.B. en medidas desde 80 a 300°K en el compuesto $[MnL_2]Na$, L = malonato y Goodwin y Sylva (19) miden momentos de 5,25 a 5,29 M.B., de 118°K a 292°K en el compuesto $[MnCl_3bipy]$ y de 5,28 a 5,32 M.B., de 119 a 294°K en el compuesto $[MnCl_3phen]$. En cualquier caso, creemos, que esta cuestión necesita ser investigada más a fondo, después de hacer acopio de mayor número de datos experimentales sobre nuevas series de compuestos. En nuestro laboratorio se encuentran en marcha investigaciones relativas a esta cuestión.

ENSAYO 12. Debyeogramas de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$, $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ y $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$.—Los tres diagramas de polvo se presentan esquemáticamente en la Fig. 2.

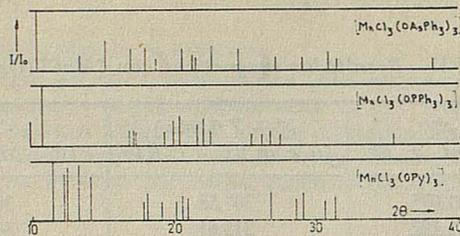


FIG. 2. — Debyeogramas de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$, $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ y $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$.

Los tres diagramas son muy ricos en picos, lo que revela la buena cristalinidad de las muestras en los tres casos. No hay más analogías, pues puede verse que los tres diagramas son marcadamente diferentes. Esto significa que los compuestos no son isomorfos, ni era previsible que lo fuesen pues los tres ligandos son muy diferentes en cuanto a sus características y requerimientos estéricos.

ENSAYO 13. Espectros ultravioleta-visible de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$, $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ y $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$. — Las propiedades electrónicas (20), (21) y estructurales (22) de los complejos de Mn (III) de alto spin son de especial interés, porque el estado electrónico fundamental 5E_g debe de estar sujeto a fuertes distorsiones Jahn-Teller. En tal caso, el esquema de niveles propuesto es el siguiente:

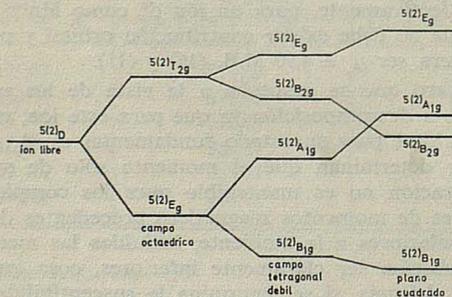
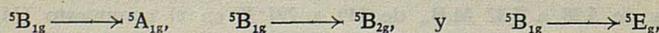


FIG. 3. — Esquema de niveles

lo que conduciría a esperar la aparición de tres bandas de absorción en complejos octaédricos de Mn (III) como consecuencia del efecto Jahn-Teller. En efecto, Davis y col. (20) encuentran en complejos de Mn(III) con seis ligandos iguales (como MnF_6^{3-}) o con átomos dadores iguales y en situaciones de enlace comparables (átomos de oxígeno en malonato, oxalato ó acetilacetato-complejos) tres bandas de absorción: una entre 8 y 13.000 cm^{-1} , una segunda entre 15 y 19.000 cm^{-1} y una tercera entre 20 y 22.500 cm^{-1} , aproximadamente, que corresponderían a las transiciones:



respectivamente. Las intensidades de las bandas son tales que sus coeficientes de extinción son de entre 40 y 70 en la de baja energía, de entre 80 y 140 en la de energía media y de alrededor de 300 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, la de mayor energía.

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

En el caso de nuestros complejos $[\text{MnA}_3\text{B}_3]$ cada terna de ligandos en torno al manganeso es diferente de la otra y esto es un nuevo factor que podrá contribuir al aumento de la distorsión.

Por tanto, esto conducirá a que los desdoblamientos aumenten, por lo que debería esperarse un desplazamiento de las bandas de menor y mayor energía hacia mayores valores de números de ondas, mientras que no se puede predecir el efecto sobre la banda de energía intermedia.

De otra parte, en complejos octaédricos de estequiometría $[\text{MA}_3\text{B}_3]$ pueden existir isómeros *cis* y *trans*, pero en ningún caso existe centro de simetría, de modo que en nuestro caso no será operante la prohibición de Laporte y debe esperarse que las bandas observadas deberán ser de mayor intensidad, más anchas y (por lo dicho antes) desplazadas hacia mayores energías que las observadas en otros complejos de Mn(III).

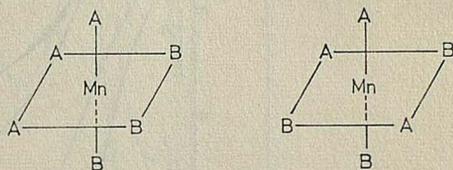


FIG. 4. — Isómeros *cis* y *trans*.

Las Figs. 5, 6 y 7 representan los espectros de reflectancia difusa de los tres complejos, entre 1200 y 400 $\text{m}\mu$, obtenidos por comparación de la luz reflejada por la muestra y por una substancia patrón que, en nuestro caso, es el carbonato de magnesio (preferible por su mayor estabilidad al óxido de magnesio, aunque su poder difusor sólo alcanza al 98 % del del óxido). Como el patrón absorbe por debajo de 400 $\text{m}\mu$ (25000 cm^{-1}) este es el límite inferior utilizable (23). Además, los valores obtenidos no son absolutos

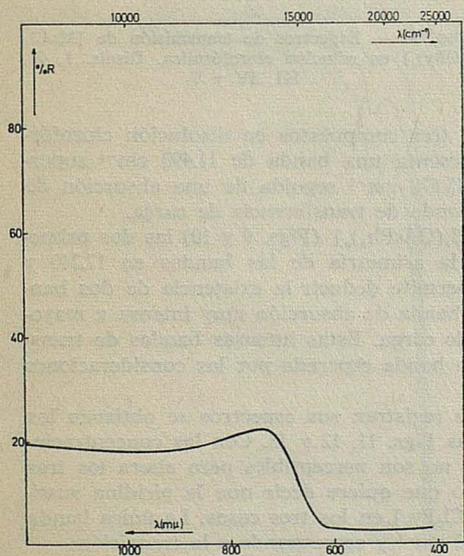


FIG. 5. — Espectro de reflectancia difusa de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPy})_3]$

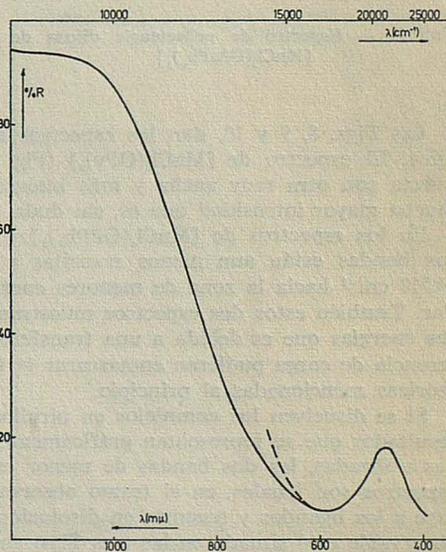


FIG. 6. — Espectro de reflectancia difusa de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$

sino comparativos, por lo que no puede estimarse la intensidad de las bandas. El espectro de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ (Fig. 5) es demasiado poco expresivo, pero los de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ y $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ (Figs. 6 y 7) muestran una ancha banda de absorción hacia 16.700 y 14.300 cm^{-1} y otra nueva banda se insinúa sin llegar a precisarse por alcanzarse antes el límite de medida ($400 \text{ m}\mu$). La banda mencionada presenta en ambos casos una marcada asimetría, con una larga cola hacia la zona de menores energías que indica la superposición de otra banda de absorción de menor energía que no puede resolverse en nuestras condiciones de trabajo.

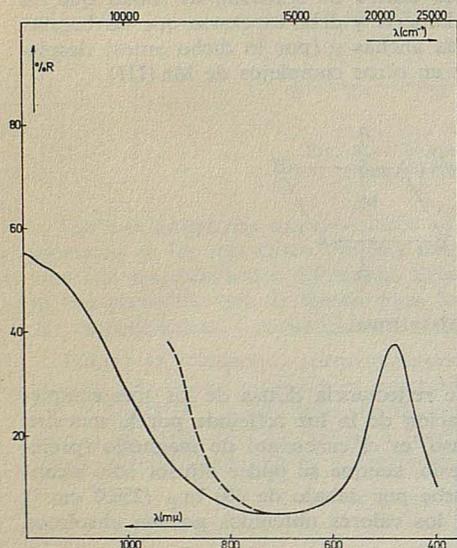


FIG. 7. — Espectro de reflectancia difusa de $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$

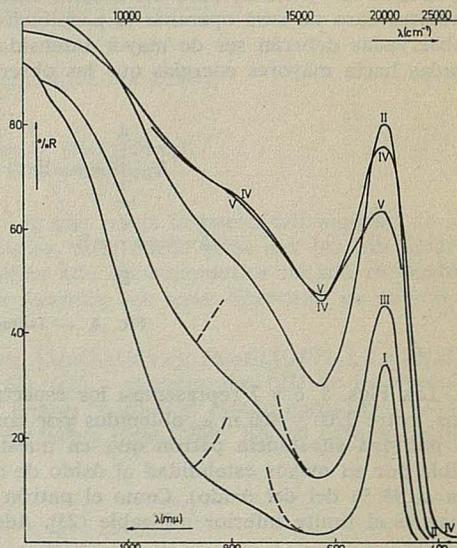
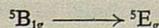


FIG. 8. — Espectros de transmisión de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ en solución clorofórmica. Disols. I, II, III, IV y V

Las Figs. 8, 9 y 10, dan los espectros de los tres compuestos en disolución clorofórmica. El espectro de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ (Fig. 8) presenta una banda de 11.490 cm^{-1} superpuesta con otra muy ancha y más intensa en 15.870 cm^{-1} seguida de una absorción de mucha mayor intensidad que es, sin duda, una banda de transferencia de carga.

En los espectros de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ y $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ (Figs. 9 y 10) las dos primeras bandas están aun menos resueltas y sólo la asimetría de las bandas en 17.240 y 14.710 cm^{-1} hacia la zona de menores energías permite deducir la existencia de dos bandas. También estos dos espectros muestran una banda de absorción muy intensa a mayores energías que es debida a una transferencia de carga. Estas intensas bandas de transferencia de carga pudieran enmascarar la tercera banda esperada por las consideraciones teóricas mencionadas al principio.

Si se disuelven los complejos en piridina y se registran sus espectros se obtienen los resultados que se representan gráficamente en las Figs. 11, 12 y 13. Con las concentraciones utilizadas, las dos bandas de menor energía no son perceptibles pero ahora los tres espectros son iguales, en el tramo observable, lo que quiere decir que la piridina sustituye a los ligandos y tenemos en disolución $[\text{MnCl}_3\text{Py}_3]$ en los tres casos. La única banda observable está situada en las tres Figs. en 23.810 cm^{-1} y corresponde a la transición:



que no aparece ahora enmascarada por ninguna transferencia de carga.

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

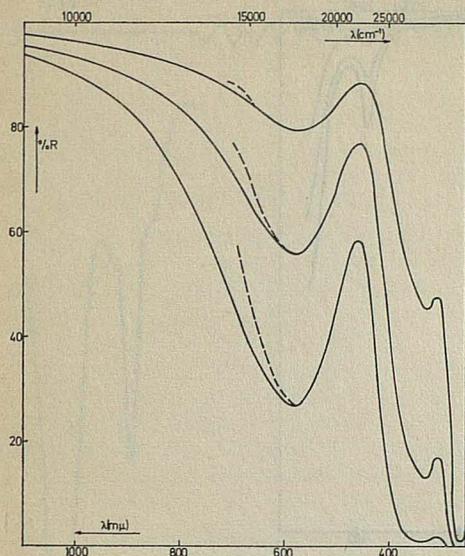


FIG. 9. — Espectros de transmisión de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ en solución clorofórmica

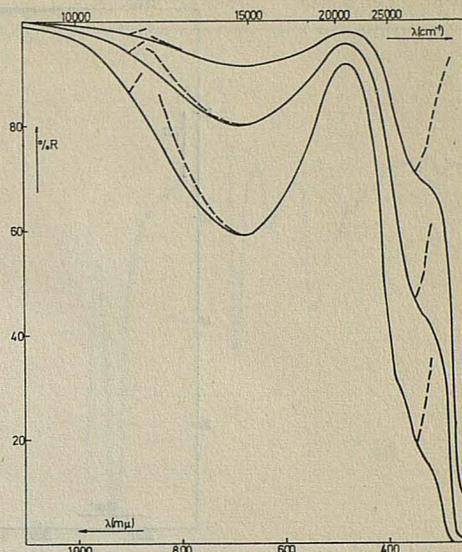


FIG. 10. — Espectros de transmisión de $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ en solución clorofórmica

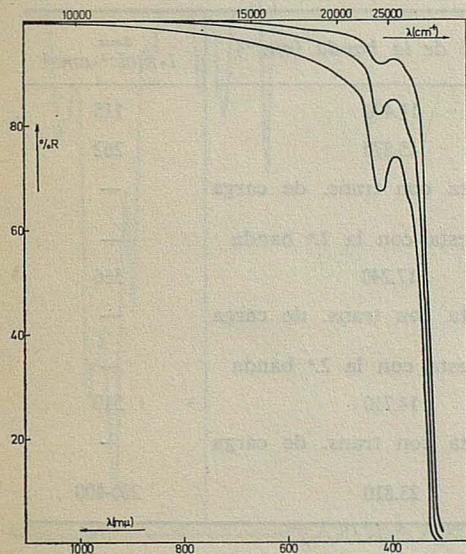


FIG. 11. — Espectros de transmisión de $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ en solución piridínica

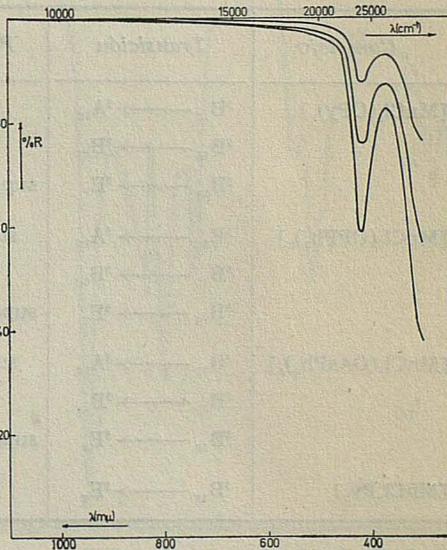
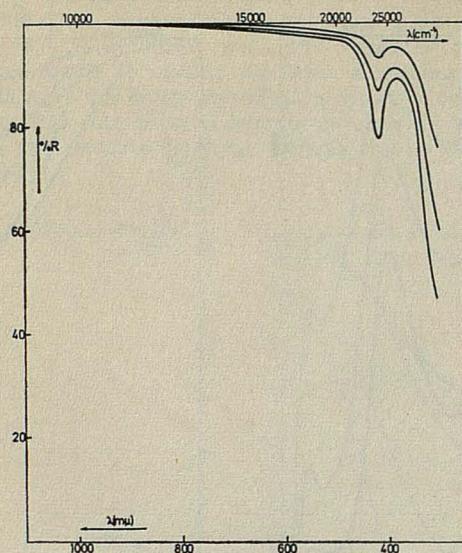


FIG. 12. — Espectros de transmisión de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ en solución piridínica


 FIG. 13. — Espectros de transmisión de $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ en solución piridínica

En resumen, las observaciones realizadas pueden resumirse como se indica en el cuadro siguiente:

TABLA XVIII. Espectros visible-ultravioleta de complejos de Mn(III)

| Complejo | Transición | Posición de la banda (cm^{-1}) | $\epsilon_{\text{max.}}$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------------|---|---|---|
| $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ | 11.490 | 115 |
| | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ | 15.870 | 262 |
| | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{E}_g$ | superpuesta con trans. de carga | — |
| $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ | superpuesta con la 2. ^a banda | — |
| | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ | 17.240 | 566 |
| | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{E}_g$ | superpuesta con trans. de carga | — |
| $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ | superpuesta con la 2. ^a banda | — |
| | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ | 14.710 | 510 |
| | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{E}_g$ | superpuesta con trans. de carga | — |
| $[\text{MnCl}_3\text{Py}_3]$ | ${}^5\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^5\text{E}_g$ | 23.810 | 200-400 |

Nos proponemos volver sobre estas cuestiones, incluyendo en el estudio los nuevos complejos de Mn(III) que estamos preparando y en cuanto dispongamos de un aparato mejor que está en trámite de adquisición en nuestro laboratorio.

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

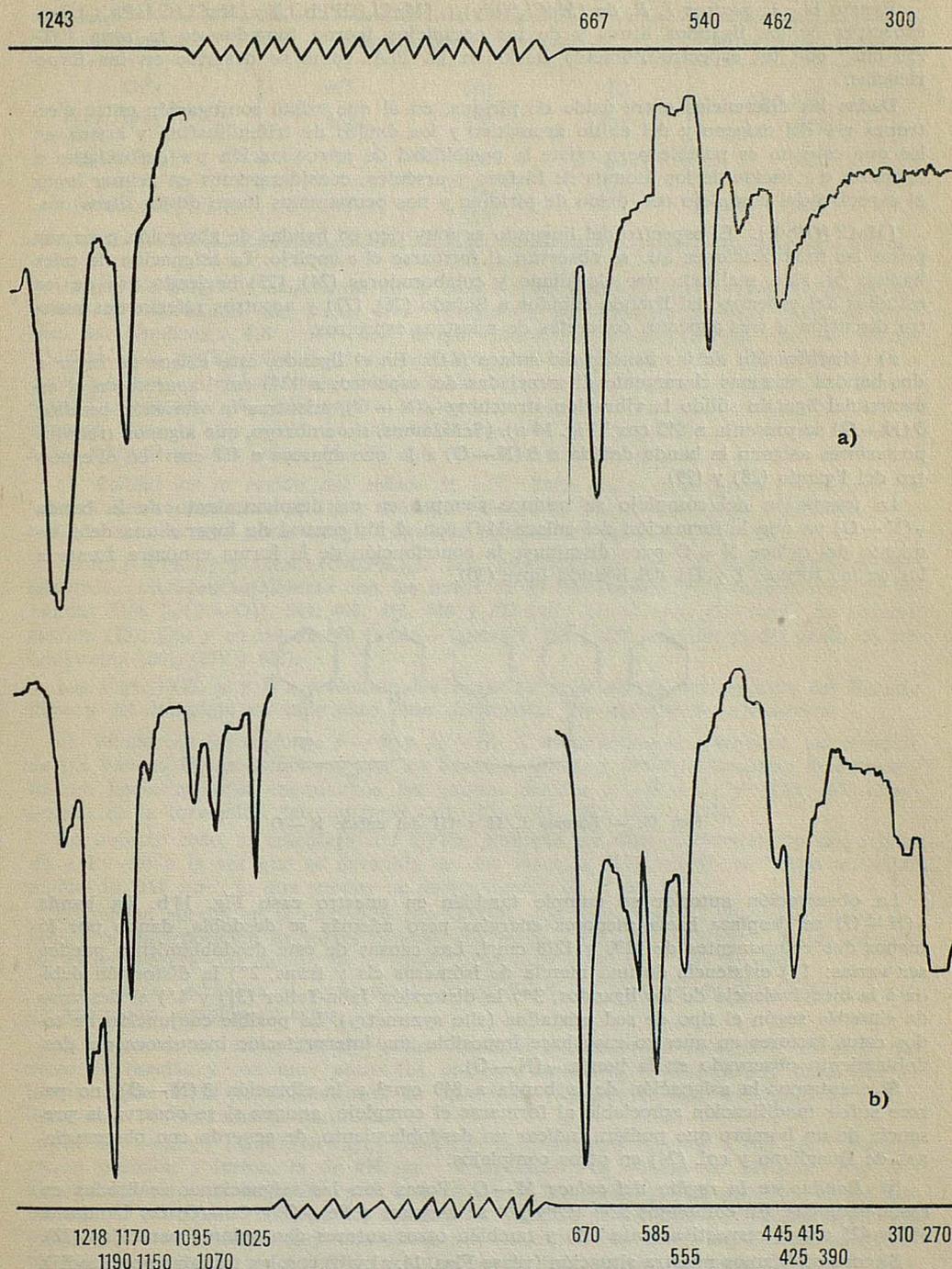


Fig. 14 a) — Espectro infrarrojo de (OPy). b) Espectro infrarrojo de $[MnCl_3(OPy)_2]$

ENSAYO 14. *Espectros I. R. de* $[MnCl_3(OPy)_3]$, $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$ y $[MnCl_3(OAsPh_3)_3]$. Los espectros de los ligandos libres y de los complejos fueron tomados en la zona 4000-250 cm^{-1} con un espectrofotómetro Beckman IR 20-A, como se describe en las Experiencias.

Dadas las diferencias entre óxido de piridna, en el que existe conjugación entre electrones $p\pi$ del oxígeno y del anillo aromático y los óxidos de trifenilfosfina y arsina en los que esto no es posible pero existe la posibilidad de retrodonación $p\pi$ del oxígeno a orbitales $d\pi$ vacíos de los átomos de fósforo y arsénico, consideraremos en primer lugar el espectro del complejo con óxido de piridina y nos ocuparemos luego de los otros dos.

$[MnCl(OPy)_3]$. El espectro del ligando es muy rico en bandas de absorción pero son pocas las modificaciones que se observan al formarse el complejo. La asignación de tales bandas ha sido realizada por Quagliano y colaboradores (24), (25) haciendo uso de los estudios del espectro del ligando debidos a Shindo (26), (27) y nosotros referiremos nuestra discusión a tres aspectos concretos de nuestros espectros.

a) *Modificación de las bandas del enlace N-O.* En el ligando, este enlace da lugar a dos bandas en zonas claramente diferenciadas del espectro: a 1243 cm^{-1} aparece en el espectro del ligando sólido la vibración stretching $\nu(N-O)$, mientras la vibración bending $\delta(N-O)$ se presenta a 840 cm^{-1} Fig. 14 a). (Señalamos, sin embargo, que algunos trabajos posteriores asignan la banda debida a $\delta(N-O)$ a la que aparece a 462 cm^{-1} en el espectro del ligando (28) y (29).

La formación del complejo se traduce siempre en un desplazamiento de la banda $\nu(N-O)$ ya que la formación del enlace M-O con el ión central da lugar a una debilitamiento del enlace $N=O$ pues disminuye la contribución de la forma canónica frente a las de las formas I y III del ligando libre (30).

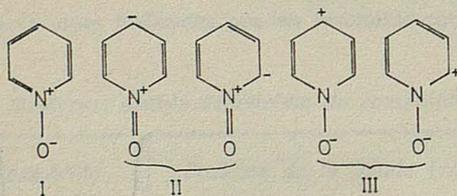


FIG. 15. — Formas I, II y III del enlace N—O

La observación anterior se cumple también en nuestro caso Fig. 14 b). La banda $\nu(N-O)$ se desplaza hacia menores energías pero además se desdobra, dando por lo menos dos componentes de 1190 y 1218 cm^{-1} . Las causas de este desdoblamiento pueden ser varias: 1° existencia de una mezcla de isómeros cis y trans, 2° la distorsión debida a la inequivalencia de los ligandos, 3° la distorsión Jahn-Teller (31) y 4° el descenso de simetría según el tipo de red cristalina (site symmetry). La posible conjunción de todos estos factores en nuestro caso hace imposible una interpretación inequívoca del desdoblamiento observado en la banda $\nu(N-O)$.

Si aceptamos la asignación de la banda a 840 cm^{-1} a la vibración $\delta(N-O)$, no parece sufrir modificación apreciable al formarse el complejo, aunque si se observa la presencia de un hombro que pudiera indicar un desdoblamiento, de acuerdo con observaciones de Quagliano y col. (24) en otros complejos.

b) *Bandas en la región del enlace M—O.* Pocas son las asignaciones realizadas en casos análogos. En complejos $M^{III}(OPy)_3$ se asignan a $Fe-O$ y $Cr-O$, las bandas a 382 y 425 cm^{-1} , respectivamente (31) y también otros autores dan valores parecidos (32).

Si conclacionamos nuestra situación (véase Figs. 14, a) y b) con las tratadas por Reedijk podemos establecer la siguiente TABLA.

TABLA XIX. Comparación de bandas en el rango 700-400 cm^{-1}

| Compuesto | Bandas observadas, cm^{-1} | | | Asignación $\nu(M-O)$ |
|----------------------------------|-------------------------------------|--------------|-----|-----------------------|
| OPy | 667 | 540 | 462 | — |
| $[\text{Fe}(\text{OPy})_6]^{+3}$ | 667 | 570 | 452 | 382 |
| $[\text{Cr}(\text{OPy})_6]^{3+}$ | 670 | 580 | 455 | 425 |
| $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ | 670 | { 555 585 | 445 | 425 |

de la que se deriva la asignación de la banda a 425 cm^{-1} a la vibración stretching del enlace $M-O$, banda que puede estar compuesta por más de un pico, pues se aprecian dos hombros a 415 y 390 cm^{-1} , lo que estaría en correspondencia con las razones aducidas más arriba para el desdoblamiento de la banda $\nu(N-O)$. Un cálculo de las bandas activas en el infrarrojo debidas a la vibración de tensión del enlace $M-O$ conduce a dos bandas ($A_1 + E$) para el isómero cis (simetría C_{2v}) y tres ($2A_1 + B_1$) para el isómero trans lo que revela la complejidad posible. Por lo demás, lo mismo se aplica a las vibraciones del enlace $M-Cl$ que tratamos a continuación.

c) *Bandas en la región del enlace $M-Cl$.* Para estas observaciones tenemos las bandas que se presentan a 310 y 270 cm^{-1} , es decir, dentro del rango expresado, a la vez que son de muy poca energía para que puedan ser debidas a $M-O$.

$[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ y $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$. Los espectros de los ligandos, tomados por nosotros, coinciden totalmente con los datos de la bibliografía. Nos ocuparemos de las bandas 1188 [$\nu(P-O)$], 543, 498, 453, 448 y 397 cm^{-1} en el caso del óxido de trifenilfosfina (25), (26) y en las de 880 [$\nu(As-O)$], 479, 353 y 270 cm^{-1} en el del óxido de trifenilarsina (26), (27) y (28).

Las Figs. 16-17, a y b representan las zonas de más interés del espectro del ligando libre y del complejo en cada caso. Son pertinentes los siguientes comentarios:

a) *Bandas en las regiones $P-O$ y $As-O$.* A estas zonas se restringen los estudios de las bandas IR en complejos con los ligandos OPPh_3 y OAsPh_3 , tomando el desplazamiento hacia menores energías de las bandas debidas a $\nu(P-O)$ y $\nu(As-O)$ como prueba de la formación del complejo (36), (37), (38), (39), (33) y (34).

En nuestro caso, el complejo con OPPh_3 presenta un claro decrecimiento de la banda $\nu(P-O)$ a la vez que se desdobra en dos picos, a 1155 y 1167 cm^{-1} , con un valor medio de 1161 cm^{-1} , lo que supone un decrecimiento de 27 cm^{-1} .

Lo mismo sucede en el complejo con OAsPh_3 que presenta una absorción ancha, debida a la superposición de varias bandas, con picos a 835, 860 y 870 cm^{-1} , todos los cuales se encuentran por debajo de la banda $\nu(As-O)$ a 880 cm^{-1} del ligando.

Las razones aducidas al comentar la complejidad del espectro en $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ son de aplicación también en estos casos.

b) *Regiones de 600 a 250 cm^{-1} .* Los ligandos presentan en esta zona un gran número de bandas y son muy pocos los estudios anteriores (especialmente para OPPh_3) lo cual hace difícil las asignaciones en esta zona (40), por lo que las siguientes consideraciones son meramente tentativas.

En el complejo $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ mientras la banda del ligando a 543 cm^{-1} mantiene su posición y forma, la de 498 cm^{-1} desaparece. Por debajo de 500 cm^{-1} hay dos absorciones claras a 450 y 425 cm^{-1} , la primera de las cuales podría proceder de las dos bandas 453 y 448 cm^{-1} del ligando, mientras la segunda se debería a vibración stretching $\nu(M-O)$. Sin embargo, hay una absorción intensa a 368 cm^{-1} , cuyo origen es incierto, pero su ausencia en el ligando y su posición hace pensar que procede de vibración

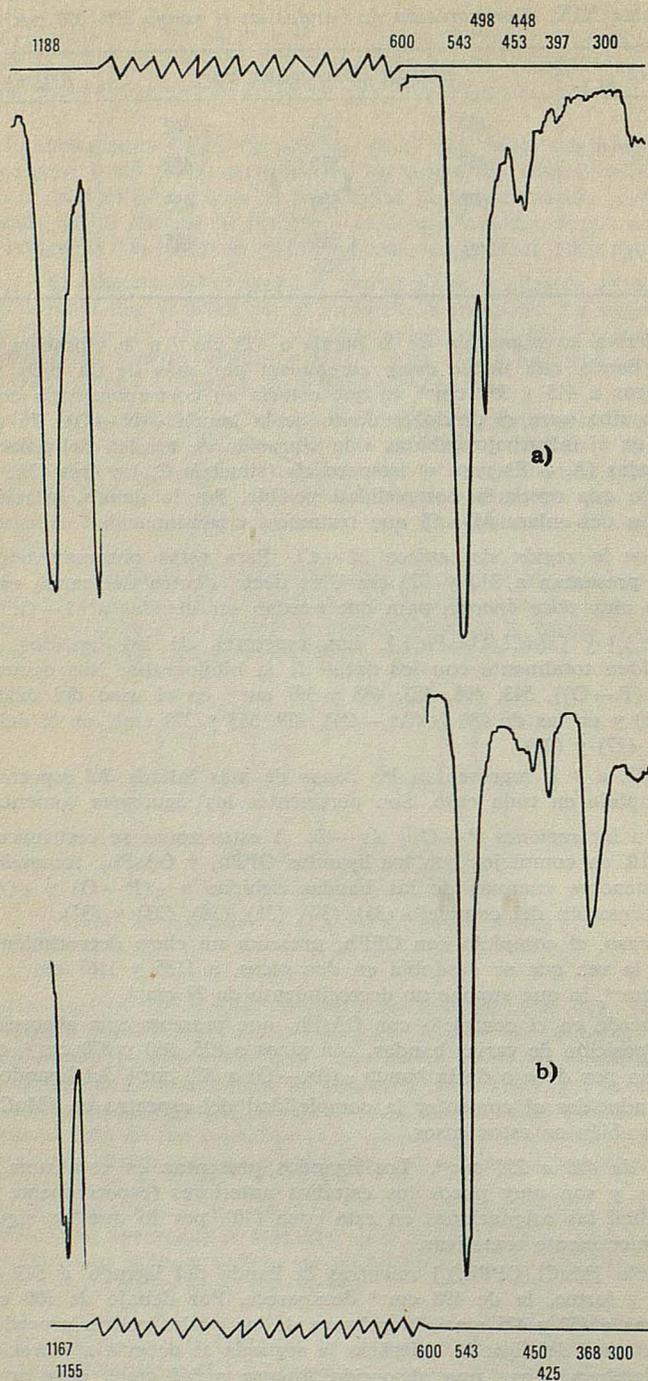


FIG. 16 a) — Espectro infrarrojo de $(OPPh_3)$. b) Espectro infrarrojo de $[MnCl_3(OPPh_3)_3]$

COMPLEJOS ESTABLES DE CLORURO DE MANGANESO (III)

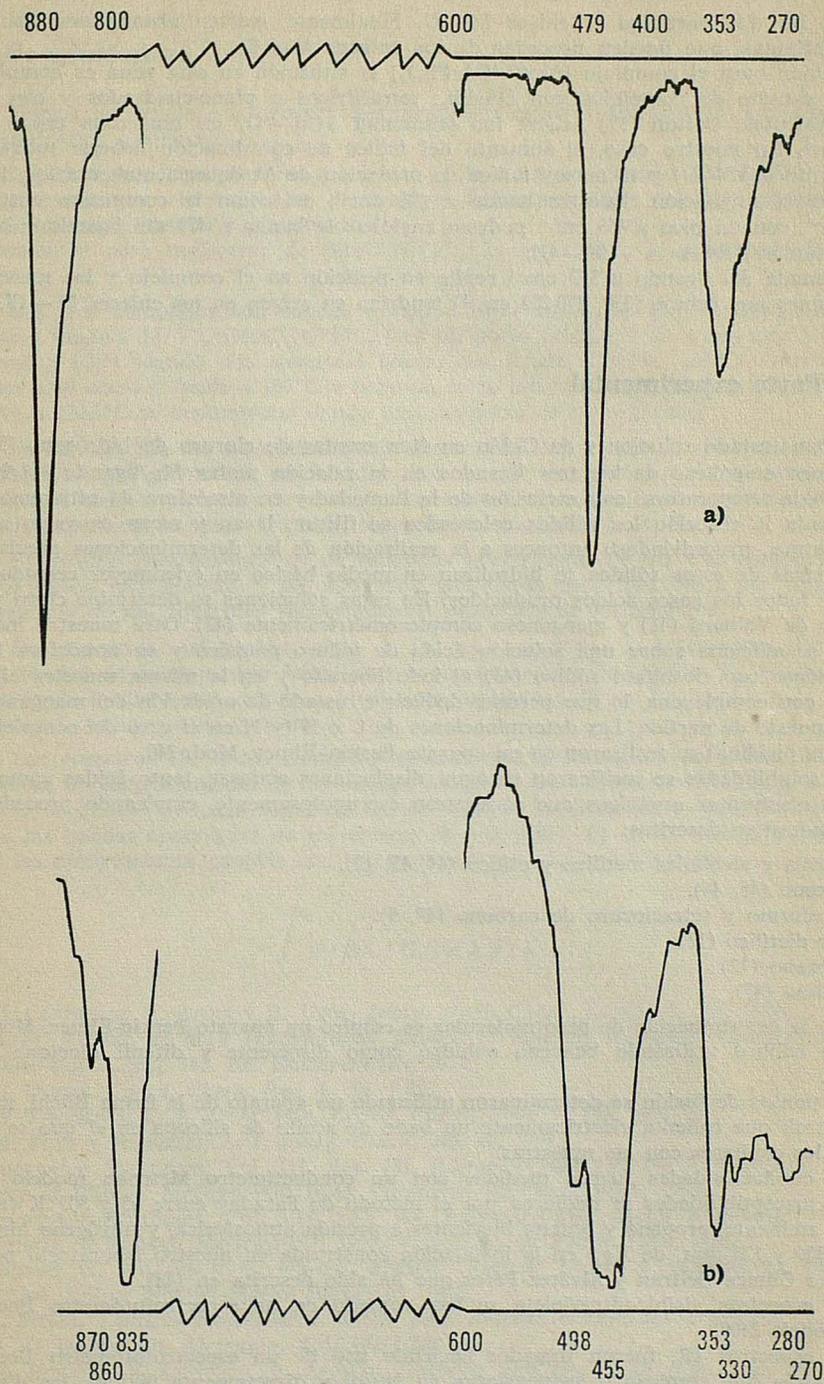


FIG. 17 a) — Espectro infrarrojo de (OAsPh_2) . b) Espectro infrarrojo de $[\text{MnCl}_2(\text{OAsPh}_2)_2]$

nes en las que participa el enlace M—O. Finalmente, existen absorciones, anchas y poco definidas, que pueden proceder de los enlaces M—Cl.

También para el complejo $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_2]$ la situación en esta zona es complicada. En un estudio de complejos con OAsPh_3 , tetraédricos o plano-cuadrados y con cationes divalentes, Cotton (39) asigna los stretching $\nu(\text{M—O})$ en una zona entre 370 y 440 cm^{-1} . En nuestro caso, el aumento del índice de coordinación debería rebajar los valores de $\nu(\text{M—O})$ y el mayor índice de oxidación de M debería aumentarlos, lo que dificulta la asignación. Nuestra banda a 498 cm^{-1} , así como la compuesta entre 450-470 cm^{-1} , con un pico a 455 cm^{-1} podrían englobar la banda a 479 del ligando y la banda o bandas debidas a $\nu(\text{M—O})$.

La banda del ligando a 353 cm^{-1} repite su posición en el complejo y las nuevas observaciones por debajo (330, 270-280 cm^{-1}) tendrían su origen en los enlaces M—Cl.

III. Parte experimental

Se han tratado soluciones de Cl_2Mn en éter exentas de cloruro de hidrógeno (5) con soluciones etanólicas de los tres ligandos en la relación molar Mn/ligando = 1/3 todo ello a baja temperatura, con exclusión de la humedad y en atmósfera de nitrógeno seco. Terminada la reacción los sólidos coloreados se filtran, lavan y secan en vacío a baja temperatura, procediéndose entonces a la realización de las determinaciones precisas.

Muestras de estos sólidos se hidrolizan en medio básico en erlenmeyer cerrado para recoger todos los gases ácidos producidos. En estas soluciones se determina cloro por el método de Volhard (41) y manganeso complexométricamente (42). Otra muestra independiente se adiciona sobre una solución ácida de yoduro potásico y en atmósfera inerte, valorándose con tiosulfato sódico (43) el yodo liberado y en la misma muestra el manganeso con complexona, lo que permite deducir el estado de oxidación del manganeso en el compuesto de partida. Las determinaciones de C e H (y N en el caso del complejo con óxido de piridina) se realizaron en un aparato Perkin-Elmer, Mod. 240.

Las solubilidades se verificaron en agua, disoluciones acuosas, tanto ácidas como alcalinas y disolventes orgánicos que se secaron escrupulosamente, empleando procedimientos standard ya descritos:

Acetona y alcoholes metílico y etílico (44, 45, 12).

Benceno (46, 44).

Cloroformo y tetracloruro de carbono (44, 9).

Eter dietílico (12).

n-Hexano (12).

Piridina (47).

Para la determinación de peso molecular se empleó un aparato Perkin-Elmer, Mod. 115, que se calibró utilizando benceno anhidro como disolvente y difenil dicetona como patrón.

Los puntos de fusión se determinaron utilizando un aparato de la firma Büchi, modelo Dr. Tottoli que calienta eléctricamente un baño de aceite de silicona en el que se introducen los capilares con las muestras.

Las conductividades fueron medidas con un conductímetro Metrohn modelo E-182.

Las susceptibilidades se midieron por el método de Faraday entre 65 y 305°K (temperatura ambiente, propano y butano hirvientes a presión atmosférica, y nitrógeno hirviendo a 760, 300 y 120 mm. de Hg.) en la instalación construida en nuestro laboratorio por los doctores Gómez Beltrán y Álvarez Pérez que ha sido descrita en (48).

Los espectros visible-ultravioleta se han tomado en un espectrofotómetro Beckman DU, modelo 2400.

Los espectros IR, fueron tomados haciendo uso de un espectrofotómetro Beckman IR, modelo 20A, empleando suspensiones en Nujol y directamente (49) de los distintos productos; en caso necesario la preparación de muestras se efectuó en caja seca (50).

IV. Conclusiones

1) Hemos preparado por primera vez complejos estables de Mn (III) con óxidos de piridina, fosfina y arsina.

2) Los complejos preparados responden a la fórmula general $[\text{MnCl}_3(\text{OL})_3]$ y se comportan como no electrolitos en disolventes orgánicos con los que no reaccionan químicamente, como acetona y nitrometano.

También el peso molecular de $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ corresponde al monómero no disociado.

3) Los tres complejos son sólidos a temperatura ambiente: $[\text{MnCl}_3(\text{OPy})_3]$ es rojo-granate y funde a $137,5^\circ\text{C}$; $[\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ es un polvo cristalino de color azul y se descompone a 142°C dando una sustancia blanca que funde a 243°C . $[\text{MnCl}_3(\text{OAsPh}_3)_3]$ es de color azul acero y funde a 169°C y tiene un corto intervalo de existencia como líquido, pues ya a $170,5^\circ\text{C}$ se descompone dando una sustancia de color blanco.

4) Se han medido las susceptibilidades magnéticas de los tres complejos, en el intervalo $65\text{-}305^\circ\text{K}$, por el método de Faraday. Los tres se comportan como paramagnéticos normales en todo el intervalo de medida. Los momentos magnéticos son de alrededor de 5,4 M.B., superiores al valor 4,90 M.B. esperado teóricamente para Mn(III).

5) El estudio roetgenográfico de muestras pulverizadas de los tres compuestos revela su buena cristalinidad y las marcadas diferencias existentes entre los tres, como consecuencia de los diferentes requerimientos espaciales de los ligandos.

6) Los espectros visible-ultravioleta de los tres complejos se interpretan dentro del marco teórico de la distorsión Jahn-Teller sobre un estado electrónico 5E_g . Se discute la influencia de la distorsión debida a la distinta naturaleza de los ligandos y a la posible existencia de isómeros cis y trans.

7) Los espectros IR de los complejos revelan que la formación del enlace M—O se traduce en un desplazamiento de las bandas debidas a las vibraciones stretching $\nu(\text{N—O})$, $\nu(\text{P—O})$ y $\nu(\text{As—O})$ hacia zonas de menor energía. Se discuten las posibles asignaciones de las bandas observadas de los enlaces M—O y M—Cl en los complejos, contrastando las observaciones propias con los escasos datos de la bibliografía.

BIBLIOGRAFIA

1. E. CONTRERAS, V. RIERA y R. USÓN, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 8, 287, 1972.
2. S. M. NELSON, en *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series One*, Vol. 5, pág. 183. Ed. Butterworths, 1972.
3. G. DAVIES, *Coord. Chem. Rev.* 4, 199, 1969.
4. W. LEVASON y C. A. McAULIFFE, *Coord. Chem. Revs.* 7, 353, 1972.
5. H. FUNK y H. KREIS, *Zeit. anorg. Chem.* 349, 45, 1967.
6. *Inorganic Syntheses*, Vol. III, pág. 131, Editor-in-Chief Ludwig F. Audrieth, University of Illinois. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1950.
7. *Inorganic Syntheses*, Vol. VII, pág. 194, Editor-in-Chief, Jacob Kleinberg, The University of Kansas, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1963.
8. HOBART H. WILLARD y N. HOWELL FURMAN, *Análisis Químico Cuantitativo*, pág. 262, 2.ª ed. Editor Manuel Marín. Barcelona, 1948.
9. E. MERCK, *Tamices moleculares Merck para desecar disolventes orgánicos*, E. Merck A. G. Darmstadt, Alemania. V/4/1492/3/868.
10. F. BURRIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS, *Química Analítica Cualitativa*, pág. 462, 5.ª ed. Editorial Paraninfo, Madrid, 1965.

11. E. A. KELSO y N. A. FELSING, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 3132, 1940, tomada de R. Usón y P. Royo, Tesis Doctoral de P. Royo, pág. (45), *Rev. Acad. Ciencias*, Zaragoza, T. XXII, 53, 1967.
12. E. MERCK, *Tablas Auxiliares para el laboratorio químico*, pág. 9, E. MERCK, A. G. DARMSTADT, V/21/493/13/368.
13. A. H. NORBURY y A. I. P. SINHA, *J. Chem. Soc. A*, 1598, 1968.
14. P. WALDEN, *Elektrochemie nichwässerige Lösungen*, Ed. Barth, 1924, pág. 98.
15. W. J. GEARY, *Coord. Chem. Revs.* 7, 82, 1971.
16. B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Fields*, págs. 248-92, Interscience Publ., New York, 1964.
17. B. N. FIGGIS y J. LEWIS, *Progr. Inorg. Chem.* 6, 148, 1964.
18. J. I. BULLOCK, M. M. PATEL y J. E. SALMON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 418, 1969.
19. H. A. GOODWIN y R. N. SYLVA, *Austr. J. Chem.* 20, 631, 1967.
20. T. S. DAVIS, J. P. FACKLER y M. J. WEEKS, *Inorg. Chem.* 7, 1994, 1968.
21. W. LEVASON y C. A. McAULIFFE, *Coord. Chem. Revs.* 7, 377, 1972.
22. A. D. LIEHR, *Progr. Inorg. Chem.*, 3, 281, 1962.
23. J. DALMAS, *Revue d'Optique*, T. 45, n.º 5, 221, 1966.
24. S. KIDA, J. V. QUAGLIANO, J. A. WALMSLEY y S. Y. TYREE, *Spectrochim. Acta*, 19, 189, 1963.
25. Y. KAKIUTI, S. KIDA y J. V. QUAGLIANO, *Spectrochim. Acta*, 19, 201, 1963.
26. H. SHINDO, *Chem. and Pharm. Bull. (Japan)*, 4, 460, 1956.
27. Op. cit. (26), 6, 117, 1958.
28. Y. KAWASAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2463, 1967.
29. N. M. KARAYANNIS, C. M. PALEOS, L. L. PYTLEWSKI y M. M. LABES, *Inorg. Chem.* 8, 2559, 1969.
30. R. G. GARVEY, J. N. NELSON, R. O. RAGSDALE, *Coord. Chem. Rev.* 3, 375, 1968.
31. J. REEDIJK, *Rec. Trav. Chim.* 88, 503, 1969.
32. R. WHYMAN, W. E. HATFIELD y J. S. PASCHAL, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 113, 1967.
33. S. MILICER y D. HADZI, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, 745, 1971.
34. G. B. DEACON y J. H. S. GREEN, *Spectrochim. Acta*, 25, 355, 1969.
35. J. BERNSKIN, M. HALMANN, S. PINCHAS y D. SAMUEL, *J. Chem. Soc.* 821, 1964.
36. F. A. COTTON, R. D. BARNES y E. BANNISTER, *J. Chem. Soc.*, 2199, 1960.
37. B. E. BRIDGLAND y W. R. MCGREGOR, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1279, 1970.
38. D. M. L. GOODGAME, M. GOODGAME y P. J. HAYWARD, *J. Chem. Soc. (A)*, 1352, 1970.
39. G. A. RODLEY, D. M. L. GOODGAME y F. A. COTTON, *J. Chem. Soc.*, 1499, 1965.
40. D. M. ADAMS, *Metal-Ligand and related vibrations*, pág. 246. Ed. Edward Arnold. London, 1967.
41. F. BERMEJO, *Tratado de Química Analítica*, pág. 832, 2ª ed., Seminario Conciliar, Santiago de Compostela, 1963.
42. G. SCHWARZENBACH, *Las complexonas en el análisis químico*, pág. 57. Ed. Atlas, Madrid, 1959.
43. Loc. cit (8), pág. 292.
44. Loc. cit. (12), pág. 8.
45. Loc. cit. (12) pág. 10.
46. CH. A. KRAUS y R. A. VINGEE, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 511, 1934.
47. WILLIAM, L. JOLLY, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, pág. 120. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1970.
48. F. GÓMEZ BELTRÁN y S. ALVÁREZ, *Balanza para la medida de susceptibilidades magnéticas*, págs. (1), *Rev. Acad. Ciencias*, Zaragoza, T. XXII, 151, 1967.
49. J. MORCILLO y R. MADROÑERO, *Aplicaciones prácticas de la espectroscopia infrarroja*, pág. 15, Ed. Talleres Gráficos del C. S. I. C. Madrid, 1962.
50. Loc. cit. (47), pág. 137.

A NEW WAY FOR THE SYNTHESIS OF GOLD (I) COMPLEXES

BY

R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA and J. GARCÍA

Department of Inorganic Chemistry. University of Zaragoza (Spain)

Abstract

Perchlorato triphenyl-phosphine gold(I) is obtained when AgClO_4 is added to benzene solutions of $[\text{ClAuPPh}_3]$. The complexes $[\text{X AuPPh}_3]$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$) and $\text{X}[\text{AuPPh}_3]_2$ ($\text{X} = \text{SO}_4$) can be easily prepared by reactions in which the perchlorato group is substituted by other anionic ligands.

The addition of neutral ligands to a benzene solution of the perchlorato complex leads to the preparation of cationic complexes of the $[\text{L AuPPh}_3]\text{ClO}_4$ type ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{OPPh}_3, \text{OAsPh}_3$).

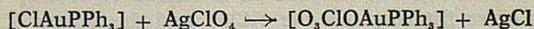
Introduction

In the course of the last years the study of gold(I) complexes with triphenyl-phosphine has recovered a special interest¹⁻⁶, in spite of the fact that the preparation of some of the described derivatives offers some difficulty; i. e. ciano-triphenyl-phosphine gold(I)^{4,5} and sulphociano triphenyl-phosphine gold(I)^{5,6}.

Recently⁷, by making use of the very poor coordination capacity of the perchlorato ligand — OCIO_3 , we were able to prepare numerous gold(III) complexes. The perchlorato ligand can easily be substituted not only by other anions but also by neutral ligands and this allows the preparation of both neutral complexes and cationic complexes. It could be expected that this facile substitution is also valid for other complexes, since it is due to the characteristics of the perchlorato ligand. This happens in effect. In this paper we explain the results obtained in the preparation of gold(I) complexes.

Discussion

Perchlorato triphenyl-phosphine gold(I) has been prepared by means of the reaction of anhydrous silver perchlorate with benzene solutions of the chlorine complex¹.

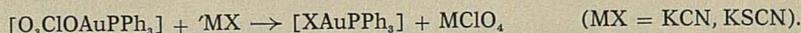


After filtering out the AgCl the benzene solution can be evaporated in vacuo, but the solid obtained decomposes readily. It is therefore better to use the solution of the perchlorato complex directly without delay, after filtering out the AgCl .

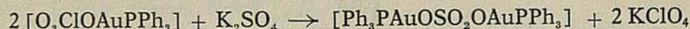
a) Neutral complexes

The substitution of the perchlorato ligand by X already takes place when a benzene solution of perchlorato triphenyl-phosphine gold(I) is stirred with an inorganic salt MX

during less than four hours, at room temperature, notwithstanding the poor solubility of the salts.



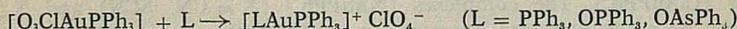
If a salt with a bidentate ligand, like K_2SO_4 , is used the corresponding binuclear sulfato complex can be obtained.



All this complexes had already been prepared by other methods. We have established the identity of our complexes with those described in literature^{4,5,6} by means of melting points, IR spectra and other characteristics.

b) Cationic Complexes

The addition of neutral ligands soluble in benzene to a benzene solution of perchlorato triphenyl-phosphine gold(I) leads to the immediate substitution of the perchlorato ligand and to the precipitation of the cationic complexes.



The complex obtained with $\text{L} = \text{PPh}_3$ had already been prepared previously and its characteristics are the same as those described in literature², whereas the other two complexes ($\text{L} = \text{OPPh}_3, \text{OAsPh}_3$) have been obtained for the first time.

The cationic complexes are soluble in nitromethane. The solutions ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) show conductivities of 96 ($\text{L} = \text{OPPh}_3$) and 72 ($\text{L} = \text{OAsPh}_3$) $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

The IR spectra shows absorption bands at 1085 (vs, br) and 615 (m) cm^{-1} , which are characteristic for the ClO_4^- group (Td)⁸, together with the absorption bands due to the different ligands.

Experimental

The conductivities were measured in a 5.10^{-4} M innitromethane solution with a Metrohm A. G. conductimeter. The IR spectra were taken with a Beckman IR 20 A spectrophotometer (over the range $4000\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$) using nujol mulls between polyethylene sheets. The C, H and N analyses were carried out with a Perkin Elmer 240 microanalyzer.

I. — $[\text{O}_3\text{ClO}(\text{AuPPh}_3)] \cdot 0.40 \text{ g}$ (2 mmol) of AgClO_4 are added to a solution of 0,98 g (2 mmol) of $\text{Cl}(\text{AuPPh}_3)$ in 50 mls of benzene. The AgCl is filtered out and the solution is concentrated in vacuo to 10 ml. After adding hexane complex (I) precipitates as a white solid, which shows traces of decomposition even before it is filtered out.

II. — $[\text{CNAuPPh}_3] \cdot 0.25 \text{ g}$ (4 mmol) of KCN are added to a benzene solution which contains 2 mmol of complex (I). The suspension is stirred vigorously during three hours at room temperature. After filtering out the KClO_4 and the excess of KCN the solution is evaporated to dryness. The substance is recrystallized from chloroform-ethyl alcohol and complex (II) is obtained in form of colourless needles. Found: C, 46,82; H, 3,13; N, 2,48; Au 40,37; (Theoretical: C, 47,00; H, 3,11; N, 2,88; Au, 40,62) m.p. 203°C .

III. — $[\text{SCNAuPPh}_3]$. A suspension of 0,38 g (4 mmol) of KSCN and 2 mmol of complex (I) in benzene solution is stirred at room temperature. The KClO_4 and the excess of KSCN is filtered out and the process is continued as in (II). Complex (III) is obtained in form of colourless crystals. Found: C, 43,11; H, 3,44; N, 2,51; Au, 38,06. (Theoretical: C, 44,10; H, 2,98; N, 2,70; Au 38,10). m.p. 173°C .

A NEW WAY FOR THE SYNTHESIS OF GOLD (I) COMPLEXES

IV. — $[\text{Ph}_3\text{PAuOSO}_2\text{OAuPPh}_3]$. 0.34 g (2 mmol) of K_2SO_4 are stirred with a benzene solution of 2 mmol of complex (I) during four hours at room temperature. The process is continued as in (II) and (III); a fraction of colourless crystals of complex (IV) is obtained. Found: C, 42.49; H, 3.42; Au, 38.40. (Theoretical: C, 42.61; H, 2.98; Au, 38.85). m.p. 172°C.

V. — $[\text{Ph}_3\text{PAuPPh}_3]\text{ClO}_4$. The addition of 0.52 g (2 mmol) of triphenylphosphine to a benzene solution of 2 mmol of complex (I) gives rise to a white microcrystalline precipitate, complex (V). Found: C, 52.85; H, 3.98; Au, 24.12 (Theoretical: C, 52.66; H, 3.68; Au, 23.99). m.p. 203°C.

VI. — $[\text{Ph}_3\text{POAuPPh}_3]\text{ClO}_4$. When a stoichiometric quantity of triphenylphosphine oxide is added to a benzene solution of complex (I) a white microcrystalline precipitate of complex (VI) is obtained. The yield of (VI) can be improved by evaporating the solvent. Found: C, 52.11; H, 4.33; Au, 23.12. (Theoretical: C, 51.65; H, 3.61; Au, 23.53). Λ_M : 69 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. (nitromethane). m.p. 176°C.

VII. — $[\text{Ph}_3\text{AsOAuPPh}_3]\text{ClO}_4$. Complex (VII) is obtained by addition of a stoichiometric quantity of triphenylarsine oxide to a benzene solution of complex (I). The yield can be improved by evaporating the solvent. Found: C, 48.20; H, 3.88; Au, 22.45. (Theoretical: C, 49.08; H, 3.43; Au, 22.36) Λ_M : 72 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. m.p. 145°C.

REFERENCES

1. LEVI MALVANO. — *Atti. Acad. naz Lincei* 17, 857 (1908).
2. L. MALATESTA, L. NALDINI, G. SIMONETTA, F. CARIATI. — *Coord. Chem. Rev.* 1, 255, (1966).
3. J. M. MEYER, A. L. ALLRED. — *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 1328, (1968).
4. D. J. NICHOLS, A. S., CHARLESTON. — *J. Chem. Soc. (A)* 2581, (1969).
5. F. CARIATI, D. GALIZZIOLI, L. NALDINI. — *Chim. Ind.* 58, 995 (1970).
6. C. KOWALA, J. M. SWAN. — *Aust. J. Chem.* 19, 547 (1966).
7. R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA. — *Syn. Inorg. Metalorganic. Chem.* 3 (1973).
8. B. J. HATHAWAY, A. E. UNDERHILL. — *J. Chem. Soc.* 3091 (1961). — A. R. DAVIS, C. J. MURPHY, R. A. PLANE. — *Inorg. Chem.* 9, 423 (1970).

PREPARACION Y ESTUDIO DE PENTAFLUOROFENIL DERIVADOS DE ORO (III)*

P O R

A. LAGUNA, P. ROYO y R. USÓN

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

Abstract

In the present paper we explain the preparation of new pentafluorophenyl derivatives of gold (III) of the general formula $\text{X Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ ($\text{X} = \text{SCN}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{CF}_3\text{COO}$). The compounds were prepared by substitution reactions of the chlorine complex with different inorganic salts.

Finally, the treatment of an acetone solution of $\text{CH}_3\text{COO Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ with perchloric acid and subsequent addition of neutral ligands leads to the preparation of cationic complexes: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})] \text{ClO}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{H}_2\text{O}$).

The chemical behaviour of some pentafluorophenyl complexes has been studied in reactions with HCl and Cl_2 .

Structural information is obtained by measurements of conductivities, molecular weights, magnetic susceptibilities and infrared spectroscopy.

Introducción

En trabajos anteriores (1-4) hemos descrito distintos procedimientos que llevan a la preparación de complejos de oro que contienen pentafluorofenilo $-\text{C}_6\text{F}_5$ que son más estables que otros alquil o aril complejos de oro (5).

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en la preparación de complejos de Au(III) partiendo de materiales que ya contienen radicales pentafluorofenilo y en los que se procede a sustituir ligandos aniónicos por otros aportados por distintas sales inorgánicas.

Las reacciones de sustitución estudiadas son de dos tipos: a) partiendo de $\text{Cl Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ (1) y mediante reacciones de doble descomposición con sales potásicas o de plata, y b) partiendo de $\text{CH}_3\text{COO Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ (3) y en presencia de ácido perclórico y de un ligando neutro, lo que da lugar a la preparación de complejos catiónicos.

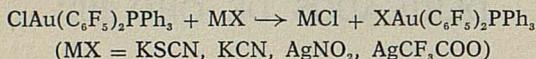
Además del trabajo preparativo hemos hecho estudios espectrales y hemos medido las conductividades en acetona y nitrometano de los complejos preparados y estudiado sus reacciones con cloro y cloruro de hidrógeno, como se describe a continuación.

* Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral del Dr. A. Laguna que se leyó el 5 de abril de 1973, en la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

1. Discusión de los resultados

A) Reacciones con $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

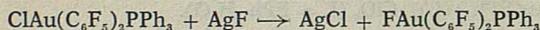
Si se hacen reaccionar disoluciones en acetona de KSCN , KCN o AgNO_2 o disoluciones bencénicas de AgCF_3COO con disoluciones del cloro-complejo en el mismo disolvente, en cada caso, después de unas horas con agitación constante a temperatura ambiente se realizan cuantitativamente los procesos:



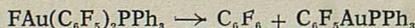
con precipitación del cloruro metálico y obtención de disoluciones del complejo de $\text{Au}(\text{III})$, de las que por evaporación a sequedad, extracción del residuo sólido con éter etílico (para separar de la sal MX , empleada siempre en exceso), adición de hexano y concentración por evaporación se llega a separar el correspondiente complejo de $\text{Au}(\text{III})$.

Mientras los ciano y trifluoroacetato complejos pueden recristalizarse de alcohol etílico, pues no son afectados por este disolvente, su empleo no es adecuado en la purificación de los sulfociano y nitrito complejos pues da lugar a su reducción y formación de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). En estos casos es conveniente recristalizar de una mezcla de éter etílico-hexano.

Cuando se trata una disolución acetónica del cloro-complejo con AgF se obtiene un precipitado de cloruro de plata y una disolución que, de acuerdo con la ecuación general, debería contener el fluoro-complejo.

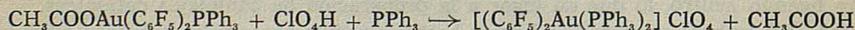


Sin embargo, si se evapora la disolución incolora y se extrae el sólido con éter-hexano, por evaporación del extracto se separa finalmente cristales incoloros de pentafluorofenil trifenilfosfina oro (I). El estudio cromatográfico de los líquidos residuales revela la presencia de C_6F_6 (pero no $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ni $\text{C}_6\text{F}_5 - \text{C}_6\text{F}_5$) atribuible a la descomposición del fluoro-complejo, según:



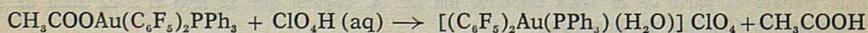
B) Reacciones con $\text{CH}_3\text{COOAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$

Si se añade ácido perclórico del 70 % a disoluciones acetónicas de acetato bis-pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) en las que se halla presente un ligando neutro, el grupo acetato se sustituye por el perclorato y como éste tiene propiedades dadoras muy débiles, es fácilmente desplazado por el ligando neutro dando lugar a complejos catiónicos de oro (III). Así, en presencia de PPh_3 se obtiene perclorato de bis-pentafluorofenil bis-trifenilfosfina oro (III):



La cantidad de trifenilfosfina debe de ser justamente la estequiométrica pues un exceso provoca la reducción del oro con formación de perclorato de bis-trifenilfosfina oro (I).

Si no se añade ningún ligando neutro, el agua contenida en los reactivos utilizados es la que ocupa la cuarta posición de coordinación en torno al oro, dando lugar al correspondiente complejo catiónico:



PREPARACION Y ESTUDIO DE PENTAFLUOROFENIL DERIVADOS DE ORO (III)

La utilización general del proceso para la síntesis de complejos catiónicos en estado de pureza queda limitada por el hecho de que los ligandos neutros en cuanto son suficientemente básicos se protonan. Así, en presencia de piridina se obtiene una mezcla de $[(C_6F_5)_2Au(PPh_3)(NC_5H_5)] ClO_4$ y $[C_5H_5NH] ClO_4$ que no hemos podido separar por su solubilidad semejante frente a los disolventes empleados.

2. Estudio estructural

A) Conductividad y peso molecular

Como puede observarse en los valores de la Tabla I, los complejos neutros preparados son no conductores en nitrometano ($5 \cdot 10^{-4}$ M) y monómeros en disolución bencénica.

Por el contrario, los complejos catiónicos presentan conductividades típicas de electrolitos 1:1, tanto en nitrometano como en acetona.

TABLA I

| Complejo | Λ_M ($ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$) | Peso molecular | |
|---|--|----------------|---------|
| | | Encontrado | Teórico |
| SCNAu(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃ | 2,9 (a) | 811 | 851,48 |
| CNAu(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃ | 2,4 (a) | 859 | 819,42 |
| NO ₂ Au(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃ | 7,6 (a) | 848 | 839,40 |
| CF ₃ COOAu(C ₆ F ₅) ₂ PPh ₃ | 3,6 (a) | 914 | 906,41 |
| $[(C_6F_5)_2Au(PPh_3)(H_2O)] ClO_4$ | 91,9 (a) | — | — |
| | 169,5 (b) | | |
| $[(C_6F_5)_2Au(PPh_3)_2] ClO_4$ | 96,3 (a) | — | — |
| | 134,3 (b) | | |

(a) en nitrometano.

(b) en acetona.

B) Espectro I. R.

Sin considerar las vibraciones correspondientes a los grupos pentafluorofenilo (6) y trifetilfosfina, el sulfociano complejo presenta bandas de absorción en 2.118 (m), 416 (w), 400 (w), 392 (w), 341 (m) y 301 (w) cm^{-1} que deben corresponder a la presencia de un enlace covalente Au-SCN (7).

El ciano bis-pentafluorofenil trifetilfosfina oro (III) presenta absorciones en 2.185 (vw), 402 (m) y 294 (m) cm^{-1} asignadas al grupo CN unido covalentemente al ión metálico central (8).

El espectro I.R. del NO₂Au(C₆F₅)₂PPh₃ proporciona también información acerca de la naturaleza del enlace entre el grupo NO₂ y el oro. El hecho de que presente bandas de absorción localizadas en 1.365 (v. s.), 1.314 (v. s.), 349 (w) y 259 (w) indica que se trata de un nitro y no nitrito complejo (9).

El trifluoroacetato complejo muestra absorciones en: 1.712 (v. s.), 1198 (v. s.), 1190 (v. s.), 1.184 (v. s.), 1.154 (v. s.) y 840 (m) cm^{-1} asignadas al grupo CF₃COO (10).

Finalmente, los complejos catiónicos presentan bandas en 1.085 (vs, br) y 615 (m) cm^{-1} que se asignan al grupo ClO₄(T_d) (11).

Todos los complejos preparados son diamagnéticos.

3. Comportamiento químico

La acción de una suave corriente de cloro que hacemos borbotear a través de una disolución en cloroformo de pentafluorofenil complejos de oro (III), alguno de los cuales ya han sido descritos en trabajos anteriores (3), (4), conduce a la descomposición del producto inicial con formación de dicloro pentafluorofenil trifenilfosfina oro (III) y cuando se prolonga suficientemente el tratamiento, tricloro trifenilfosfina oro (III). Los resultados obtenidos aparecen en la tabla II.

TABLA II. — Reacciones con cloro molecular (en cloroformo)

| Complejo | Tiempo de reacción | Producto final |
|---|--------------------|--|
| $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 1 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ |
| $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ | 2 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3 + \text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |
| | 6 h | $\text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |
| $\text{ClO}_4\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 1 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ |
| | 6 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3 + \text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |
| $\text{SO}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]_2$ | 3 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ |
| $\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ |
| $\text{NO}_3\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ |
| $\text{CH}_3\text{COOAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ |
| $\text{CNAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$ |
| $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ | 1 h | $\text{Cl}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3 + \text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |
| | 3 h | $\text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |
| $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{SO}_4$ | 3 h | $\text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |
| $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{py})]\text{ClO}_4$ (en suspensión) | 8 h | $\text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |

Sin embargo, la acción del cloruro de hidrógeno produce únicamente la ruptura de los enlaces Au-C₆F₅ en el perclorato de bis-pentafluorofenil bis-trifenilfosfina oro (III) con formación de tricloro trifenilfosfina (III). En todos los demás casos ensayados, se produce la sustitución del anión por cloro como puede verse en la tabla III.

TABLA III. — Reacciones con cloruro de hidrógeno (en cloroformo)

| Complejo | Tiempo de reacción | Producto final |
|---|--------------------|--|
| $\text{IAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3 + \text{ClAuPPh}_3$ |
| $\text{NO}_3\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ |
| $\text{CNAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ |
| $\text{CH}_3\text{COOAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ |
| $\text{ClO}_4\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ | 3 h | $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ |
| $\text{SO}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ | 3 h | $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ |
| $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ | 3 h | $\text{ClAuPPh}_3 + [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ |
| | 8 h | $\text{Cl}_3\text{AuPPh}_3$ |

Para el iodo complejo, se obtiene, además del cloro complejo de oro (III) correspondiente, una pequeña cantidad de cloro trifenilfosfina oro (I) (10 %), posiblemente como consecuencia de la reducción catalizada por los iones halogenuro como proponíamos en una publicación anterior (3).

4. Experimental

Los pesos moleculares se han medido en benceno con un osmómetro Hitachi Perkin Elmer, mod. 115. Las conductividades, con un conductímetro Metrohm A. G. y con disoluciones $5 \cdot 10^{-4}$ M, los espectros I. R., con un espectrofotómetro Beckmann IR 20 A (rango; $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) en suspensión con nujol y entre láminas de polietileno; las susceptibilidades magnéticas con una balanza construida en nuestro Departamento (12); los análisis de C, H y N con un microanalizador Perkin Elmer 240. Los datos analíticos encontrados concuerdan razonablemente con las estequiometrías que se proponen, teniendo en cuenta las dificultades debidas a la presencia de P y F en las muestras (13).

I. $[\text{SCNAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$.—A 0,82 grs. (1 mmol) de $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ en 25 mls. de acetona, se añaden 0,29 grs. de KSCN. La reacción se mantiene en agitación a la temperatura ambiente. Se filtra el KCl y se evapora a sequedad. El residuo se trata con éter etílico para eliminar el exceso de la sal potásica, se filtra y sobre la disolución etérea se añade un poco de hexano. Por evaporación se obtienen cristales incoloros de (I). Encontrado: C, 43,59; H, 2,04; N, 1,59; Au, 22,66 P. M. 811 (disolución al 0,27 %), 787 (disolución al 1,21 %). Teórico: C, 43,72; H, 1,72; N, 1,64; Au, 23,13 P. M. 851,4. Soluble en acetona, éter, benceno y cloroformo. Descompone a 130°C . $\Lambda_M = 2,96$ (nitrometano) $\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$.

Cuando se agitan a temperatura ambiente una disolución de 0,42 grs. (0,5 mmol) de (I) en 40 mls. de etanol durante 3 h., por evaporación se obtienen cristales incoloros de $\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPPh}_3$. Encontrado: C, 45,41; H, 2,43; Au, 32,67. Teórico: C, 46,02; H, 2,41; Au, 31,45. P. E. 169°C .

II. $[\text{CNAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$.—Se agita a temperatura ambiente durante 3 horas una disolución de 0,82 grs. (1 mmol) de $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ y 0,13 grs. (2 mmol) de KCN en 25 mls. de acetona. Se filtra el KCl y se procede como en (I), con lo que se obtienen cristales incoloros de (II). Encontrado: C, 45,02; H, 2,71; N, 1,28; Au, 23,44. P. M. 859 (disolución al 0,35 %), 794 (disolución al 0,48 %). Teórico: C, 45,43; H, 1,84; N, 1,70; Au, 24,04. P. M. 872. Soluble en acetona, benceno, éter, cloroformo, tetracloruro de carbono; poco soluble en etanol; insoluble en agua y hexano P. F. 184°C . $\Lambda_M = 2,40$ (nitrometano) $\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$.

III. $[\text{NO}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$.—A una disolución de 0,82 grs. de $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ en 50 mls. de acetona se añaden 0,30 grs. (2 mmol) de AgNO_3 , al cabo de 8 horas de agitación a temperatura ambiente, se filtra el AgCl y se procede como en (I). Se obtienen cristales incoloros de (III). Encontrado: C, 43,12; H, 2,01; N, 1,26; Au, 23,58 P. M. 848 (disolución al 0,39 %), 862 (disolución al 0,68 %). Teórico: C, 42,92; H, 1,80; N, 1,66; Au, 23,46 P. M. 839. Soluble en acetona, benceno, éter, cloroformo, tetracloruro de carbono, insoluble en éter de petróleo, hexano y agua. Descompone a 128°C . $\Lambda_M = 7,65$ (nitrometano) $\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$.

Cuando se agita a temperatura ambiente una disolución de 0,42 grs. (0,5 mmol) de (III) en 50 mls. de etanol durante 2 horas se obtienen, por evaporación del disolvente, cristales incoloros de $\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPPh}_3$. Encontrado: C, 45,08; H, 3,03; Au, 32,31. Teórico: C, 46,02; H, 2,41; Au, 31,45. P. F. 170°C .

IV. $[\text{CF}_3\text{COOAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$.—La adición de la cantidad estequiométrica de AgCF_3COO sobre una disolución bencénica del cloro complejo produce la precipitación de AgCl. Se filtra, y la disolución se evapora a sequedad. Recristalizando de una mezcla de éter etílico-hexano se obtienen cristales incoloros de (IV). Encontrado: C, 41,22; H, 1,70; Au, 21,90. P. M. 914 (disolución al 0,36 %), 919 (disolución al 0,51 %). Teórico: C, 42,40; H, 1,66; Au, 21,73, P. M. 906,4. Soluble en acetona, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y éter etílico poco soluble en metanol y etanol e insoluble en éter de petróleo, hexano y agua. Funde con descomposición a 151°C . $\Lambda_M = 3,65$ (nitrometano) $\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$.

V. $[\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPPh}_3]$.—A 0,82 grs. (1 mmol) de $\text{ClAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3$ en acetona o benceno se añade un exceso de AgF. Se filtra el AgCl y se procede como en (I), obteniendo cristales

incolores de (V). Encontrado: C, 45,00; H, 3,23; Au, 29,82. Teórico: C, 46,02; H, 2,41; Au, 31,45. Funde con descomposición a 168°C.

La cromatografía gaseosa se ha realizado en un cromatógrafo Aerograf Modelo Autoprep. A 700. Después de realizar la reacción anterior, en acetona, se filtra el AgCl y se evapora con una columna de rectificación hasta que solamente quedan unos 3 mls. de disolución, se añade un poco de hexano y se filtra el $C_6F_5AuPPh_3$. La cromatografía gaseosa de la disolución, revela la ausencia de C_6F_5H y $C_{12}F_{10}$, siendo C_6F_6 el único producto de reacción observado.

VI. $[(C_6F_5)_2Au(PPh_3)(H_2O)]ClO_4$. — Sobre una disolución de 1,70 grs. (2 mmol) de $CH_3COOAu(C_6F_5)_2PPh_3$ en 50 mls. de acetona se añaden 0,50 mls. de ácido perclórico del 70 %. Al cabo de 7 horas de agitación a la temperatura ambiente y por evaporación del disolvente se obtienen cristales incolores de (VI). Encontrado: C, 39,15; H, 2,02; Au, 21,21. Teórico: C, 39,55; H, 1,65; Au, 21,62. Poco soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos, su solubilidad es mayor en los disolventes polares como acetona o nitrometano. Descomponé a 181°C. $\Lambda_M = 91,95$ (nitrometano) y 169,56 (acetona) $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$.

VII. $[(C_6F_5)_2Au(PPh_3)_2]ClO_4$. — A 1,70 grs. (2 mmol) de $CH_3COOAu(C_6F_5)_2PPh_3$ en acetona se añaden 0,50 mls. de $HClO_4$ (70 %) y 0,52 grs. (2 mmol) de trifetilfosfina. Por evaporación se obtienen cristales incolores de (VII). Encontrado: C, 49,05; H, 3,18; Au, 16,55. Teórico: C, 49,90; H, 2,61; Au, 17,05. Soluble en acetona, nitrometano y cloroformo, insoluble en benceno, etanol y agua. P. F. 174°C. $\Lambda_M = 96,32$ (nitrometano) y 134,33 (acetona) $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$.

Cuando se añade un exceso de trifetilfosfina, el producto que se obtiene es $[Au(PPh_3)_2]ClO_4$. Encontrado: C, 52,95; H, 4,01. Teórico: C, 52,66; H, 3,68. P. E. 198°C.

Si el ligando añadido es piridina, procediendo de la misma forma que en VII, se obtiene un sólido cristalino que debe de tratarse de una mezcla de $[(C_6F_5)_2Au(PPh_3)(py)]ClO_4$ y $[HNC_5H_5]ClO_4$. En el espectro I. R., las bandas de absorción asignables a la piridina aparecen desdobladas en dos picos de absorción. Encontrado: C, 38,46; H, 2,93; N, 4,22; Au, 14,91. $\Lambda_M = 260,45$ (nitrometano) y 411,5 (acetona) $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$.

Reacciones con cloro molecular. — Sobre una disolución del complejo de oro en cloroformo se borbotea una corriente de cloro gas y seco (14). Se evapora a sequedad y se recrystaliza de cloroformo-etanol.

La identificación de los productos obtenidos se ha realizado por análisis y por la coincidencia de sus puntos de fusión, espectros I. R. y todas las propiedades con las descritas para estos compuestos en la bibliografía (3), (15). Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla II.

Reacciones con cloruro de hidrógeno. — Sobre una disolución del complejo de oro en cloroformo se borbotea una corriente de cloruro de hidrógeno seco (16). Se opera como en las reacciones con cloro. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla III.

BIBLIOGRAFIA

1. R. S. NYHOLM, P. ROYO. — Chem. Commun. 421 (1969). P. ROYO. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza. XXVII, 235 (1972).
2. R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA. — Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 1037 (1971).
3. A. LAGUNA, P. ROYO, R. USÓN. — Rev. Acad. Cienc. Zaragoza, XXVII, 19 (1972).
4. R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA. — Syn. Inorg. Metalorganic. Chem. 3 (1973).
5. B. ARMER, H. SCHMIDBAUR. — Angew. Chem. 9, 101 (1970).
6. D. A. LONG, D. STEELE. — Spectrochim. Acta 19, 1955 (1961).
7. A. SABATINI, I. BERTINI. — Inorg. Chem. 4, 959 (1965).

PREPARACION Y ESTUDIO DE PENTAFLUOROFENIL DERIVADOS DE ORO (III)

8. L. H. JONES. — *Inorg. Chem.* 3, 1581 (1964); L. H. JONES. — *Inorg. Chem.* 4, 1472 (1965); D. M. ADAMS. — *Metal-Ligand and Related Vibrations*. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London (1967), pág. 119.
9. M. J. CLEARE, W. P. GRIFFITH. — *J. Chem. Soc. (A)* 1144 (1967).
10. M. J. BAILLIE, D. H. BROWN, K. C. MOSS, D. W. A. SHARP. — *J. Chem. Soc.* 3110 (1968); G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, R. S. NYHOLM. — *J. Chem. Soc.* 3411 (1965); J. N. GERLACH, G. L. GARD. — *Inorg. Chem.* 9, 1565 (1970).
11. B. J. HATHAWAY, A. E. UNDERHILL. — *J. Chem. Soc.* 3091 (1961).
12. F. GÓMEZ BELTRÁN, J. ALVAREZ PÉREZ. — *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza.* XXII, 151 (1967).
13. W. H. THROCKMORTON, G. H. HUTTON. — *Anal. Chem.* 2003 (1952).
14. G. BRAUER. — *Química Inorgánica Preparativa*. Reverté, Barcelona (1958), pág. 178-II.
15. F. G. MANN, D. PURDIE. — *J. Chem. Soc.* 1235 (1940); J. BOSCHI, B. GROCIANI, L. CATTALINI, G. MARANGONI. — *J. Chem. Soc. (A)* 2408 (1970).
16. G. BRAUER. — *Química Inorgánica Preparativa*. Reverté, Barcelona (1958), pág. 183.

ACETATOS, MONOCLORO, DICLORO, TRICLOROACETATOS Y HALOGENUROS DE ESTILBENDIAMINA NIQUEL (II)

II. — Análisis de los espectros visible-U.V.

POR

F. GÓMEZ BELTRÁN, L. PUEYO

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

Abstract

The visible-U.V. spectra of anhydrous $Ni(stien)_2(Cl_xCH_{3-x}-COO)_2$ series ($x = 0,1,2$ and 3 ; stien = stilbendiamine, 1,2 diphenil-etilendiamine) in chloroformic blue solutions are investigated. Its number of absorption maxima (six) enables us to fit the observed transitions to a crystal field model of D_{4h} symmetry (Ballhausen, (1)). The parameters of these theoretical model — dipolar moments of the ligands — are obtained for a bond-length of 2.07 \AA . In this work, other nickel complexes of O_h symmetry are also fitted to their appropriate scheme, always in Ballhausen's crystal field framework, and both numerical results (D_{4h} and O_h) are compared. The stien dipolar moment is found to be $\mu_{stien} \rangle \mu_{en}$ ($en =$ etilendiamine).

The yellow $Ni(stien)_2X_2$ complexes ($X =$ halogen) are qualitatively analyzed according to an idea of Ballhausen and Liehr (2) and results of there analysis are in agreement with the information obtained in the chloroacetate series with regard to $Ni(stien)_2^{++}$ ion optical properties.

Introducción

En este artículo se desarrolla un análisis de los espectros visible-UV de los complejos discutidos en la parte I. Especial atención nos han merecido los complejos derivados del ácido acético de simetría pseudo-octaédrica, a los que hemos aplicado, para su interpretación, un esquema de campo cristalino. Se trata de compuestos con dos átomos donores diferentes —cuatro nitrógenos en el plano y dos oxígenos en el eje Z perpendicular a él— que se prestan a los supuestos básicos del esquema elegido. En él, se utiliza el momento dipolar de las moléculas ligantes como agente responsable de la perturbación electrostática que sufren los electrones del ión metálico y nosotros hemos admitido dos momentos diferentes, asociado uno a los cuatro ligandos del plano $-\mu_1-$ y otro a los dos ligandos del eje Z $-\mu_2-$. El modelo fue desarrollado por C. J. Ballhausen (1), y en su aplicación admitimos las siguientes hipótesis:

i) Tanto el ligando ecuatorial como los ligandos axiales se consideran dipolos puntuales con momentos dipolares μ_1 y μ_2 respectivamente.

Esta hipótesis está en la base de la propia teoría y queda implícita en el desarrollo matemático que conduce a las ecuaciones que hemos utilizado.

ii) Las seis distancias Ni-ligando son iguales entre sí en cada complejo y para todos los complejos utilizados. Es decir, se utiliza una sola distancia para todo el cálculo. Con

esta aproximación no solamente las operaciones son más sencillas, sino que además forzamos el esquema de modo que las características del espectro de la energía de los electrones del ión metálico se deben solamente a una propiedad de las moléculas que lo rodean (el momento dipolar) para una carga nuclear efectiva catiónica dada.

Esta segunda hipótesis tiene una consecuencia inmediata. Si se admite que los niveles de energía electrónicos se deben a una propiedad del ligando, tal propiedad debe tomar valores distintos para los ligandos axiales en los cuatro cloroacetatos e idéntico valor para el ligando ecuatorial. En un esquema de momentos dipolares esta consecuencia se traduce en la predicción de un valor único para μ_1 en la familia de los complejos de $[\text{Ni}(\text{stien})_2][\text{Acetato}]_2$ azules y un valor de μ_2 variable de caso a caso. Si bien esta consecuencia puede calificarse de trivial, puede emplearse como indicador de la calidad de los cálculos —a nivel cualitativo— pues los valores obtenidos habrán de ajustarse, por lo menos, a tal requerimiento.

Los complejos con halógenos exigen un tratamiento diferente por tratarse de especies planocuatradas. En un intento de realizar la discusión de sus espectros visible-U-V de un modo lo más cuantitativo posible, hemos utilizado las predicciones de Ballhausen y Liehr (2) sobre complejos planocuatrados diamagnéticos en el caso de tetragonalidad fuerte. El ajuste teoría-experiencia permite obtener los valores numéricos de los parámetros de campo cristalino —en este caso el parámetro de tetragonalidad— resultado que al igual que el caso de las especies pseudo-octaédricas se compara con los obtenidos utilizando complejos de níquel con otros ligandos.

Partiendo de una y otra familia de complejos (planos y octaédricos) se obtiene información numérica concordante y en este acuerdo nos apoyamos para extraer conclusiones sobre las características de la estilbendiamina como molécula ligante, que queda así clasificada de algún modo en la escala de las moléculas coordinantes conocidas.

Resultados y discusión

A) Complejos de estructura pseudo-octaédrica

Este grupo está integrado por las formas azules del acetato y los tres cloroacetatos de estilbendiamina Níquel (II). Sus espectros visibles-UV se realizaron en disolución en cloroformo. Cada complejo exigió dos espectros, uno de alta concentración (del orden de 30.000 γ/ml) y otro de concentración menor (500 γ/ml). Con el primero se aprecian solamente las cuatro bandas de menor energía perfectamente resueltas pero se pierden las dos de la zona de alta energía (25.000 - 30.000 cm^{-1}). Para medir la posición de estas dos bandas es útil la segunda concentración. Los resultados se muestran en la Tabla 1, en n. m., cm^{-1} y u. at $\times 10^3$.

TABLA 1

| | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | ν_5 | ν_6 |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Acetato | 980 | 950 | 595 | 590 | 335 | 305 |
| | 10204 | 10526 | 16800 | 16950 | 29850 | 32786 |
| | 46.49 | 47.96 | 76.55 | 77.23 | 136.00 | 149.38 |
| Monocloro . . . | 1010 | 880 | 590 | 575 | 335 | 305 |
| | 9900 | 11363 | 16950 | 17390 | 29850 | 32786 |
| | 45.11 | 51.77 | 77.23 | 79.23 | 136.00 | 149.38 |
| Dicloro | 1025 | 860 | 595 | 565 | 335 | 305 |
| | 9726 | 11627 | 16800 | 17700 | 29850 | 32786 |
| | 44.45 | 52.97 | 76.55 | 80.65 | 136.00 | 149.38 |
| Tricloro | 1080 | 855 | 600 | 560 | 335 | 305 |
| | 9260 | 11695 | 16666 | 17857 | 29850 | 32786 |
| | 42.23 | 53.28 | 75.94 | 81.36 | 136.00 | 149.38 |

Las cuatro primeras bandas presentan coeficientes de extinción $5 < \epsilon < 10$. Las dos últimas, más intensas, de $50 < \epsilon < 150$. Estos órdenes de magnitud confirman la asignación de todas las bandas observadas a transiciones $d-d$.

A la hora de comparar estos valores espectrales con las teorías correspondientes suele elegirse el camino de la predicción de tales valores mediante la utilización de un modelo. El trabajo se inicia adoptando unos valores numéricos, para los parámetros que aparecen en las funciones deducidas del modelo, obtenidos por información experimental o por cálculos previos de garantía. Con esta base se hace funcionar el esquema teórico y se obtienen los valores de las frecuencias. La comparación directa con los resultados experimentales permite juzgar sobre la bondad del modelo y la aceptabilidad de los valores iniciales adoptados para los parámetros.

En nuestro caso esta forma de comparar exigía el conocimiento previo del momento dipolar de la estilbendiamina y de los aniones que hacen de ligando axial. Sin embargo, dado que no hemos encontrado un momento dipolar experimental para la estilbendiamina ni nos ha parecido aceptable inferirlo a partir de los de otras moléculas hemos decidido tratarlo como parámetro de ajuste con lo que el método se reduce a introducir los valores experimentales de las frecuencias en las ecuaciones teóricas, que, quedan así convertidas en funciones de la forma

$$g(\mu_1, \mu_2, r) = 0$$

donde r es la distancia de enlace.

Los datos procedentes de determinaciones estructurales por rayos X para estos complejos (3) nos han servido para dar un valor a esta distancia de enlace. Hecho esto, el sistema se reduce a tantas ecuaciones como frecuencias de la forma

$$f(\mu_1, \mu_2) = 0$$

Efectivamente, de la referencia (1) pueden obtenerse para complejos mezclados trans, las ecuaciones:

$$v_1 = \Gamma_{st_4} \leftarrow \Gamma_{2t_3} = -\mu_1 \cdot \frac{5}{3} B_4$$

$$v_2 = \Gamma_{st_5} \leftarrow \Gamma_{2t_3} = \mu_1 \left[\frac{2B_2}{35} - \frac{31}{21} B_4 \right] + \mu_2 \left[-\frac{2}{35} B_2 - \frac{18}{21} B_4 \right] + \frac{1}{2} \cdot \text{Raíz} \left[\left(\mu_1 \left(-\frac{16}{35} B_2 - \frac{1}{7} B_4 \right) + \mu_2 \left(\frac{16}{35} B_2 + \frac{4}{21} B_4 \right) \right)^2 + \frac{5}{3} \mu_1^2 B_4^2 \right]$$

$$v_3 = \Gamma_{4t_2} \leftarrow \Gamma_{2t_3} = \mu_1 \left[-\frac{8}{35} B_2 - \frac{37}{21} B_4 \right] + \mu_2 \left[\frac{8}{35} B_2 + \frac{26}{21} B_4 \right]$$

$$v_4 = \Gamma_{4t_5} \leftarrow \Gamma_{2t_3} = \mu_1 \left[\frac{2}{35} B_2 - \frac{31}{21} B_4 \right] + \mu_2 \left[-\frac{2}{35} B_2 - \frac{18}{21} B_4 \right] - \frac{1}{2} \cdot \text{Raíz} \left[\left(\mu_1 \left(-\frac{16}{35} B_2 - \frac{1}{7} B_4 \right) + \mu_2 \left(\frac{16}{35} B_2 - \frac{4}{21} B_4 \right) \right)^2 + \frac{5}{3} \mu_1^2 B_4^2 \right]$$

$$v_5 = \Gamma_{4t_5} (3P) \leftarrow \Gamma_{2t_3} = ({}^3P - {}^3F) + \mu_1 \left(-\frac{2}{5} B_2 - \frac{4}{3} B_4 \right) + \mu_2 \left(\frac{2}{5} B_2 - \frac{2}{3} B_4 \right)$$

$$v_6 = \Gamma_{4t_2} (3P) \leftarrow \Gamma_{2t_3} = ({}^3P - {}^3F) + \mu_1 \left(-\frac{4}{5} B_2 - \frac{2}{3} B_4 \right) + \mu_2 \left(\frac{4}{5} B_2 - \frac{4}{3} B_4 \right)$$

Se ha omitido el término $\frac{8F^2}{45}$ que debe aparecer en todas por facilitar la escritura.

Si en estas expresiones sustituimos los valores de las integrales radiales B_2 y B_4 correspondientes a una carga nuclear efectiva $Z_{ad}^* = 7,20$ y una distancia de enlace $r = 3,90$ u. at. (7) el resultado final es:

$$\begin{aligned} v_1 &= 0.02180493 \mu_1 \\ v_2 &= 0.01752406 \mu_1 + 0.01300283 \mu_2 + \\ &+ \frac{1}{2} [0.00044007 \mu_1^2 + 0.00028234 \mu_2^2 - 0.00041812 \mu_1 \mu_2]^{1/2} \\ v_3 &= 0.03020643 \mu_1 + 0.00904243 \mu_2 \\ v_4 &= 0.01752406 \mu_1 + 0.01300283 \mu_2 - \\ &- \frac{1}{2} [0.00044007 \mu_1^2 + 0.00028234 \mu_2^2 - 0.00041812 \mu_1 \mu_2]^{1/2} \\ v_5 &= 0.02996608 \mu_1 - 0.00380017 \mu_2 + (3P - 3F) \\ v_6 &= -0.00760034 \mu_1 + 0.03376625 \mu_2 + (3P - 3F) \end{aligned}$$

donde se ha tomado para el parámetro f el valor 2,37 de acuerdo con Furlani (4) y $(3P - 3F) = \text{cte} = 17.000 \text{ cm}^{-1}$.

Este sistema de seis ecuaciones con dos incógnitas no presenta soluciones comunes como era de esperar, y debe recurrirse a la obtención de valores óptimos por un método de promedios. Hemos elegido un método gráfico por presentar la ventaja de ilustrar claramente la consistencia de las ecuaciones.

Se han representado las seis para cada complejo en un diagrama $\mu_1 - \mu_2$, empleando

un tabulado de puntos obtenido mecánicamente para el caso de las dos cónicas v_2 y v_4 . El valor óptimo para μ_1 y μ_2 lo obtenemos hallando los promedios entre los valores correspondientes a los puntos de corte de las líneas de cada gráfica. Los cuatro diagramas realizados presentaron un aspecto semejante al que puede verse en la fig. 1. En la Tabla 2 aparecen los resultados de los momentos dipolares obtenidos, expresados en unidades atómicas.

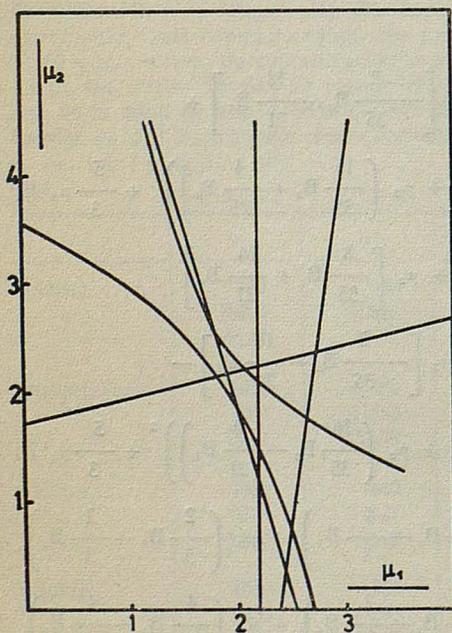


FIG. 1

TABLA 2

| | μ_1 (u. at.) | μ_2 (u. at.) |
|------------------|------------------|------------------|
| Acetato | 2.01 | 2.08 |
| Monocloro | 2.03 | 2.14 |
| Dicloro | 2.03 | 2.18 |
| Tricloro | 2.01 | 2.22 |

Es interesante observar que a pesar del elevado número de aproximaciones llevadas a cabo los valores de μ_{stien} en los cuatro complejos se reproducen con una buena consistencia. Como ya hemos indicado, la constancia en estos valores, en nuestras condiciones de cálculo, podría tomarse como criterio sobre la validez del funcionamiento del modelo. Esta invariancia en μ_{stien} en los cuatro complejos nos induce a pensar en la posibilidad de considerar su valor como parámetro propio del grupo de complejos que nos ocupan.

Esta consideración permite introducir tal μ_{stien} en el conjunto de ecuaciones anterior con lo que el sistema se transforma en seis funciones de una variable $\nu_i = f_i(\mu_2)$ y puede representarse en un plano. La gráfica resultante puede verse en la figura 2 y, en ella, se

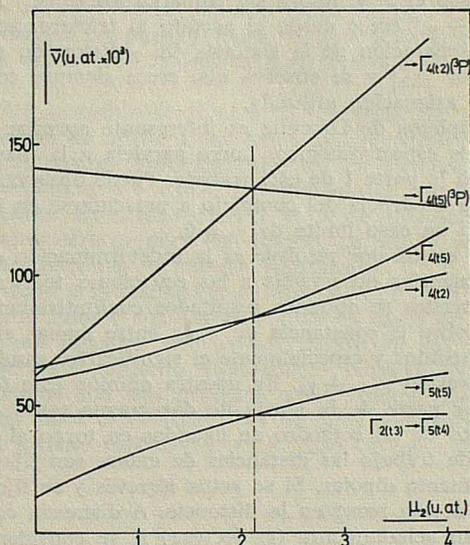


FIG. 2

describe la variación de las frecuencias para todos los complejos que presentan dos moléculas de stien en el plano y dos ligandos cualesquiera —iguales entre sí— en el eje Z, siempre, claro está, que se respeten los valores de las magnitudes que se han utilizado en la obtención de μ_{stien} (Z_{sd} , r , etc.). La línea de puntos de la fig. 2 tiene un singular significado físico pues en ella el valor de μ_2 se hace igual al valor de μ_1 que caracteriza a la familia y se alcanza, por tanto, la única situación del diagrama que corresponde a la simetría del grupo Oh. Como debe de ser, en tal caso sólo se presentan tres bandas. Esta recta, además, divide el plano en dos áreas en las que $\mu_1 > \mu_2$ y $\mu_1 < \mu_2$, respectivamente. Sin embargo, lo importante de esta división es que, al menos en principio, ambas zonas pueden servir para ajustar los datos experimentales a las ecuaciones teóricas.

Evidentemente, en la zona $\mu_1 > \mu_2$ la asignación de bandas es tal como nosotros la hemos realizado, pero en la zona $\mu_1 < \mu_2$, la banda experimental de menor energía ν_1 experimental, se correspondería con la segunda ecuación de Ballhausen; la ν_2 experimental con la primera ecuación, etc. La pregunta que ahora se plantea es si una asignación cruzada como la que indicamos en segundo lugar producirá resultados aceptables. Para averiguar ésto, rehicimos los cálculos gráficos representados genéricamente en la figura 1 con esta nueva asignación obteniendo los resultados que pueden verse en la Tabla 3.

TABLA 3

| | μ_1 (u. at.) | μ_2 (u. at.) |
|------------------|------------------|------------------|
| Acetato | 2.22 | 1.79 |
| Monocloro | 2.28 | 1.67 |
| Dicloro | 2.29 | 1.57 |
| Tricloro | 2.26 | 1.52 |

De nuevo se aprecia consistencia entre los valores de μ_{stien} , cuyas desviaciones entre sí no alcanzan en ningún caso el 2 %. Ahora sin embargo los μ_z (μ_2) resultan menores que el μ_{stien} y el $|\Delta\mu| = |\mu_{stien} - \mu_z|$ crece desde el acetato al tricloroacetato igual que ocurre en el caso anterior. La separación de la simetría Oh —distorsión tetragonal en nuestro caso— podría medirse por $|\Delta\mu|$ y se observa que crece siempre con la clorosustitución aniónica, sea cual sea la asignación utilizada.

En este grupo de complejos de Lifschitz es interesante apreciar que la distorsión tetragonal inferida de datos espectroscópicos corre paralela a la inestabilidad química de los complejos señalada en la parte I de este trabajo. Puede observarse que cuanto mayor es $|\Delta\mu|$ tanto mayor es la tendencia del complejo a presentarse en forma planocuadrada. Tal forma sería de hecho un caso límite de $\mu_z = 0$.

Con todo esto, lo que queda por resolver es la indeterminación en la forma de hacer la asignación de las frecuencias observadas a las ecuaciones teóricas. Aunque utilizando cualquiera de las dos descritas se obtienen resultados cualitativamente análogos sobre la distorsión tetragonal y sobre la constancia de μ_{stien} , entre ambas existe la diferencia de los valores numéricos obtenidos y especialmente el significativo cambio de signo, al pasar de una a otra, en la expresión $\mu_{stien} - \mu_z$. En nuestra opinión este fenómeno es la expresión de la capacidad, por parte de la teoría de dar cuenta tanto de los achatamientos como de los alargamientos de un octaedro de ligandos en torno al catión.

En nuestra hipótesis de trabajo las distancias de enlace son fijas y el responsable de la perturbación es el momento dipolar. Si se actúa al revés y se fija el momento dipolar la responsabilidad de la acción recae en la distancia. A distancia constante, un aumento en μ_z es equivalente a un achatamiento (r_z decrece) si se considera μ_z constante. Esto se debe a que en las expresiones de la energía, μ , —ó su función lineal q — aparece en el numerador y r en el denominador a través de la integral radial. Por tanto el diagrama de la figura 2 puede contemplarse como la distorsión del octaedro puro (línea de puntos) por alargamiento ($\mu_2 < \mu_1$) o por achatamiento ($\mu_2 > \mu_1$).

Entre las dos opciones nosotros nos inclinamos por la asignación que implica $\mu_2 < \mu_1$. La razón de esta decisión la encontramos en parte en la propia teoría y en parte en los hechos descritos en (10). Todos ellos ponen de manifiesto una mayor debilidad del enlace axial frente al ecuatorial, debilidad que crece desde el acetato hasta el tricloroacetato donde es máxima. Ante la alternativa en que nos encontramos, los valores de μ pueden relacionarse con la fuerza del enlace axial de un modo:

- paralelo: a mayor μ , mayor fuerza
- antiparalelo: a mayor μ , menor fuerza.

Evidentemente, admitido que la fuerza del enlace axial es mayor en el acetato que en el tricloroacetato, al elegir el criterio (a) o (b) queda automáticamente elegida la asignación natural o la cruzada, dados los valores que estas asignaciones generan para los μ .

Elegimos la relación (a) y por tanto la asignación en la que $\mu_{acetato} > \mu_{tricloroacetato}$, es decir la que llamaríamos cruzada respecto a la normal. Por su parte, el criterio paralelo es el más acorde con la forma de la interacción de campo cristalino que figura en el hamiltoniano de nuestro sistema, en el que q , lineal con μ , aparece en el numerador de la expresión culombiana. Curiosamente, tanto el criterio (a) como el (b) conducen a conceder la mayor fuerza al enlace ecuatorial, en acuerdo con los datos de (10).

Queda todavía por juzgar el significado del valor numérico de los momentos dipolares obtenidos (Tabla 3).

Aunque teóricamente estos momentos dipolares van asociados a un ligando particular debemos precisar que los valores que nosotros hemos obtenido no son un número que dé cuenta de una propiedad intrínseca del ligando al que corresponden. En efecto, cuando nosotros introducimos en las ecuaciones teóricas $E_i = E_i(\mu_1, \mu_2, B_j)$ los valores los valores de E_i experimentales no fijamos los valores de μ_i pues las distancias también son variables.

Así pues, aun teniendo determinado el valor del campo cristalino en un complejo dado, cada conjunto distinto de r_i dará un conjunto de μ_i diferente. Esta es la razón por la que decimos que el momento dipolar que obtenemos no es un dato permanente. Esto no implica que puede encontrarse un número indeterminado de μ_i variando las distancias, pues tales magnitudes no pueden tener valores arbitrarios. El problema está en que no se conocen los verdaderos valores de distancia r_i a la que actúan los momentos dipolares.

Especialmente en este momento se plantea la posibilidad de si podemos exigir al modelo teórico una capacidad de ajuste a los datos experimentales aceptable utilizando estrictamente momentos dipolares experimentales de los ligandos —lo que exige una investigación en la dependencia $\mu = f(r)$ — o sencillamente que si el significado de este momento dipolar se reduce, en el caso general, al de un parámetro de ajuste, función del complejo y no de la naturaleza química del ligando. La posible respuesta a esta pregunta se está investigando actualmente en nuestro laboratorio.

Una cierta aproximación a la resolución de esta disyuntiva la hemos encontrado en la comparación de nuestros valores con los obtenidos en casos de complejos de níquel de simetría Oh formados por ligandos bien caracterizados por sus propiedades espectroscópicas. Elegimos para tal fin el conjunto $Ni(\text{etanol})_6^{++}$, $Ni(H_2O)_6$, $Ni(NH_3)_6^{++}$, $(Ni(CH_3CN)_6)^{++}$, $Ni(en)_3^{++}$, los dos primeros con seis oxígenos como átomos donores y los tres últimos con seis nitrógenos. Los datos espectroscópicos de estos complejos son bien conocidos (5) y a ellos aplicamos el modelo teórico que en el caso Oh preconiza tres transiciones (1):

$$\begin{aligned} \nu_1 &= -\frac{8f^2}{45} \cdot \frac{5}{3} \cdot \mu \cdot B_4 \\ \nu_2 &= -\frac{8f^2}{45} \cdot 3 \cdot \mu \cdot B_4 \\ \nu_3 &= -\frac{8f^2}{45} \cdot 2 \cdot \mu \cdot B_4 + ({}^3P - {}^3F) \end{aligned}$$

El método de cálculo seguido ha sido idéntico al empleado en el caso anterior: introducción de ν_{exp} y obtención de μ por promedio de ν_1, ν_2, ν_3 . Se adoptaron los mismos valores de Z_{sd} , r , f y $({}^3P - {}^3F)$ que en el caso anterior. Los resultados de este cálculo junto con las bandas experimentales de los complejos y, en su caso, el lugar de origen de los mismos aparecen en la Tabla 4.

TABLA 4

| Complejo | Frecuencias cm^{-1} | | | Momento dipolar <i>u. at.</i> |
|--------------------------------|--------------------------|-------|-------|----------------------------------|
| | | | | |
| $Ni(\text{etanol})_6^{++}$ (5) | 8350 | 13600 | 24800 | 1.55 |
| $Ni(H_2O)_6^{++}$ * | 8620 | 14084 | 25316 | 1.62 |
| $Ni(CH_3CN)_6^{++}$ (5) | 10500 | 17200 | 27700 | 2.01 |
| $Ni(NH_3)_6^{++}$ * | 10800 | 17500 | 28200 | 2.07 |
| $Ni(en)_3^{++}$ * | 11235 | 18518 | 28985 | 2.19 |

* Medidas por nosotros.

Es notorio el resultado de que μ_{stien} es superior a todos los μ calculados. En particular $\mu_{stien} > \mu_{en}$. A nuestro juicio, también este resultado numérico es relacionable con los datos referentes a la conducta química relatados en el trabajo anterior (10).

Puede decirse, como hemos señalado, que el sistema Ni^{++} -stien tiende a formar preferentemente especies planocuatradas. Sin embargo, el grupo $Ni(en)_2^{++}$ no presenta estas características. Solamente algún complejo de la forma $Ni(en)_2X_2$ ($X = ClO_4^-, CrO_4^{2-}$) puede ser planocuatrado (8,9) y en particular si $X =$ halógeno o pseudo-halógeno resulta siempre paramagnético no teniendo, desde luego, la estabilidad de los $Ni(stien)_2^{++}$ en ningún momento.

La etilendiamina es menos capaz que el stien para formar complejos planocuatrados, y el resto de los ligandos citados aquí todavía son menos capaces de hacerlo. Los valores de momento dipolar obtenidos parecen indicar que a partir de un determinado valor los ligandos correspondientes pueden ser mejores formadores de estructuras planas con el ión Ni. Indudablemente, el efecto quelato de las etilendiaminas C—C' sustituidas juega en esto un gran papel y, propiamente, es entre complejos de estas diaminas donde debe realizarse la comparación para dar validez a las diferencias numéricas de momento dipolar pues con los que hemos empleado sólo puede observarse que a un valor máximo del stien corresponde una máxima capacidad de formar complejos planos. Es conocida la necesidad de dar campos superiores a un cierto valor (6) por parte de un ligando para que la especie planocuatrada sea viable. En el momento dipolar podría encontrarse un parámetro adecuado para esta predicción condicionado a la uniformidad de las condiciones de cálculo.

B) Complejos planocuatrados

Los datos experimentales se toman de los espectros en fase sólida y en disolución de dimetil sulfóxido descrito en la parte I. (10).

En estos complejos se ha intentado también una discusión de los espectros visibles-U.V., consistentes en una única banda en los alrededores de 22750 cm^{-1} , en términos de un posible ajuste a las ideas de campo cristalino. El esquema utilizado es muy simplificado y las ideas e hipótesis implicados hacen que no sean esperables resultados de rigor cuantitativo. Sin embargo, nosotros admitimos que la conducta cualitativa de los electrones de los iones metálicos en esta nueva situación puede describirse correctamente y, en consecuencia, la comparación entre la etilendiamina y otras aminas formadoras de complejos planocuatrados puede resultar algo más detallada.

La aplicación de la teoría del campo cristalino al Ni^{++} en un entorno planocuatrado puede llevarse a cabo contemplando la distorsión del sistema de términos calculado para el caso octaédrico, en el límite de máxima debilidad de la perturbación axial. En el caso de tetragonalidad fuerte el esquema de la ordenación de los orbitales 3d del ión níquel será

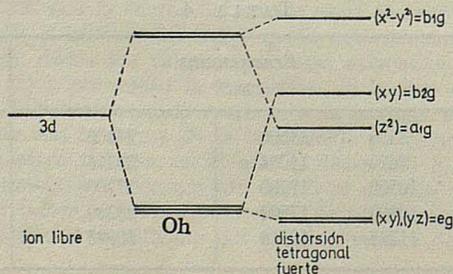


FIG. 3

En el tratamiento de esta configuración seguimos las ideas de Ballhausen y Liehr (2). Según ellos los ocho electrones del catión ocupan las orbitales xz , yz y z^2 en primer lugar y los dos electrones restantes se emplean en llenar los orbitales b_{2g} y b_{1g} , llenado que da lugar a distintos estados según sea la forma de llevarlo a cabo. Las formas matemáticamente distintas de ocupar estos dos orbitales deben de ser seis teniendo en cuenta el spin; cuatro con spin total nulo y dos con spin total 1 (físicamente equivalente). La primera posibilidad corresponde a llenar el orbital b_{2g} con lo que la función de onda resulta:

$$\psi = b_{2g} \alpha (1) \cdot b_{2g} \beta (2)$$

donde α es spin $\frac{1}{2}$ y β spin $-\frac{1}{2}$.

A continuación los orbitales pueden llenarse uno con cada electrón. La situación de menor energía corresponde al máximo spin total según las reglas de Hund con lo que se tiene el estado

$$\psi = b_{2g} \alpha (1) \cdot b_{1g} \alpha (2)$$

Este estado es triplete y también, como el anterior, de simetría par, pues es producto de dos funciones de esta simetría. Se designa ${}^3A_{2g}$ y el primero ${}^1A_{1g}$. Las dos posibilidades siguientes, un electrón en cada orbital con spin total cero, se combina para dar la función de onda adecuada

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{Bmatrix} b_{2g} \alpha (1) & b_{2g} \beta (2) \\ b_{1g} \alpha (1) & b_{1g} \beta (2) \end{Bmatrix}$$

El último caso, los dos electrones en el orbital b_{1g} , resulta también singlete y se describe por la función

$$\psi = b_{1g} \alpha (1) \cdot b_{1g} \alpha (2)$$

recibieron la notación ${}^1A_{1g}$ mientras que la combinación anterior se nota por ${}^1A_{2g}$.

Este llenado se puede representar en la forma de la figura 4, en la que se han señalado también las tres transiciones electrónicas teóricamente posibles. Una de las hipótesis de este esquema es que a efectos espectroscópicos, sólo son de interés estas transiciones, debido a que para excitar algunos de los seis electrones restantes se necesita una energía superior.

La dependencia de estos niveles con el parámetro de tetragonalidad, Δ_2 , relacionado con la separación electrónica $b_{2g} - b_{1g}$ y los parámetros de Condon-Shortley es, según los autores citados (2):

$${}^1A_{1g} = 4(F_2 + 9F_4) + \Delta_2 - [(35F_4)^2 + \Delta_2^2]^{\frac{1}{2}}$$

$${}^3A_{2g} = 4F_2 - 69F_4 + \Delta_2$$

$${}^1A_{2g} = 4F_2 + F_4 + \Delta_2$$

$${}^1A_{1g} = 4(F_2 + 9F_4) + \Delta_2 + [(35F_4)^2 + \Delta_2^2]^{\frac{1}{2}}$$

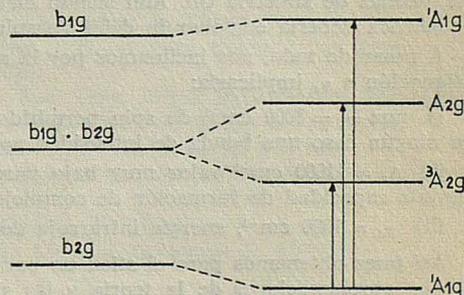


FIG. 4

Realmente, la posición del nivel fundamental no queda fija de un modo invariante y puede esperarse que tanto ${}^1A_{1g}$ como ${}^3A_{2g}$ resulten de energía mínima según sean los valores de Δ_2 para unos F_2 y F_4 determinados. La conducta magnética del complejo depende de esta estabilización. Normalmente los compuestos a los que se asocia la tetragonalidad fuerte (bidentados en el plano con ausencia de ligandos axiales o bien muy alejados) son diamagnéticos pero, según este esquema basta que

$$\text{Energía } {}^3A_{2g} < \text{Energía } {}^1A_{1g}$$

o lo que es lo mismo,

$$\Delta_2 < 9900 \text{ cm}^{-1} \quad (F_4 = 100 \text{ cm}^{-1}, F_2 = 1000 \text{ cm}^{-1})$$

para que el complejo resulte paramagnético.

Nuestros complejos son diamagnéticos y por tanto $\Delta_2 > 9900$, lo que permite predecir las tres transiciones a partir de ${}^1A_{1g}$ como nivel fundamental.

El sistema de bandas será:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= {}^3A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} = -105F_4 + [(35F_4)^2 + \Delta_2^2]^{\frac{1}{2}} \\ \nu_2 &= {}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} = -35F_4 + [(35F_4)^2 + \Delta_2^2]^{\frac{1}{2}} \\ \nu_3 &= {}^1A_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g} = 2[(35F_4)^2 + \Delta_2^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

La primera transición es de spin prohibido y por ello debe presentar, caso de ser observada, un coeficiente de extinción muy pequeño.

La segunda banda podrá observarse, según nuestros cálculos, desde 7000 cm^{-1} (cuando $\Delta_2 = 9.900$) en adelante y a energías cada vez mayores en la medida en que crezca Δ_2 . La tercera banda en los diamagnéticos debe aparecer siempre por encima de 21000 cm^{-1} .

Nosotros encontramos el tránsito más intenso en 22750 cm^{-1} como valor medio entre los cuatro halogenuros (separaciones relativas menores del 2 %). Por tanto este tránsito puede asignarse tanto a ν_2 como a ν_3 pero no a ν_1 , dada la elevada intensidad observada.

Si se asigna a ν_2 resulta un $\Delta_2 = 26000 \text{ cm}^{-1}$. Este Δ_2 sitúa a ν_3 en 52.500 cm^{-1} zona de alta energía que no puede ser detectada por nuestros aparatos. Así mismo este Δ_2 da para ν_1 un valor de 15750 cm^{-1} . Esta banda sí que podría ser observada pero, de hecho, no aparece en absoluto en ninguno de los cuatro espectros de los halogenuros en fase sólida. Sin embargo, en los espectros en DMSO sí aparece una débil presencia de una banda en 16130 cm^{-1} en los casos de los yoduros y el bromuro de Ni(stien) $_2^{++}$. El fluoruro de Ni(stien) $_2^{++}$ no se disuelve en DMSO y el cloruro, como ya hemos señalado (10), da una banda clara en 16130 cm^{-1} de un índice de extinción del orden de 3, además de otra banda débil en 9523 cm^{-1} . En ningún caso, pues, puede contrastarse esta previsión teórica con datos experimentales fidedignos puesto que en la única situación cierta (Ni(stien) $_2\text{Cl}_2$ en DMSO) las bandas de 9523 y 16130 cm^{-1} pueden tener un origen totalmente distinto dado que es posible una coordinación del DMSO al ión plano Ni(stien) $_2^{++}$. En este caso el espectro debería presentar una contribución octaédrica en las zonas que se observan las bandas de simetría Oh. Aun siendo ciertas las dos opciones pensamos que la banda octaédrica debería englobar la débil de spin prohibido.

A pesar de todo, nos inclinamos por la asignación de la banda de 22750 a ν_2 , pues una asignación a ν_3 implicaría:

i) una $\nu_2 = 8000 \text{ cm}^{-1}$ de spin permitido y por tanto intensa y no hemos observado en ningún caso una banda de intensidad apreciable.

ii) $\Delta_2 = 11000 \text{ cm}^{-1}$ valor muy bajo para una molécula como la estilbendiamina con elevada capacidad de formación de complejos planocuartados.

iii) $\nu_1 = 1000 \text{ cm}^{-1}$, energía infrarroja demasiado baja para un salto electrónico.

Así pues obtenemos para el stien un parámetro de tetragonalidad $\Delta_2 = 26000 \text{ cm}^{-1}$.

Las aproximaciones de la teoría y las simplificaciones del cálculo nos obligan a desistir de la idea de dar valor absoluto a estos resultados. Su validez podrá juzgarse únicamente tras la aplicación, en idénticas condiciones, del esquema de cálculo aquí señalado a otros complejos de estructura análoga en los que actúen de ligandos moléculas que resulten familiares en la química de coordinación. Lógicamente pensamos en las moléculas ya utilizadas para contraste en el caso de los complejos pseudoctaédricos. Pero aquí encontramos la dificultad de que sólo la etilendiamina entre todos los ligandos tomados como referencia es capaz de formar complejos planocuartados con el níquel y, además, poco estables. En efecto el Ni(en) $_2(\text{ClO}_4)_2$ es un complejo que se obtiene por mezcla directa de Ni(ClO $_4$) $_2$ y «en» en cantidades estequiométricas. Los cristales azules que apare-

cen así se convierten en amarillos por la acción del P_2O_5 en vacío o con suave calentamiento. Realizamos el espectro visible de este complejo amarillo y resultó análogo a los de $Ni(stien)_2^{++}$, con una única banda en 21500 cm^{-1} lo que permitió calcularse un $\Delta_2 = 24.800\text{ cm}^{-1}$.

De nuevo, en la familia de los complejos planocuartados, encontramos, dentro del margen que permiten las aproximaciones hechas, un dato espectroscópico que ratifica la mayor capacidad del stien para la formación de complejos planocuartados respecto a la etilendiamina, resultado en concordancia con los obtenidos sobre el grupo pseudooctaédrico. Esta concordancia la entendemos en el sentido de que de este grupo se obtiene que $\mu_{stien} > \mu_{en}$, lo que se traduce en una perturbación mayor por parte de los nitrógenos amínicos. Posiblemente, ello lleva a una mayor robustez del enlace $N \dots Ni_2^{++}$ plano que no disfruta el $Ni(en)_2^{++}$ plano. Puede pues apreciarse que cuanto mayor es el campo ecuatorial en los complejos octaédricos tanto más estable es la configuración plana correspondiente. Ello nos lleva a considerar que en la serie: agua ($\mu = 1.62$) \rightarrow stien ($\mu = 2.26$) sólo los dos quelantes superiores («en» y stien) sean capaces de formar complejos planocuartados y que, dentro de ellos el de stien sea más estable que el formado por la etilendiamina. Este paralelismo entre $\mu_{stien} > \mu_{en}$ y $\Delta_2(stien) > \Delta_2(en)$ es el que nos lleva a colocar al stien a la cabeza de la serie descrita y consecuentemente a la cabeza de la tendencia máxima a la planocuartaridad en sus complejos con Ni^{++} entre todos los ligandos aquí comentados.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Dr. R. Cid Palacios sus sugerencias y fructíferas discusiones en el desarrollo de este trabajo.

Uno de nosotros (L. P.) agradece también a la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación la concesión de una beca para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. BALLHAUSEN, C. J. — Dan. Mat. Fys. Medd. 29, 8, 3 (1955).
2. BALLHAUSEN, C. J. and LIEHR, A. — J. Amer. Chem. Soc. 81, 538 (1959).
3. HIGGINSON, W. C. E., NYBURG, S. C. and WOOD, J. S. — Inorg. Chem. 3, 468 (1964).
4. FURLANI, C. — Gazz. Chim. Ital. 88, 279 (1958).
5. REEDIJK, VAN LEEUWEN and GROENEVELD. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 87, 129 (1968).
6. BALLHAUSEN, C. J. and JØRGENSEN, C. K. — Dan. Mat. Fys. Medd. 29, 14 (1955).
7. BALLHAUSEN, C. J. and ANCMON, E. M. — Dan. Mat. Fys. Medd. 31, 9 (1958).
8. DWYER, F. P. and MELLOR, D. P. — *Chelating agents and Metal Chelates*. Academic Press. New York (1964), pg. 108.
9. NARAIN, G. — Z. Anorg. Allgem. Chem., 347 (3-4), 215 (1966).
10. GÓMEZ BELTRÁN, F. y PUEYO, L. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 27, 4 (1972).

BOMBEO OPTICO EN CESIO. MEDIDA DE TIEMPOS DE RELAJACION DE $\langle S_z \rangle$ *

P O R

R. CORBALÁN y E. BERNABÉU

Departamento de Física Fundamental, Cátedra de Optica.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The different theoretical and experimental possibilities for the detection of $\langle S_z \rangle$ relaxation times in Cesium and foreign gas cells are discussed.

Using the beam detector method, we have measured $\langle S_z \rangle$ relaxation times in Cs-Ar and Cs-Ne cells in low pressure regions. From these measurements, the diffusion coefficients D_0 of Cs in these gases are calculated, obtaining values of 0.113 cm²/sec and 0.145 cm²/sec at 760 Torr and 0°C respectively, relaxation times have been measured in high pressure regions.

Introducción

Esencialmente, el Bombeo Optico es un método para producir mediante irradiación óptica, cambios importantes en la distribución de poblaciones relativas de los diferentes subniveles del estado fundamental de los átomos. Si esos cambios se producen en las poblaciones de los subniveles magnéticos tendremos bombeo Zeeman, mientras que si se actúa sobre las poblaciones de los subniveles hiperfinos tendremos bombeo hiperfino.

El estudio de la relajación del bombeo óptico, en presencia de gases tampón, puede emprenderse a partir de cualquiera de los dos tipos de bombeo que hemos mencionado. Nosotros hemos preferido utilizar bombeo Zeeman por varias razones:

1) Aun siendo experimentalmente más fácil la obtención de bombeo Zeeman que hiperfino en el Cesio, del estudio del bombeo Zeeman puede obtenerse más información sobre la interacción Cesio-gas tampón que del estudio del bombeo hiperfino (naturaleza y orden de magnitud de la interacción, duración de las colisiones Cesio-gas tampón, etc.). Además, en determinadas circunstancias, del estudio de la relajación del bombeo Zeeman pueden deducirse, como veremos, resultados acerca de la relajación del bombeo hiperfino aun sin necesidad de tener que producirlo.

2) Existe una gran dispersión entre los valores publicados hasta el momento de los parámetros característicos (coeficiente de difusión y secciones eficaces de colisión) de la relajación del bombeo Zeeman en células de Cesio-gas tampón, dándose el caso de que no coinciden entre sí y ninguno de ellos. Nosotros pensamos que esta dispersión de valores se debe fundamentalmente a causas de tres tipos:

* El trabajo que se recoge en este artículo es parte de la Tesis Doctoral del Dr. R. Corbalán, que se leyó el 16 de diciembre de 1972, en la Facultad de Ciencias de Zaragoza, obteniendo la calificación de «Sobresaliente Cum Laude».

a) En gran parte de los trabajos no se precisa el observable cuya relajación se está midiendo, circunstancia particularmente grave si se tiene en cuenta que, aun en las mismas condiciones experimentales, los diferentes observables del sistema atómico relajan con constantes de tiempo muy diferentes.

b) En la mayoría de los trabajos no se hace una discusión adecuada de la ecuación de difusión que da la evolución en el tiempo de los diversos observables del sistema atómico cuando se dan simultáneamente la relajación por colisiones con la pared de la célula y por colisiones con las moléculas del gas tampón.

c) Los métodos experimentales adoptados no han sido los más adecuados.

El propósito de este trabajo ha sido la medida de tiempos de relajación de $\langle S_z \rangle$ en vapores de Cesio, encerrados junto con gases tampón en células de vidrio pyrex, y orientados por bombeo Zeeman. La medida de los tiempos de relajación permite la posterior determinación de parámetros característicos de la relajación; con el fin de obviar en nuestro trabajo las posibles causas de dispersión en los valores de ellos, se analizan previamente cada una de estas causas fijándose las condiciones de experimentación más adecuadas.

I. Evolución en el tiempo de los diversos observables

Resumimos aquí los principales resultados obtenidos¹⁾ en el estudio de la influencia de la presión de gas tampón sobre la evolución en el tiempo del valor medio $\langle V \rangle$ de un observable V cuando la relajación de los átomos alcalinos se debe a los dos procesos siguientes:

- i) Colisiones sobre la pared después de su difusión en el gas.
- ii) Colisiones contra los átomos del gas tampón.

En este caso es preciso resolver la ecuación de difusión

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle V \rangle = D \nabla^2 \langle V \rangle - K \langle V \rangle \quad (\text{I.1})$$

donde D es el coeficiente de difusión a la temperatura y presión de trabajo, y K viene dado, en el límite de pequeña densidad del alcalino, por

$$K = N \sigma_{\langle V \rangle} \bar{v}_{rel} \quad (\text{I.2})$$

donde N es la densidad de átomos del gas tampón, $\sigma_{\langle V \rangle}$ la sección eficaz de relajación del observable V por choques con el gas tampón y \bar{v}_{rel} es la velocidad relativa media del par alcalino-gas tampón.

El cálculo ha sido efectuado bajo el formalismo de la matriz densidad utilizando la hipótesis de que las interacciones correspondientes a los procesos de relajación i) y ii)

son interacciones aleatorias débiles de tipo magnético $\vec{S} \cdot \vec{H}(t)$. En estas condiciones se puede expresar de manera única un observable V cualquiera como una combinación lineal de observables V_i , que presentan la particularidad de que su evolución bajo el efecto de la relajación está caracterizada por una sola constante de tiempo tanto si se considera el proceso i) sólo (en ausencia de gas tampón) como si el único proceso es la relajación contra el gas tampón (a presiones de gas tampón muy elevadas).

Sin embargo cuando actúan simultáneamente los dos procesos, cada observable V_i evoluciona con una infinidad de constantes de tiempo $\tau_i^{(r)}$, cada uno de los cuales está asociado a un modo de difusión hacia la pared. El peso $p_i^{(r)}$ de cada modo depende de

la repartición geométrica de la magnitud física asociada al observable V_i en el instante inicial a partir del cual se estudia la relajación:

$$\langle V_i(t) \rangle = \langle V_i \rangle_0 \sum_r p_i^{(r)} e^{-t/\tau_i^{(r)}} \quad (\text{I.3})$$

donde

$$\frac{1}{\tau_i^{(r)}} = \frac{1}{T_i^{(r)}} + \frac{1}{T_i'} \quad (\text{I.4})$$

$1/T_i^{(r)}$ representa el efecto de la relajación sobre la pared del observable V_i , después de su difusión a través del gas tampón según el modo r .

$1/T_i'$ representa el efecto de la relajación del observable V_i por choques contra el gas tampón.

Antes de considerar el caso general representado por (I.3) vamos a dar los resultados obtenidos para $T_i^{(r)}$ y T_i' en función de los parámetros característicos del caso en estudio: geometría de la célula, naturaleza y presión del gas tampón, etc.

a) Estudio de la relajación bajo el efecto de choques contra la pared solamente

a) El estudio¹⁾ de F. Masnow-Seeuws y M. A. Bouchiat es válido tanto para paredes sin recubrir (que es nuestro caso) como para paredes tratadas con tapizados.

En ambos casos las propiedades desorientadoras de la pared vienen representadas por coeficientes α_i que representan la probabilidad de relajación del observable V_i en cada colisión contra la pared. En ausencia de gas tampón, la evolución de los observables V_i viene dada, por definición, por:

$$\begin{cases} \frac{d \langle V_i \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_i} (\langle V_i \rangle - \langle V_i \rangle_B) \\ \tau_v T_i \equiv \alpha_i \end{cases} \quad (\text{I.5})$$

donde $\langle V_i \rangle_B$ = valor medio del observable V_i en el equilibrio de Boltzmann.

La ecuación (I.5) define α_i a partir de la constante de tiempo de evolución de $\langle V_i \rangle$ en ausencia de gas tampón, T_i , y del tiempo de vuelo τ_v . Para células sin tratar $\alpha_i = 1$ cualquiera que sea el observable i . Por tanto en ausencia de gas, cualquier observable V evoluciona de la misma manera con la constante de tiempo $\tau_v = T_i$.

b) Cuando hay también gas tampón, se debe introducir otro parámetro para cada observable, que depende a la vez de las propiedades de la pared (α_i) y de la presión del gas tampón. Este nuevo parámetro viene dado por

$$\mu_i = \frac{3}{2\lambda_i} \frac{\alpha_i}{2 - \alpha_i} \quad (\text{I.6})$$

donde λ_i es el recorrido libre medio de transporte del Cs en el gas tampón a presión p . Si la pared no está tratada

$$\mu_i = \frac{3}{2\lambda_i} \quad (\text{I.7})$$

lo que expresa que μ_i es el mismo para todos los observables V_i .

Es sabido que para que la teoría de la difusión sea válida debe satisfacerse la condición $\lambda_i \ll R$, siendo R el radio de la célula. Esta condición se satisface al emplear

gas tampón siempre que su presión no sea excesivamente pequeña. En todos los casos estudiados por nosotros se ha tenido $\lambda_i \ll R$, o bien $\mu_i R \gg 1$.

c) En función de los parámetros procedentes, del coeficiente de difusión D_0 del Cs en el gas a la presión de referencia p_0 y del radio R de la célula, $T_i^{(r)}$ viene dado a la presión p , por la expresión

$$\begin{cases} \frac{1}{T_i^{(r)}} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{h_r^2(\mu_i R)}{R^2} \\ D = D_0 p_0/p \end{cases} \quad (I.8)$$

donde $h_r(\mu_i R)$ es la solución de la ecuación $\operatorname{tg} h = h/(1 - \mu_i R)$ comprendida entre $(r-1)\pi$ y $r\pi$.

La solución aproximada de esta ecuación en nuestro caso límite particular, para $\mu_i R \gg 1$, da

$$h_r = r\pi \quad \text{y} \quad \frac{1}{T_i^{(r)}} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{r^2 \pi^2}{R^2} \quad (I.9)$$

Vemos, pues, que en estas condiciones $T_i^{(r)}$ es el mismo para todos los observables V_i , y en todo el dominio de presiones para el que es válida la ecuación de difusión, $1/T_i^{(1)} = 1/T^{(1)}$ viene representado por una hipérbola (Fig. I.1).

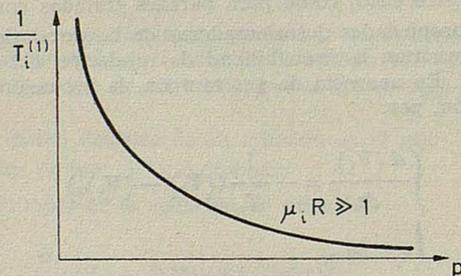


FIG. I.1

b) Estudio de la relajación bajo el efecto de choques contra el gas tampón solamente

Cuando sólo se tiene esta causa de relajación, el observable V_i evoluciona según la ecuación

$$\frac{d\langle V_i \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_i'} (\langle V_i \rangle - \langle V_i \rangle_B)$$

con

$$\frac{1}{T_i'} = N_0 \beta_i \sigma \bar{v}_{rel} p/p_0 \quad (I.10)$$

donde $N_0 \equiv$ número de átomos de gas tampón por unidad de volumen a la presión p_0 , $\bar{v}_{rel} \equiv$ velocidad relativa Cs-gas tampón

$$\bar{v}_{rel} = 4 \sqrt{\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (I.11)$$

siendo M_1 y M_2 las masas atómicas del Cs y el gas tampón

$\sigma \equiv$ sección eficaz de relajación alcalino-gas tampón.

$\beta_i \equiv$ número que depende del observable V_i y del spin nuclear I del alcalino.

El cálculo teórico²⁾ demuestra que bajo el efecto de una interacción relajadora, aleatoria, débil, de tipo magnético, si nos limitamos exclusivamente a las magnitudes longitudinales, existen $4I + 1$ observables V_i , siendo I el spin nuclear del alcalino. En campo débil, la naturaleza de estos observables es independiente del tiempo de correlación de la interacción. De entre estos $4I + 1$ quizás los más significativos sean:

$\langle I_z \rangle \equiv$ polarización nuclear longitudinal,

$\langle V_e \rangle \equiv$ combinación lineal de $\langle I_z \rangle$ y $\langle S_z \rangle$ (polarización electrónica longitudinal), definido por

$$\langle V_e \rangle = \langle S_z \rangle - \frac{2}{(2I + 1)^2 - 2} \langle I_z \rangle \quad (\text{I.12})$$

$\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, relacionado con la diferencia δ entre las poblaciones de los niveles hiperfinos $F_{\pm} = I \pm 1/2$ por

$$\delta = \frac{4 \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle + 1}{2I + 1} \quad (\text{I.13})$$

$\langle I_z \rangle$, $\langle V_e \rangle$ y $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ relajan con la constante de tiempo única T_n' , T_e' y $T_{H'}$, respectivamente. Es de notar que $\langle S_z \rangle$ no es un observable V_i puesto que no se relaja con una constante de tiempo única.

Se tiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_e'} &= C \left[\frac{j(\omega_F) - j(\Delta W)}{(2I + 1)^2} + j(\Delta W) \right] \\ \frac{1}{T_n'} &= \frac{C}{(2I + 1)^2} [j(\omega_F) + j(\Delta W)] \\ \frac{1}{T_{H'}} &= C j(\Delta W) \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

donde $C = 1/T_{S_z}$ es la inversa del tiempo de relajación de $\langle S_z \rangle$ para un spin 1/2 no acoplado a un spin nuclear*. $j(\omega) = 1/(1 + \omega^2 \tau_c^2)$ siendo τ_c el tiempo de correlación de la interacción. Los valores de esta función que aparecen en (I.14) se toman para la frecuencia Zeeman, ω_F , e hiperfina, ΔW , del estado fundamental.

En fase gaseosa puede suponerse en principio que el tiempo de correlación sea el tiempo que dura una colisión (del orden de 10^{-12} seg.). Si no existen otros tiempos de correlación más largos, puesto que τ_c es muy pequeño se tendrá $j(\Delta W) = j(\omega_F) = 1$, en cuyo caso las expresiones (I.14) se simplifican para dar

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_e'} &= C \\ \frac{1}{T_n'} &= \frac{2C}{(2I + 1)^2} \\ \frac{1}{T_{H'}} &= C \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

* Esta condición se presenta, en el caso del Cs, al trabajar a campos magnéticos H muy elevados ($\sim 10^4$ G) de tal manera que esté totalmente roto el acoplamiento hiperfino³⁾.

Es de señalar que estas expresiones (I. 15) para los diferentes tiempos de relajación *no dependen* de ω_F (o lo que es lo mismo de H_0). Haciendo variar pues, \vec{H}_0 podemos comprobar si el tiempo de correlación de la interacción satisface la condición $j(\Delta W) = j(\omega_F) = 1$. En caso de que los tiempos de relajación medidos dependan de \vec{H}_0^* , a partir de las ecuaciones (I. 14), se puede, al menos en principio, determinar $j(\omega_F)$ y $j(\Delta W)$ a partir de las cuales, por transformación inversa de Fourier, se llega a la función de correlación de la interacción⁴). Si por el contrario, los tiempos de relajación T_e' y T_n' medidos para $\langle S_z \rangle$ no dependen del campo magnético estático \vec{H}_0 , quiere ello decir que se satisfacen las relaciones (I. 15), con lo que de la medida de T_e' y T_n' (o de uno de ellos solamente) podemos deducir C y por tanto la constante de tiempo de la relajación del bombeo hiperfino en las mismas condiciones de presión y temperatura en que se hayan determinado T_e' y T_n' . De ahí que dijésemos en la introducción que, en determinadas condiciones, de los datos de la relajación de $\langle S_z \rangle$ podía obtenerse información sobre la relajación del bombeo hiperfino aun sin necesidad de llegar a producir inversión de población entre los niveles hiperfinos.

Si llamamos σ a la sección eficaz de relajación para un isótopo alcalino que no tuviese spin nuclear, y que estaría caracterizado, por tanto, por una constante de tiempo única T_{1s}' , se tendrá que β_i viene dado por

$$\beta_i = \frac{T_{1s}'}{T_i'} \quad (\text{I. 16})$$

c) Estudio de la relajación bajo el efecto simultáneo de los dos procesos anteriores

Consideraremos únicamente el caso que nosotros hemos tratado experimentalmente: células de vidrio pyrex sin tratar ($\alpha_i = 1$) y $\lambda_i \ll R$.

Se sabe que bajo el efecto de dos interacciones relajadoras no relacionadas, las constantes de tiempo $\tau_i^{(\tau)}$ vienen dadas por:

$$\frac{1}{\tau_i^{(\tau)}} = \frac{1}{T^{(\tau)}} + \frac{1}{T_i'} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{r^2 \pi^2}{R^2} + \frac{1}{T_i'} \quad (\text{I. 17})$$

Hemos visto anteriormente que con $\alpha_i = 1$ el efecto de la pared es el mismo para todos los observables, de ahí que pongamos $T^{(\tau)} = T_i^{(\tau)}$.

A presiones bajas del gas tampón será dominante la relajación sobre la pared, despreciado $1/T_i'$, se tendrá $\tau_i^{(\tau)}/\tau_i^{(1)} = T^{(\tau)}/T^{(1)} = 1/r^2$ con lo que las constantes de tiempo de relajación se hacen tanto más cortas a medida que se hace más elevado el modo de difusión r .

Por el contrario, a presiones elevadas la relajación está causada principalmente por las colisiones con el gas, y el tiempo de relajación es inversamente proporcional a la presión. El bombeo se destruye ahora sobre el gas antes de tener tiempo suficiente para difundirse, con lo que aparecerá la misma constante de tiempo T_i' en todos los modos.

En la zona de presiones intermedias, la curva $C_i^{(\tau)}$ que representa $1/\tau_i^{(\tau)}$, para observable V_i , en función de la presión, se obtienen sumando la hipérbola $H^{(\tau)}$ (independientemente de V_i) de ecuación:

$$\frac{1}{T^{(\tau)}} = \frac{D_0 p_0 \pi^2}{R^2} \frac{r^2}{p}$$

* Sería el caso, por ejemplo, de que se formasen moléculas metastables Cs-gas tampón, en cuyo caso el tiempo de correlación de la interacción sería el tiempo de vida media de la molécula: tiempo que separa dos colisiones Cs-gas ($\sim 10^{-8}$ seg.).

y la recta R_i' independiente de r pero dependiente de V_i) de ecuación:

$$\frac{1}{T_i'} = \frac{N_0 \beta_i \sigma \bar{v}_{rel}}{p_0} p$$

En la figura I.2 se representa, por ejemplo, $C_i^{(1)}$. Para obtener $C_i^{(2)}$, correspondiente al mismo observable, basta con sumar $4/T^{(1)}$ y $1/T_i'$.

Puesto que en nuestro trabajo hemos medido la evolución del observable $\langle S_z \rangle$, vamos a concretar el resto de la discusión a dicho observable:

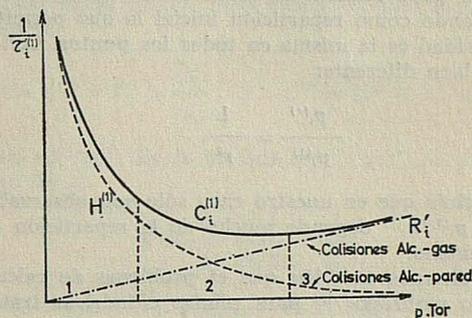


FIG. I.2

Conclusiones relativas a la relajación de $\langle S_z \rangle$

Para calcular los pesos $p_i^{(r)}$ de las constantes de tiempo $\tau_i^{(r)}$, es necesario hacer una hipótesis sobre la repartición inicial $\langle V_i \rangle_0$ de $\langle V_i \rangle$ en el volumen de la célula.

Frazen en el trabajo en que sentó los comienzos del estudio de la ecuación de difusión en el bombeo óptico, utilizó sólo el primer término del desarrollo en serie (I.3) «in the absence of detailed knowledge of the inicial distribution»⁵. En este trabajo Franzen realizó bombeo Zeeman y suponía también que el bombeo (es preciso hablar así puesto que no hizo la discusión del observable que estaba midiendo) relajaba con un sola constante de tiempo, que comparaba con el del primer modo de la solución de la ecuación de difusión.

Bernheim⁶ calculó la contribución del primer modo a la curva de relajación del bombeo de Zeeman en la hipótesis de que la distribución inicial del bombeo sea constante en todo el volumen de la célula. Su resultado, para células esféricas, es que sólo el 61 % de los átomos bombeados realajan según el primer modo. El montaje experimental de Bernheim es totalmente análogo al de Franzen, y tampoco hace la discusión del observable que está midiendo. Se ha realizado un cálculo análogo para células cilíndricas⁷, obteniéndose que el coeficiente (normalizado) del primer término es 0.52. Así mismo, para células esféricas y en el caso $\mu_i R \gg 1$, Masnuo-Seeuws⁸ ha realizado el cálculo suponiendo que la repartición inicial $\langle V_i \rangle_0$ del observable $\langle V_i \rangle$ es uniforme en todo el volumen de la célula, obteniendo que

$$\frac{p_i^{(r)}}{p_i^{(1)}} = \frac{1}{r^2} \quad (I.18)$$

Esta dependencia en r^2 indica que los modos de difusión de orden elevado tienen un

peso muy pequeño, y deja entrever que en la práctica sólo serán detectables los dos primeros modos de difusión.

Desde luego es lógico preguntarse si la hipótesis de repartición uniforme es realista, y deberemos admitir que no, puesto que sabemos que en las proximidades de la pared el bombeo tenderá hacia cero.

Legowski^{9, 10} observó que una señal del tipo de Franzen (Ver III) para relajación del bombeo Zeeman no podía ser interpretada con una sola exponencial, por lo que trató de interpretar este resultado como la suma de dos modos exponenciales, partiendo de la hipótesis de una distribución inicial del bombeo con simetría esférica pero no necesariamente uniforme. Sus resultados están en relativo buen acuerdo con la experiencia.

Teniendo en cuenta lo poco realista de la hipótesis de repartición uniforme, se ha rehecho¹¹ el cálculo tomando como repartición inicial la que permite alcanzar el haz de bombeo cuando su intensidad es la misma en todos los puntos. Con esta nueva hipótesis se obtiene un resultado bien diferente:

$$\frac{p_i^{(r)}}{p_i^{(1)}} = \frac{1}{r^4}, \quad (\text{I.18'})$$

por lo que podemos concluir que en nuestro caso sólo son observables los dos primeros modos, pero la relación $p_i^{(2)}/p_i^{(1)}$ depende mucho de la repartición $\langle V_i \rangle_0$ y es muy difícil poderla precisar de antemano.

A título informativo diremos también que el problema de calcular los pesos de los diferentes modos ha sido realizado^{12, 13} para células cilíndricas tratando la luz de bombeo como una «fuente» de átomos bombeados proporcional a la intensidad de la luz en el punto considerado, y con la condición de contorno de que el bombeo sea cero en las paredes y suponiendo una disminución exponencial en la luz del haz detector. (Ver III). En estos trabajos se emplea para detectar la relajación la capacidad que tienen los átomos bombeados con bombeo Zeeman, para girar el plano de polarización de un haz de luz (haz detector) que los atraviese.

Teniendo en cuenta los resultados de (I.18 y 18') podemos decir que en el caso general, la relajación de los observables del tipo V_i vendrá caracterizada por dos constantes de tiempo $\tau_i^{(1)}$ y $\tau_i^{(2)}$ asociadas a los dos primeros modos de difusión.

Como hemos visto en (I.12) el observable $\langle S_z \rangle$ es una combinación lineal de dos observables $\langle V_i \rangle$ ($\langle V_e \rangle$ e $\langle I_z \rangle$), por lo que en el caso general la relajación de $\langle S_z \rangle$ vendrá caracterizada por cuatro constantes de tiempo: $\tau_e^{(1)}$ y $\tau_e^{(2)}$ caracterizarán la evolución de $\langle V_e \rangle$ según los dos primeros modos de difusión, y $\tau_n^{(1)}$ y $\tau_n^{(2)}$ desempeñan el mismo papel en relación a $\langle I_z \rangle$. Así pues:

$$\langle S_z \rangle = p_e^{(1)} e^{-t/\tau_e^{(1)}} + p_e^{(2)} e^{-t/\tau_e^{(2)}} + p_n^{(1)} e^{-t/\tau_n^{(1)}} + p_n^{(2)} e^{-t/\tau_n^{(2)}} \quad (\text{I.19})$$

La relación $p_e^{(2)}/p_e^{(1)} = p_n^{(2)}/p_n^{(1)}$ depende de la repartición inicial de $\langle V_e \rangle_0$ e $\langle I_z \rangle_0$ en el volumen de la célula, y debe variar cuando se modifica, por ejemplo, el volumen de vapor alcalino aluminado por el haz de bombeo. La relación $p_e^{(1)}/p_n^{(1)}$ depende del valor $\langle V_e \rangle_0/\langle I_z \rangle_0$. Teóricamente si $\langle S_z \rangle_0 = 1/2$, $p_e^{(1)}/p_n^{(1)} = 3.42$ para nuestro caso ($I = 7/2$).

La relajación de $\langle S_z \rangle$ en la mayoría de los casos se puede describir, dentro de los errores experimentales, como la suma de dos funciones exponenciales de amplitudes diferentes^{2, 13, 14, 15}, y es de señalar que el segundo miembro de la ecuación (I.19), que es la suma de cuatro exponenciales, se reduce a dos solamente a presiones bajas y altas del gas tampón.

En efecto, como hemos visto en § c, a bajas presiones, la constante de tiempo asociada a un modo r dado no depende del observable V_i . Puesto que sabemos también que sólo aparecen los dos primeros modos, tendremos

$$\tau_e^{(1)} = \tau_n^{(1)} = T^{(1)} \quad \text{y} \quad \tau_e^{(2)} = \tau_n^{(2)} = T^{(2)} = \frac{T^{(1)}}{4}$$

siendo su peso relativo $p_n^{(2)}/p_n^{(1)} = p_e^{(2)}/p_e^{(1)}$. De la medida de $T^{(1)}$, se puede deducir el valor de coeficiente de difusión D_0

$$D_0 = \frac{p}{p_0} \frac{R^2}{\pi^2} \frac{1}{T^{(1)}}$$

Este caso se halla representado en la región 1 de la Fig. I.2.

En el caso de *presiones elevadas*, todos los modos de difusión relativos al observable V_i , se ven afectados por la misma constante de tiempo T_i' ya que en este caso la relajación sobre la pared es despreciable frente al efecto relajador del gas tampón. Puesto que $\langle S_z \rangle$ es una combinación lineal de dos observables V_i , también se tendrán en este caso dos constantes de tiempo:

$$\tau_n^{(1)} = \tau_n^{(2)} = T_n' = \frac{T_{1s}'}{\beta_n} \quad \text{y} \quad \tau_e^{(1)} = \tau_e^{(2)} = T_e' = \frac{T_{1s}'}{\beta_e}$$

siendo su peso relativo $p_n^{(1)}/p_e^{(1)}$. De la medida de T_n' y T_e' se puede deducir el valor de T_{1s}' , y por consiguiente de σ :

$$\sigma = \frac{p_0}{p} \frac{1}{N_0 \bar{v}_{rel}} \frac{1}{T_{1s}'}$$

Este caso está representado en la región 3 de la Fig. I.2.

Puesto que como hemos dicho, en la práctica sólo aparecen claramente dos exponenciales en la curva de relajación de $\langle S_z \rangle$, es claro que únicamente se podrán confrontar los resultados teóricos y experimentales en las zonas de bajas y altas presiones del gas tampón.

Otras consideraciones en torno a la ecuación de difusión

La interpretación más correcta que puede hacerse de los resultados experimentales, desde el punto de vista de la ecuación de difusión, se logra estudiando la relajación del bombeo hiperfino, ya que es un hecho observado experimentalmente que la curva de relajación del observable $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ es una sola exponencial, por tanto el tiempo de relajación está definido unívocamente. Para $\langle S_z \rangle$ la curva de relajación hemos dicho que experimentalmente aparece como la suma de dos exponenciales, por tanto se pueden definir dos constantes de tiempo fenomenológicas que, como hemos visto, sólo pueden interpretarse teóricamente en los rangos de bajas y altas presiones. Estos hechos no son sorprendentes si se tiene en cuenta el efecto del espín nuclear, ya que el número de subniveles implicados en la relajación del bombeo Zeeman es $2(2I + 1)$, mientras que en la relajación hiperfina intervienen prácticamente sólo dos subniveles.

El método de análisis de la ecuación de difusión con bombeo hiperfino que describimos en sus trazos esenciales a continuación, ha sido desarrollado^{(11), (12), (16)} por la escuela de Pisa. El proceso de relajación en bombeo hiperfino está causado por tres acciones diferentes: colisiones con las paredes, con el gas tampón y colisiones de cambio de espín. Los dos primeros factores están presentes también en un vapor bombeado con bombeo Zeeman, mientras que el tercero es típico del bombeo hiperfino, ya que lógicamente, las colisiones de cambio de espín no afectan al bombeo Zeeman puesto que el momento angular debe conservarse. La probabilidad de relajación $1/\tau$ para el observable $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ viene dada por

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{ex}}$$

donde τ es el tiempo de relajación medido experimentalmente, $1/\tau_0$ es la probabilidad de relajación por choques contra la pared y el gas tampón, y $1/\tau_{ex}$ tiene en cuenta los efectos de las colisiones de cambio de spin. Este último término es proporcional a la densidad de átomos alcalinos, por lo que para obtener el valor de τ_0 se debe medir τ a diferentes temperaturas y extrapolar a densidad cero de alcalino.

Los tiempos de relajación extrapolados, τ_0 , dependen de los dos parámetros D_0 y $\sigma_{\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle}$ (coeficiente de difusión y sección eficaz de relajación hiperfina alcalino-gas tampón). Se obtiene una expresión teórica para la señal de relajación $\Delta(t)$ resolviendo una ecuación de difusión como la dada en (I.1), en la que se sustituye $\langle V \rangle$ por $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, y se imponen condiciones de contorno acordes con la geometría del sistema. El resultado para paredes completamente desorientadoras es la función

$$\Delta(t) = \Delta_0 \sum_{iv} B_{iv} e^{-t/\tau_{iv}} \quad (\text{I.20})$$

donde τ_{iv} son los tiempos de relajación de los diferentes modos de difusión y los pesos B_{iv} dependen principalmente de la geometría del sistema. En las referencias citadas^{(2), (4), (6)} hay fórmulas detalladas en las que se dan τ_{iv} y B_{iv} . El tiempo de relajación teórico, t_r , se define por la ecuación

$$\Delta(t_r) = \frac{1}{e} \Delta(t=0) \quad (\text{I.21})$$

Los resultados obtenidos de la solución de esta ecuación deben compararse con los valores τ_0 medidos experimentalmente. Mediante un computador (dada la complicada estructura de (I.20) y (I.21) se buscan los valores de D_0 y $\sigma_{\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle}$ que ajusten mejor los datos teóricos con los experimentales.

Nótese que con este procedimiento se evita tener que hacer suposiciones más o menos simplificadoras acerca del número de modos de difusión que intervienen en la señal experimental. Así mismo debe notarse que, en el caso de $\langle S_z \rangle$, debido a la existencia de dos constantes de tiempo fenomenológicas no es posible definir una ecuación del tipo (I.20).

II. Condiciones teóricas para la obtención y detección del observable S_z

a) Obtención de $\langle S_z \rangle_0 \neq 0$

El bombeo Zeeman produce diferencias de población entre los subniveles magnéticos del estado fundamental de los átomos, para lo cual deben situarse éstos en un campo magnético estático uniforme \vec{H}_0 , con el fin de que los subniveles magnéticos se encuentren separados.

a) Bombeo Zeeman en vapores alcalinos puros

Este método de bombeo consiste en iluminar el vapor alcalino, en la dirección del campo magnético estático \vec{H}_0 , con luz resonante polarizada circularmente, por ejemplo σ^+ ; los átomos del subnivel Zeeman m_F del estado fundamental pasan al subnivel $m_F' = m_F + 1$ del estado excitado; al volver de nuevo por emisión espontánea al estado fundamental, se reparten entre los subniveles $m_F, m_F + 1, m_F + 2$, de acuerdo con las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas. Se encuentra así transferida a los átomos una parte del momento angular de los fotones excitadores; los átomos se acumulan en los subniveles de valores altos de m_F , con lo que sus momentos magnéticos

se encuentran parcialmente orientados. O lo que es lo mismo, se están superpoblando los subniveles con $S_z = + 1/2$.

El vapor alcalino puede ser iluminado con la raya D_1 , con la raya D_2 o con ambas a la vez.

Un cálculo detallado de este tipo de bombeo para el caso del Cs, ha sido realizado por W. B. Hawkins¹⁷⁾.

Es evidente que el esquema anterior sólo es válido cuando los átomos no sufren ninguna interacción durante su breve estancia en el estado excitado, tal como sería el caso de bombeo en haces atómicos.

b) *Bombeo Zeeman en presencia de gases tampón. (Bombeo tipo Dehmelt)*

El uso de gases tampón tiene importantes consecuencias en el proceso del bombeo¹⁸⁾. Si la presión del gas tampón es suficientemente elevada, el tiempo medio entre colisiones alcalino-gas tampón se hace menor que la vida media del estado excitado, y muchos de los átomos excitados sufren colisiones con los átomos del gas tampón antes de volver al estado fundamental. Estas colisiones inducen transiciones entre los subniveles Zeeman (e hiperfinos) del estado excitado, y como consecuencia la luz reemitida es completamente despolarizada¹⁹⁾.

Si los átomos sufren colisiones con el gas tampón durante su breve estancia en el estado excitado, también sufrirán colisiones en el estado fundamental. Para que siga siendo posible bombear en estas condiciones, es preciso que las colisiones que sufren los átomos en el estado fundamental no los desorienten, es decir, que no induzcan transiciones entre los subniveles Zeeman del estado fundamental. Afortunadamente el estado fundamental de los alcalinos es un estado S, y se ha demostrado²⁰⁾ que las colisiones no inducen transferencias entre los subniveles magnéticos si el estado electrónico es un estado S. En este caso, el momento magnético es enteramente espinorial, y sólo se inducen transiciones si parte del momento magnético es orbital, es decir, en estados tales como P o D.

Si suponemos que la presión del gas tampón es suficientemente elevada, los átomos excitados, a causa de las colisiones, se distribuirán por igual entre los diversos subniveles Zeeman del estado excitado antes de caer el estado fundamental. Como consecuencia de esto, todos los subniveles Zeeman del estado fundamental se pueblan a la misma velocidad. En este caso extremo resulta que si queremos establecer diferencias de población entre los subniveles Zeeman del estado fundamental, deberemos establecer diferentes velocidades de excitación para cada subnivel, con lo que resultará más poblado el nivel menos absorbente. Ahora bien, cuando el estado fundamental es un estado S se presenta una dificultad: las reglas de suma establecen que si se suman las probabilidades de absorción de un estado S a todo un multiplete (p. ej., transiciones $S_{1/2} \rightarrow P_{1/2}$ y $P_{3/2}$) resultan ser iguales las probabilidades de transición para cada uno de los subniveles del estado fundamental. Es decir, que si iluminamos con las rayas D_1 y D_2 , de igual intensidad, polarizadas ambas σ^+ , por ejemplo, no se obtendrá orientación de los átomos. Por tanto, si se quieren establecer diferencias de población se debe emplear luz cuya distribución espectral no sea uniforme sobre las componentes de estructura fina²¹⁾. Esto se logra en la mayoría de los casos mediante filtros interferenciales que seleccionan una de las componentes: D_1 o D_2 . Otro procedimiento podría ser iluminar con las dos rayas de resonancia pero polarizadas en sentidos opuestos.

El esquema del bombeo Dehmelt que acabamos de presentar es, evidentemente, una simplificación del problema real, puesto que hemos supuesto que se producen una termalización completa del estado excitado.

Evidentemente, a medida que aumentamos la presión del gas tampón, partiendo de cero, vamos cubriendo todos los casos posibles, y se pasa gradualmente del bombeo tipo Kastler al bombeo tipo Dehmelt. Es de señalar aquí que si se bombea con la raya D_1 , el signo de la polarización $\langle S_z \rangle_0$ obtenida es el mismo cualquiera que sea la presión p del gas tampón, y su valor absoluto depende poco de p si el haz es suficientemente

intenso. Sin embargo en el bombeo con la raya D_2 existe para cada gas un valor p de la presión para el cual $\langle S_z \rangle_0 = 0$, y esto cualquiera que sea la intensidad del haz, ya que el signo de $\langle S_z \rangle_0$ cambia al pasar de bombeo tipo Kastler a bombeo tipo Dehmelt.

Para estudiar la relajación en presencia de gases tampón es preciso hacer muchas medidas a diferentes presiones, por lo que si se quieren obtener valores de $\langle S_z \rangle_0$ comparables en todos los casos deberá emplearse para bombear la raya D_1 . Por otra parte, las lámparas de descarga sin electrodos emiten con mayor intensidad en esta raya que en la D_2 .

Finalmente queremos señalar que la homogeneidad del campo magnético estático, \vec{H}_0 , es más crítica al trabajar con gases tampón que en el bombeo tipo Kastler, ya que en éste las posibles inhomogeneidades se ven promediadas por el movimiento de los átomos, mientras que con gas tampón los átomos se encuentran «confinados» en una determinada región.

b) Detección de $\langle S_z \rangle$

Como veremos en III, el método más idóneo para estudiar la relajación del observable S_z es el método del haz detector. Esto hace que debamos elegir para la detección una longitud de onda diferente a la del haz de bombeo con el objeto de evitar enmascaramiento de la señal. Puesto que hemos elegido para bombear la raya D_1 , en la detección emplearemos la raya D_2 . Por tanto, la discusión que sigue se limita a la significación de la luz absorbida por el sistema atómico de un haz de luz que contenga sólo la raya D_2 . Para ello recurriremos a la expresión de la luz absorbida por unidad de tiempo, L_A , obtenida por M. A. Bouchiat^{(22), (23)} al adaptar al caso de los alcalinos la teoría cuántica del ciclo de bombeo óptico realizada por J. P. Barrat⁽²⁴⁾ y C. Cohen-Tannoudji^{(24), (25)}.

En la Fig. II.1 se muestra la estructura de los niveles $6^2S_{1/2}$, $6^2P_{1/2}$ y $6^2P_{3/2}$ del Cesio, así como las notaciones utilizadas en lo que sigue.

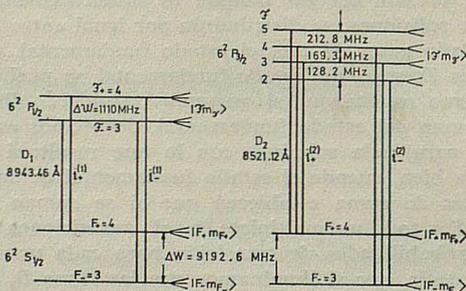


FIG. II.1

La anchura Doppler teórica en nuestras condiciones de trabajo ($T \sim 120^\circ\text{C}$) es de $\Delta = 450$ MHz. No obstante, las lámparas de descarga sin electrodos contienen junto con el Cs 3 Torr de Argon, y emiten con una anchura de raya superior a la anchura Doppler. La anchura observada* es de 2096 MHz. Lo que nos sitúa en el caso conocido en la literatura como de «raya estrecha»:

$$\begin{cases} \Delta > \Delta W \\ \Delta \pm \Delta W \end{cases} \quad (II.1)$$

* Este dato ha sido medido con la ayuda de un espectrómetro interferencial Fabry-Perot.

es decir, que la estructura hiperfina del estado excitado puede considerarse como no resuelta, estando constituido el perfil espectral de las rayas por dos líneas: i_+ e i_- (Fig. II.1).

El estado de polarización del haz de luz detector lo representamos por el vector unitario \vec{e}_λ , y el perfil espectral de las líneas por $u_\pm(k)$. En el tratamiento teórico se supone que $u_\pm(k)$ y \vec{e}_λ son los mismos en todo el volumen de la célula, es decir, se supone que la absorción es muy débil y la difusión múltiple despreciable.

Con todas estas consideraciones, la intensidad de luz absorbida por un sistema atómico de un haz de luz que contiene sólo la raya D_2 , viene dada²³⁾ por

$$L_A = \sum_{\substack{Fm_F \\ F'm'_F}} \frac{1}{2} (\Gamma_{F'} + \Gamma'_{F'}) \left\{ \delta_{F'm'_F}^{Fm_F} - \frac{4}{3} \langle Fm_F | \vec{e}_\lambda \cdot \vec{S} (e_{\lambda^*} \cdot \vec{S}) | F'm'_F \rangle \sigma_{Fm_F}^{F'm'_F} \right\} \quad (II.2)$$

donde

$$\Gamma_{F'} = 2 \int_0^{+\infty} u(k) |A_k|^2 dk \frac{\Gamma/2}{[k - \tilde{k}_0 + \vec{k}^0 \cdot \vec{v}]^2 + \Gamma^2/4}$$

en donde \vec{v} es la velocidad media de los átomos, Γ la anchura natural del nivel excitado ($\tau = 1/\Gamma$), \tilde{k}^0 la distancia energética entre el nivel F y el estado excitado y A_k representa la parte radial de la interacción entre los átomos y el campo de radiación.

Como $\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$, siendo $\vec{\sigma}$ ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$) las matrices de Pauli, que verifican la relación

$$(\vec{A} \cdot \vec{\sigma})(\vec{B} \cdot \vec{\sigma}) = (\vec{A} \cdot \vec{B}) + i(\vec{A} \wedge \vec{B}) \cdot \vec{\sigma}^{(43)}$$

puede ponerse

$$(\vec{e}_\lambda \cdot \vec{S})(e_{\lambda^*} \cdot \vec{S}) = \frac{1}{4} (\vec{e}_\lambda \cdot e_{\lambda^*}) + \frac{1}{2} i(\vec{e}_\lambda \wedge e_{\lambda^*}) \cdot \vec{S}$$

En particular, si se trata de un haz de luz polarizada circular (σ^+ ó σ^-) que se propaga formando un ángulo α con el campo magnético \vec{H}_0 (O_z), el estado de polarización vendrá dado por (Fig. II. 2).

$$\vec{e}_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pm i u_x + u_y \cos \alpha + u_z \sin \alpha)$$

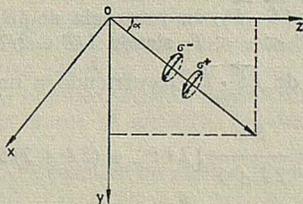


FIG. II-2

Con lo que (II, 2) resulta:

$$L_A^\pm = \sum_{\substack{Fm_F \\ F'm'_F}} \frac{1}{3} (\Gamma_{F'} + \Gamma'_{F'}) \left\{ \delta_{F'm'_F}^{Fm_F} \pm \langle Fm_F | S_z \cos \alpha | F'm'_F \rangle \cdot \sigma_{Fm_F}^{F'm'_F} \right\}$$

Expresión que desemboca en ²⁶⁾

$$\begin{aligned}
 L_A = & 4k(i^a_+ + i^a_-) \langle 1 \pm S_z \cos \alpha \rangle + \\
 & + 4k(i^a_+ - i^a_-) \frac{1}{2I + 1} \{4 \langle S \cdot I \rangle + 1 \\
 & \mp \langle S_z \cos \alpha \rangle \mp \langle I_z \cos \alpha \rangle\}
 \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Si se supone que no existen coherencias Zeeman e hiperfinas. $\Gamma_{F\pm} = 12k i^a_{\pm}$, que son proporcionales a las intensidades absorbidas de las rayas i_{\pm} (Fig. II.1).

De esta expresión dada se deducen las siguientes conclusiones:

a) Si $i^a_+ = i^a_-$

$$L_A^{\pm} = 4k(i^a_+ + i^a_-) \langle 1 \pm S_z \cos \alpha \rangle, \quad (\text{II.5})$$

de donde se ve que la señal obtenida sobre L_A en el transcurso de la relajación, ΔL_A , depende *exclusivamente* del observable S_z .

b) Si se detecta con luz natural

$$L_A = L_A^+ + L_A^- = 8k(i^a_+ + i^a_-) + \frac{8k(i^a_+ + i^a_-)}{2I + 1} \{1 + 4 \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle\},$$

de donde se deduce que la variación de la señal en el transitorio de relajación nos está midiendo la evolución del observable $\vec{S} \cdot \vec{I}$:

$$\Delta L_A = \Delta(L_A^+ + L_A^-) = \frac{32k}{2I + 1} (i^a_+ - i^a_-) \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle \quad (\text{II.6})$$

Esta expresión señala un método para verificar experimentalmente si se realiza la condición del caso a) ($i^a_+ = i^a_-$), ya que en estas condiciones $\Delta(L_A^+ + L_A^-) = 0$. Análogamente, puede comprobarse si $i^a_+ = i^a_-$ verificando que $\Delta L_A^+ = -\Delta L_A^-$.

c) Si $i^a_+ \neq i^a_-$, en (II.4) se ve que ΔL_A^{\pm} no sólo da la evolución de S_z sino que también aparece una contribución menor de los observables $\vec{S} \cdot \vec{I}$ e I_z . Teniendo en cuenta (§ I-B) la presencia del observable I_z no es crítica cuando se trata de medir la evolución de $\langle S_z \rangle$ ya que sabemos que éste relaja con las constantes de tiempo T_e y T_n y el observable I_z lo hace también con la constante de tiempo T_n . Sin embargo la presencia de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ puede conducir a errores graves en la determinación de las constantes de tiempo de relajación de $\langle S_z \rangle$; ya que $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, en presencia de $\langle S_z \rangle$, relaja con una pseudo-constante de tiempo τ tal que²⁶⁾: $T' < \tau < T$, siendo $1/T = 2/T_n$ y $1/T' = 1/T_n + 1/T_e$.

Puede evitarse la presencia de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ recurriendo a un método de detección diferencial, ya que

$$\begin{aligned}
 \Delta L_A^+ - \Delta L_A^- = & \frac{8k}{2I + 1} \{2I i^a_+ + (2I + 2) i^a_-\} \langle S_z \cos \alpha \rangle - \\
 & - \frac{8k}{2I + 1} (i^a_+ - i^a_-) \langle I_z \cos \alpha \rangle
 \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Además este tipo de detección presenta las ventajas de evitar las fluctuaciones de la lámpara y mejorar notablemente el cociente señal/ruido. No obstante, al ser necesario el empleo de dos fotomultiplicadores, habrá de tomarse la precaución de igualar sus sensibilidades.

III. Métodos experimentales para el estudio de la relajación de $\langle S_z \rangle$

Se describen aquí los rasgos fundamentales de los diferentes métodos experimentales utilizados por diversos autores para estudiar la relajación del bombeo Zeeman. Con lo que quedará justificada la elección del método de medida adoptado por nosotros para el presente trabajo y podremos comprender también alguna de las causas que contribuyen a la gran dispersión que aparece entre los resultados publicados hasta el momento.

Al trabajar en presencia de gases tampón resultan inoperantes los métodos de detección que se basan en el análisis de la polarización de la luz resonante de fluorescencia, por lo que no los consideraremos.

El estudio de la relajación puede hacerse con métodos *estáticos* o *dinámicos*; los primeros miden la relajación en condiciones estacionarias, mientras que los segundos siguen la evolución según la cual se crea o se destruye la orientación atómica. Aquí sólo consideramos los métodos dinámicos, puesto que para el estudio de transitorios de relajación son, indudablemente, mucho más apropiados que los métodos estáticos.

a) Transitorio de bombeo

Se estudia la luz transmitida, I^T , por la célula del haz de bombeo. Durante el intervalo de tiempo $(t_1 - t_0)$ (Fig. III.1) el haz de bombeo se mantiene interrumpido, por ejemplo mediante un obturador fotográfico invertido. Al abrir el obturador en el instante t_1 se observa el transitorio de bombeo.

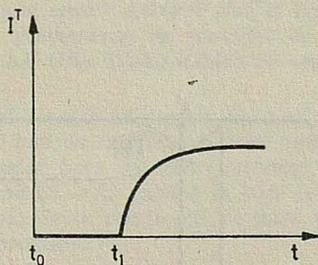
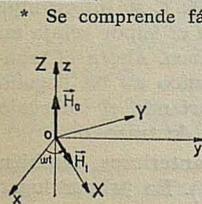


FIG. III.1

b) Método de Dehmelt²⁷⁾

Consiste en invertir bruscamente la dirección del campo magnético \vec{H}_0 . Al invertir el campo magnético, el vapor pasa de ser relativamente transparente (bombeado) a absorbente (bombeado en dirección opuesta), para retornar gradualmente bajo la acción de la luz de bombeo al estado inicial. Midiendo la luz transmitida en función del tiempo se tiene una señal que representa la ley según la cual el vapor, inicialmente orientado en dirección contraria a la del haz de bombeo, resulta bombeado nuevamente en la dirección primitiva. Este método presenta frente al anterior la ventaja evidente de duplicar la señal.

Una variante de este método^{28), 29)} consiste en aplicar al sistema atómico un pulso en π^*



* Se comprende fácilmente la acción de un pulso en π si se considera el sistema de referencia OXYZ que gira alrededor de OZ a la velocidad angular $\omega = \omega_0$, siendo ω_0 la frecuencia propia del estado fundamental. En este sistema de referencia el átomo «ve» sólo el campo magnético H_1 (estático) del campo de radiofrecuencia. Por tanto la magnetización atómica M gira con la frecuencia de Larmor γH_1 alrededor de OX. Al cabo de un tiempo $\pi/\gamma H_1$ la magnetización M , inicialmente en la dirección OZ, se encontrará en dirección opuesta. Si en ese preciso instante se corta la radiofrecuencia tendremos un pulso en π .

de radiofrecuencia a la frecuencia de Larmor, con lo que el resultado que se obtiene sobre la orientación es el mismo que invirtiendo el campo \vec{H}_0 .

Tanto en el método a) como en el b) el transitorio correspondiente viene determinado por la acción conjunta de la luz de bombeo y de la relajación, por lo que si quiere obtenerse información sobre ésta deberán efectuarse una serie de medidas a diferentes intensidades del haz de bombeo con el fin de extrapolar a intensidad nula. El estudio de la relajación del observable S_z con estos métodos presenta varios inconvenientes. En primer lugar es evidente que sólo puede detectarse ΔL_A^+ ($\delta \Delta L_A^-$) pero no $\Delta L_A^+ - \Delta L_A^-$. En cualquier caso, aun admitiendo que con ΔL_A^+ ($\delta \Delta L_A^-$) pueda seguirse la evolución de $\langle S_z \rangle$ solamente sabemos que este observable relaja, en el caso más general, con cuatro constantes de tiempo ($\tau_n^{(1)}$, $\tau_n^{(2)}$, $\tau_e^{(1)}$, $\tau_e^{(2)}$) y como el principio mismo de los métodos de medida precedentes consiste en operar con intensidad de bombeo I_b cada vez más débiles (para extrapolar a $I_b = 0$), resulta que en cuanto $T_b \gg \tau_n^{(2)}$, $\tau_e^{(1)}$, $\tau_e^{(2)}$ la señal revela únicamente el bombeo del observable I_z cuando actúa sólo el primer modo de difusión. En definitiva, que al extrapolar se obtienen sólo la constante de tiempo más larga²⁹⁾.

c) *Método de Franzen*⁵⁾

Como hemos visto, los métodos dinámicos expuestos no permiten estudiar relajaciones complejas puesto que únicamente proporcionan una constante de tiempo. El método de Franzen evita la extrapolación a intensidad nula del haz de bombeo puesto que se basa precisamente en estudiar la relajación en ausencia de luz. Este ha sido el procedimiento utilizado en la mayoría de los estudios realizados en el Cesio⁹⁾, ¹⁴⁾, ³⁰⁾. La secuencia utilizada está representada en la Fig. III.2.

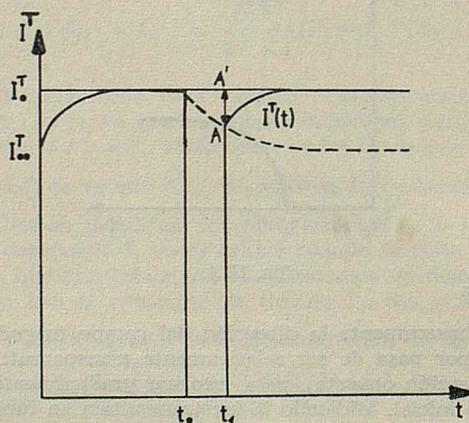


FIG. III.2

I^T representa la intensidad del haz de bombeo transmitida por el vapor. Inicialmente se observa el transitorio de bombeo que lleva al sistema atómico a un estado estacionario; la intensidad transmitida se hace constante hasta que en el instante t_0 se interrumpe bruscamente el haz de bombeo. La intensidad transmitida cae a cero y el vapor relaja en negro hasta el instante t_1 en que se restituye de nuevo el haz de bombeo. Ahora el transitorio de bombeo empieza en el punto A puesto que el sistema atómico no ha llegado todavía al equilibrio de Boltzmann. Haciendo sucesivos registros y variando el intervalo de tiempo $t_1 - t_0$ se obtienen por puntos la curva de relajación (curva de trazos).

Aun siendo indiscutibles las ventajas de este método frente a los anteriores, también presenta serios inconvenientes para la medida de la relajación de $\langle S_z \rangle$. En primer lugar

este método únicamente permite medir ΔL_A^+ ($\delta \Delta L_A^-$); sin embargo, en el caso del Cesio esto no es muy importante, puesto que sabemos que las dos componentes hiperfinas (i_+ e i_-) se emiten en la relación de los pesos estadísticos $I + 1/2$ e $I - 1/2$ de los niveles F_+ y F_- , y como para el Cs, $I = 7/2$, el cociente entre i_+ e i_- es prácticamente la unidad*.

La principal dificultad de este método se debe a un efecto parásito que presentan los fotomultiplicadores infrarrojos³¹: la corriente fotoeléctrica no sigue instantáneamente las variaciones de la intensidad luminosa, deformando las señales cuando el fotomultiplicador recibe cambios de iluminación bruscos y de gran amplitud. Si se estudia (en ausencia de absorción por la célula) la variación de intensidad luminosa cuando se corta el haz durante un tiempo θ , la señal debería tener el aspecto de la Fig. III-3 a); sin embar-

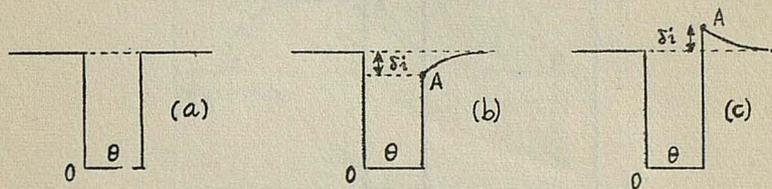


FIG. III-3

go se comprueba que presenta el aspecto de la Fig. III-3 b) ó III-3 c). Los transitorios aparecen únicamente al restituir la iluminación, pero nunca cuando se corta instantáneamente, y no aparecen *en ningún caso*³¹ siempre que el tiempo θ sea menor de 10 m seg. Estas deformaciones afectan gravemente las medidas de tiempos de relajación, ya que en vez de medir únicamente AA' (Fig. III-2), debido al «efecto de fatiga» del fotomultiplicador, se mide $AA' + \delta i$.

Se presenta otra dificultad cuando se tratan de medir tiempos de relajación *cortos*. Normalmente, para cortar el haz de bombeo se han empleado obturadores fotográficos invertidos, por tanto, su rapidez para cortar o restituir el haz luminoso está limitada. Además, el intervalo de tiempo ($t_1 - t_0$) durante el cual se produce la evolución en negro es mal conocido y el principio de la relajación se hace en presencia de una intensidad luminosa decreciente no despreciable.

La cadena de detección deberá tener una banda de paso suficientemente grande para poder transmitir sin deformación la secuencia de Franzen. Esto se consigue transportando la señal a baja impedancia, para lo cual se coloca lo más cerca posible del fotomultiplicador un adaptador de impedancias, con lo que la banda de paso del circuito viene determinada por el producto RC , siendo R la resistencia de carga del fotomultiplicador y C comprende la capacidad del fotomultiplicador y del cable que lo une al adaptador de impedancias. Esto nos limita el valor de la resistencia de carga a valores no muy elevados, con la consiguiente disminución de la señal.

Una variante del método de Franzen es la propuesta por Legowski³². Consiste (Fig. III-4) en estudiar la luz de fluorescencia, I^f , en lugar de la transmitida, con lo que, evidentemente, la identificación del punto A puede hacerse con mayor precisión (en él la tangente debe ser horizontal).

En ambos casos es necesario realizar una serie de secuencias para determinar varios puntos del transitorio de relajación, por lo que el resultado puede venir influido por variaciones aleatorias tanto de la lámpara de bombeo como de la respuesta del sistema de detección.

Una variante más profunda del método de Franzen ha sido ideada^{32), 33)}, para evitar la larga duración de la medida. La curva de relajación no se determina punto por punto

* Experimentalmente se comprueba que i_+/i_- es siempre menor que la relación teórica $i_+/i_- = 4/3$.

sino durante un tiempo del mismo orden de magnitud que el tiempo de relajación. Al igual que en el método de Franzen se estudia también la intensidad del haz de bombeo transmitida por el vapor. Cuando, bajo la acción del bombeo, el sistema atómico ha al-

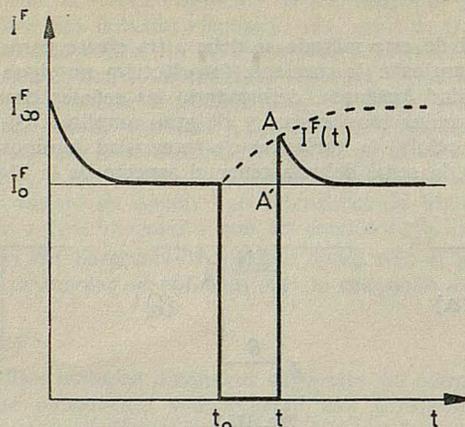


FIG. III-4

canzado un estado estacionario se modula el haz de bombeo haciendo pasar de régimen continuo a pulsante. La duración de cada pulso, τ_1 , debe ser pequeña frente al tiempo de bombeo, T_b , y al intervalo de tiempo τ_2 que separa dos pulsos consecutivos: $\tau_1 \ll T_b, \tau_2$. En estas condiciones, la intensidad de luz transmitida de cada pulso es proporcional a la orientación que en ese instante presenta el vapor, ya que cada pulso no afecta al bombeo, y la intensidad de luz transmitida de la secuencia de pulsos determina la curva de relajación. Obsérvese que haciendo $\tau_2 < 10$ m. seg. pueden evitarse los «efectos de fatiga» del fotomultiplicador. Para hacer pulsante el haz de luz puede recurrirse a métodos electrónicos, como los desarrollados por nosotros³⁴, o mecánicos³³. El inconveniente principal de los métodos mecánicos reside en tener que emplear motores sincrónicos de gran número de revoluciones y discos interruptores de gran tamaño.

d) Método del haz detector²⁶⁾

Como hemos visto, la característica común a todos los métodos descritos hasta el momento es que con un solo haz de luz se deben realizar las operaciones de bombeo y detección de la relajación. Hay situaciones, tales como el estudio de la relajación del bombeo hiperfino, en que un mismo haz puede realizar correctamente ambas misiones³⁵, pero no sucede así si se pretende estudiar la relajación de $\langle S_z \rangle$ en presencia de gases tampón, ya que para lograr que $\langle S_z \rangle_0 \neq 0$ se ha de emplear un haz de bombeo $D_1 - \sigma^+ (\partial \sigma^-)$, mientras que sabemos que $\Delta L_A^+ (\partial \Delta L_A^-)$ no da la evolución de $\langle S_z \rangle$ sino de una combinación lineal de $\langle S_z \rangle$, $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ e $\langle I_z \rangle$. En el método del haz detector se emplean dos haces de luz: con el haz de bombeo se lleva el sistema atómico al estado a partir del cual se quiere estudiar la relajación, y con el haz detector se sigue la evolución del observable deseado. Separadas así las misiones de bombeo y detección, se pueden elegir adecuadamente las características de cada uno de los haces en aquellos casos, como el que nos ocupa, en los que con un sólo haz no se puede realizar el bombeo y la detección adecuadamente.

La Fig. III-5 representa la secuencia utilizada. En una primera etapa se prepara el sistema atómico en un estado en el que $\langle S_z \rangle = \langle S_z \rangle_0$ mediante un haz de bombeo intenso I^b . La intensidad transmitida por el vapor I^d , del haz detector sigue en el tiempo la evo-

lución que se describe: de A a D varía según la curva de bombeo óptico, caracterizada por la constante de tiempo τ^b ; en D, instante tomado como origen, se corta I^b mientras que el haz detector se mantiene constantemente, pero su intensidad i^d es suficientemente baja para no perturbar de manera apreciable la evolución del observable S_z ; mientras I^b está cortado, la intensidad transmitida del haz detector permite seguir la curva de relajación DD' de $\langle S_z \rangle$. Así pues, ahora la curva de relajación se obtiene en el transcurso de una secuencia única evitándose, en gran parte, las inestabilidades del sistema experimental.

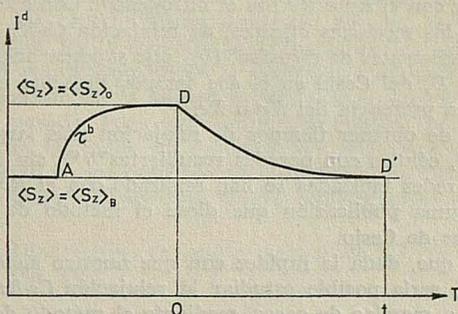


Fig. III-5

Si es T^d el tiempo medio que separa la absorción sucesiva de dos fotones del haz detector por un mismo átomo (T^d es inversamente proporcional a i^d), y T^i la constante de tiempo más larga que interviene en el transitorio de relajación de $\langle S_z \rangle$, el método del haz detector no es válido más que si se verifica que $T^d \gg T^i$.

La necesidad de tener una intensidad detectora i^d débil implica que a la salida del fotomultiplicador se tendrá peor cociente señal/ruido que en el método de Franzen. No obstante, como la señal a detectar ahora no presenta una discontinuidad como en el método de Franzen, se puede trabajar con una banda de paso mucho más estrecha, justo para no deformar la exponencial más corta que aparezca en la relajación*. Además con este método puede eliminarse fácilmente el «efecto de fatiga» de los fotomultiplicadores, ya que eligiendo para el haz detector una longitud de onda diferente a la del haz de bombeo, y colocando delante del fotomultiplicador un filtro interferencial que deje pasar sólo al haz detector, se evitan las fuertes variaciones de intensidad que pudieran llegar al fotomultiplicador (reflexiones, apantallamiento deficiente, etc.) al cortar el haz de bombeo**.

Con este método, y aun en el caso de emplear para cortar el haz de bombeo obturadores fotográficos invertidos se pueden medir tiempos de relajación más cortos y con mayor precisión que con el método de Franzen, ya que puede eliminarse el error cometido en la medida del tiempo que está cortado el haz de bombeo, midiendo la curva de relajación a partir del instante en que se está seguro que el obturador está cerrado. Esto, lógicamente, a expensas de operar con valores $\langle S_z \rangle_0$ más pequeños. Nosotros no hemos tenido estos problemas, puesto que podemos interrumpir el haz de bombeo en tiempos extremadamente cortos.

Cuando los tiempos de relajación son muy cortos (p. ej.: muy baja presión de gas tampón, gases tampón como Kr o Xe, muy desorientadores, etc.) se presenta además la dificultad adicional de que el valor $\langle S_z \rangle_0$ es muy pequeño, y en estas circunstancias

* Con haz detector los transitorios tendrán una constante de tiempo del orden de los tiempos de relajación, mientras que en el método de Franzen los transitorios vendrán caracterizados por constantes de tiempo mucho más cortas, del orden de T^b .

** Como el haz detector es poco intenso, estas fugas del haz de bombeo, de variación muy rápida, podrían no ser despreciables frente a i^d y generar transitorios de «fatiga».

el método del haz detector es verdaderamente insustituible, puesto que la secuencia de la Fig. III-5 puede repetirse fácilmente un gran número de veces con la consiguiente mejora en el cociente señal/ruido al poderse emplear el principio de promedio de la señal de los analizadores multicanales³⁷⁾, mientras que las secuencias del método de Franzen o del método de pulsos son totalmente inadaptables a este tipo de análisis de señales.

Hasta el momento las secciones eficaces de relajación del observable S_z por choques Cs-Kr o Cs-Xe se han obtenido³⁰⁾ utilizando como tampón una mezcla de otro gas de secciones eficaces desorientadoras menores, y pequeñas cantidades de Kr o Xe. Tal vez el mejor gas para mezclar con el Kr o Xe sea el nitrógeno³⁸⁾. Con este método se puede obtener información sobre las secciones eficaces, de relajación Cs-Kr o Cs-Xe, pero no sobre los correspondientes coeficientes de difusión. Hay que suponer además, en este caso, que el coeficiente de difusión D_0 del Cesio en el gas tampón presente en mayor proporción no se ve modificado por la presencia del Kr o Xe.

Otro procedimiento de obtener tiempos de relajación más largos con Kr o Xe es emplear, junto con el gas, células con paredes recubiertas^{39), 40)}, sin embargo la mayor parte de los trabajos con paredes tapizadas se han realizado con el Rb, y hasta fecha muy reciente⁴¹⁾ no había ninguna publicación que diese el método de construir tapizados reproducibles para células de Cesio.

Nosotros pensamos que, dada la rapidez con que nuestro sistema³⁶⁾ permite interrumpir el haz de bombeo, sería posible estudiar la relajación Cs-Kr o Cs-Xe directamente, sin tener que recurrir a mezclas de gases, mediante el método del haz detector y el empleo de un analizador multicanal, puesto que en estas condiciones las señales serán necesariamente pequeñas. Pudiéndose obtener en las secciones eficaces de relajación y también los coeficientes de difusión. No obstante, a presiones bajas de estos gases, donde el efecto de la pared es dominante, será muy interesante recurrir a la reciente técnica de tapizado de células de Cesio.

Por todas las razones apuntadas hemos elegido para la realización de nuestro trabajo el método del haz detector. El haz de bombeo está constituido por la raya D_1 polarizada σ^+ . El haz detector constituido por la raya D_2 ; puede estar polarizado σ^+ ó σ^- y así estudiamos ΔL_A^+ ó ΔL_A^- .

e) Método de Gozzini⁴²⁾

Finalmente queremos reseñar el método de A. Gozzini, que aunque podría catalogarse dentro del método de haz detector, puesto que también emplea dos haces de luz, es ligeramente diferente al anterior.

En este método se estudia la relajación *totalmente* en negro; el haz detector, de pequeña intensidad, está polarizado rectilíneamente y es de frecuencia ligeramente diferente a la de la raya de absorción del vapor. Cuando los átomos del vapor han sido orientados según \vec{H}_0 (OZ) por la acción del haz de bombeo, el vapor deja de ser un medio isotrópico y da lugar al efecto Faraday paramagnético sobre la luz que se propaga en la dirección OZ. El giro del plano de polarización en el haz detector, producido al atravesar el vapor, puede medirse con un polarímetro y ponerse en relación con la orientación del sistema atómico. Este método presenta una gran cantidad de aplicaciones en las experiencias de bombeo óptico^{43), 44), 45)}, sin embargo no hemos recurrido a él por no presentar grandes ventajas frente al método del haz detector y sí una mayor complicación experimental.

IV. Técnicas y montajes experimentales

En la realización experimental del método elegido para la medida de tiempos de relajación, existe una serie de componentes, muchos de los cuales han sido elaborados por nosotros, y otros cuyas técnicas especiales han sido también puestas a punto para la realización de este trabajo.

a) Fuentes de luz

Las principales características exigidas a las fuentes de luz son estabilidad y capacidad para emitir un elevado flujo luminoso en la región espectral de absorción de la sustancia en estudio, en nuestro caso el Cesio.

En ciertos casos se dan coincidencias accidentales de líneas espectrales, lo que permite el bombeo óptico de un elemento mediante lámparas construidas con otro elemento, sin embargo lo más común es emplear lámparas de igual elemento que el de estudio. En la realización de lámparas espectrales de elementos metálicos se ha visto que las que mejor se adaptan a las características expuestas son las lámparas sin electrodos excitadas por radiofrecuencia. En la elección de la frecuencia de excitación, interviene la potencia necesaria para el mantenimiento de la descarga, que varía en sentido inverso al de la frecuencia, y el fenómeno de la autoabsorción, que se atenúa notablemente con el empleo de una frecuencia elevada. Todo esto, junto a su relativa facilidad de construcción, nos ha llevado a elegir las lámparas de descarga sin electrodos del tipo descrito por Ardití y Carver⁴⁶⁾, que operan en un rango de frecuencia de 60 a 100 MHz. Se ha utilizado un oscilador a 72 MHz alimentado por una fuente estabilizadora en intensidad (de 0 a 100 mA)*.

El bulbo es de forma hemisférica, de aproximadamente 2,5 cm. de diámetro, y cuya sección se muestra en la Fig. IV-1.

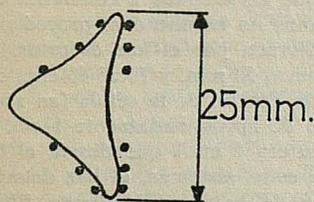


FIG. IV-1

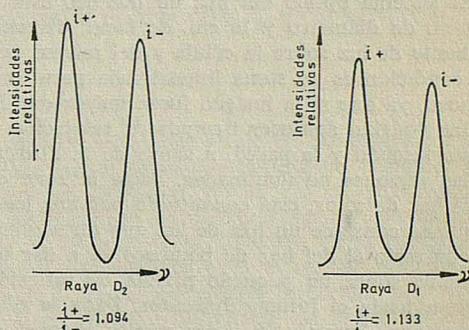


FIG. IV-2

Estos bulbos se han llenado, por destilación en alto vacío (ver IV-g), con algunos miligramos de Cesio, adiciéndose posteriormente algunos milímetros de Argón para facilitar la descarga.

En la Fig. IV-2 puede verse la estructura de las rayas D_1 y D_2 emitidas por nuestras lámparas. Se observa que la estructura hiperfina del estado excitado no está resuelta, y que es más favorable para la detección de $\langle S_z \rangle$ la raya D_2 .

b) Sistema interruptor del haz de bombeo

Como se ha visto en III, para originar el transitorio de relajación es preciso interrumpir en un determinado instante el haz de bombeo cuando se emplean los métodos dinámicos de detección. Normalmente para ello se han utilizado obturadores fotográficos invertidos, cuyos tiempos de apertura y cierre son de varios milisegundos (suelen estar

* Este tipo de lámparas se emplea no sólo en la realización de bombeo Zeeman, sino también para bombeo hiperfino, aunque en este caso hay que colocar entre la lámpara de Cs excitada por radiofrecuencia y la célula, filtros⁴⁷⁾ que seleccionen una de las componentes hiperfinas. Con el fin de poder prescindir de estos costosos filtros, recientemente se ha empleado para realizar bombeo hiperfino en el Cs un haz de luz procedente de un laser de arseniuro de galio⁴⁸⁾, que puede sintonizarse fácilmente con una de las dos componentes hiperfinas. El empleo del laser como fuente de luz de bombeo abre, sin duda, interesantes campos de trabajo como pueden ser: bombeo óptico con luz coherente, aparición de efectos no lineales⁴⁹⁾ en el bombeo óptico, etc.

comprendidos entre 4^{24}) y 25^{50}) mseg); esto hace que se presenten serios problemas a la hora de medir con precisión tiempos de relajación.

Es lógico pensar que los inconvenientes asociados a la lentitud de los obturadores fotográficos se podrán soslayar empleando métodos electrónicos de interrupción del haz de bombeo.

Así, actuando sobre la alimentación (primario y secundario) del magnetrón empleado para excitar la lámpara, se han conseguido extinciones en un tiempo del orden de $500 \mu \text{ seg}^4$).

En el método desarrollado por nosotros (34) actúa directamente sobre el oscilador de radiofrecuencia, con lo que se consiguen interrupciones notablemente más rápidas que con los métodos anteriores.

La característica más importante de este método es que la interrupción del haz de bombeo, se hace de manera exponencial con una constante de tiempo del orden de $10 \mu \text{ seg}$. Es de señalar también que con este sistema electrónico se pueden programar las interrupciones del haz de bombeo, pudiéndose incluir en la cadena de detección un analizador multicanal para mejorar notablemente el cociente señal/ruido en la detección.

c) *Sistemas ópticos*

El sistema óptico del haz de bombeo está constituido únicamente por una lente de 50 mm. de diámetro y 10 cm. de focal, dispuesta de tal modo que forme la imagen de la fuente de luz sobre la célula y del mismo tamaño que ésta. Es de notar que esta última condición es de suma importancia para un buen aprovechamiento del haz de luz de bombeo, ya que si la imagen fuese mayor que la célula habría pérdidas de luz, y si fuese menor podrían aparecer tiempos de relajación menores que los debidos a colisiones con el gas tampón y la pared, a causa de la difusión de átomos no bombeados, procedentes de las regiones no iluminadas, hacia la zona central explorada por el haz detector.

El haz detector, está constituido por una lente de diámetro 50 mm. y focal 40 cm., con lo que se consigue un haz de luz que atravesando la región central de la célula (en sentido contrario al del haz de bombeo) va a dar una imagen de aproximadamente 1 cm. de diámetro sobre un pequeño prisma de reflexión total (cateto 1 cm.) que desvía el haz detector hacia el fotomultiplicador. Dada la geometría de estos sistemas, el haz detector es aproximadamente 16 veces menos intenso que el haz de bombeo. Mediante filtros neutros (Wratten Kodak) se consigue reducir la intensidad del haz detector hasta el valor apropiado.

d) *Filtros interferenciales*

Para separar las rayas D_1 y D_2 del doblete óptico del Cesio hemos utilizado en principio filtros interferenciales monocromáticos DEPAL, Cs: D_1 -894 $m\mu$ y Cs: D_2 -852 $m\mu$ de la casa JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN. de MAINZ (Alemania), cuyas características son: 50 mm. de diámetro, transmitancia máxima en el pico $\sim 20\%$ y banda pasante de 16 $m\mu$.

Debido a la baja transmitancia de los filtros anteriores, hemos empleado posteriormente filtros especiales de alta transmitancia de la casa HELIOTEK (TEXTRON)* para Cs: D_1 -8943 Å y Cs: D_2 -8521 Å de 50 mm. de diámetro, transmitancia máxima en el pico del 83,5 % y 71,5 %, respectivamente, y banda pasante de 93 Å .

Con el fin de que las señales de relajación sean lo más grandes posible, en el haz de bombeo se emplea un filtro Heliotek D_1 . En el haz detector deben emplearse dos filtros D_2 , el primero (F_1) situado delante de la célula y otro (F_2) a la entrada del fotomultiplicador. En principio puede parecer ventajoso emplear para F_1 el filtro Depal D_2 puesto que así el haz detector sería más débil en comparación con el de bombeo y se podría prescindir de algún filtro neutro. Sin embargo nosotros preferimos usar para F_1 el filtro Heliotek D_2 debido a su menor banda pasante, ya que sabemos²⁶⁾ que las frecuencias no absorbidas

* HELIOTEK (A Division of Textron, Inc.) 12500 Gladstone Ave. SYLMAR. California (U. S. A.).

por el vapor no participan en la detección de la relajación pero sí en el ruido originado por el haz detector a nivel del fotocátodo. Para F_2 empleamos el Depal D_2 .

e) *Obtención de haces de luz polarizada circular**

Como se ha visto en II, la orientación de los átomos en el estado fundamental se lleva a cabo mediante el intercambio de momento angular entre el haz bombeo (en nuestro caso constituido por la raya D_1) y la asamblea atómica, para lo cual el haz de luz debe ser polarizado circular (σ^+ ó σ^-). Al emplear el método de haz detector sabemos que es conveniente utilizar en la detección una longitud de onda diferente a la del haz de bombeo, por lo que si se quieren comparar los resultados obtenidos al detectar con ΔL_A^{\pm} ó $\Delta L_A^+ - \Delta L_A^-$ será necesario disponer también de polarizadores circulares para la raya D_2 .

Se han discutido⁵²⁾ las diferentes posibilidades que se presentan, al emplear componentes comerciales, para la obtención de haces de luz monocromática con alto grado de polarización circular, encontrándose que el método sugerido por P. Violino⁵³⁾ es el más apropiado. Con este método asignando la elipticidad residual al hecho de que el desfase, δ entre los campos eléctricos (de igual amplitud y perpendiculares entre sí y a la dirección de propagación) de las dos ondas que constituyen el haz de luz polarizada circular no sea exactamente 90° , hemos obtenido tanto para la raya D_1 como para la D_2 desfases δ del orden de $90^\circ \pm 5'$.

f) *Campos magnéticos*

Como hemos visto, la dirección del haz de bombeo define el eje de cuantificación para la asamblea atómica, por lo que debe evitarse en el sistema experimental cualquier otra asimetría, tal como campos magnéticos, que no defina el mismo eje de cuantificación. Puesto que es bastante penoso eliminar enteramente los campos magnéticos parásitos (terrestre, etc.), hemos optado por alinear el sistema en la dirección de la componente horizontal del campo magnético local, imponiendo además, para evitar las fluctuaciones de éste, un campo magnético del orden de 10 G. según esa misma dirección. Este campo lo producimos mediante un par de bobinas, en posición Helmholtz, de 50 cm. de diámetro. La componente vertical del campo magnético local se compensa mediante otro par de bobinas Helmholtz de 40 cm. de diámetro.

Estos dos pares de bobinas han sido diseñados y construidos por nosotros con arreglo a los trabajos de Garrett⁵⁴⁾ y Franzen⁵⁵⁾, y han sido calibrados con una sonda Hall (Gausímetro, RFL mod. 505) obteniéndose campos de 8.35 G/A para las de $\varnothing = 50$ cm. y 14.2 G/A para las de $\varnothing = 40$ cm.

La célula de Cesio se sitúa en el centro común de estos dos pares de bobinas, región en la cual el campo presenta la máxima homogeneidad. Esta condición es importante, puesto que si el campo variase de unos puntos a otros de la célula la relajación se produciría a distinto ritmo en las diferentes regiones de la célula. De hecho se observa que al provocar deliberadamente inhomogeneidades en el campo, los tiempos de relajación medidos se acortan considerablemente.

g) *Realización de células*

Dada la importancia que tiene el proceso de llenado de células, vamos a describirlo detalladamente. El principal problema radica en introducir el Cesio y el gas tampón con la mayor pureza posible, ya que, como señalan Franz y Lüscher³⁰⁾ la presencia de

* El uso de las técnicas de producción de luz monocromática polarizada circulante es no sólo indispensable en el bombeo Zeeman, sino que se utiliza también en muchos otros tipos de experiencias de espectroscopía atómica. Así por ejemplo, cuando se está interesado en conseguir bombeo hiperfino y no es posible realizar filtrado isotópico (Ej. Na, Cs, etc.) suele recurrirse a otros procedimientos^{47) 51)} en los que se precisan igualmente polarizadores circulares.

impurezas que provoquen presiones parciales del orden de 10^{-5} Torr pueden originar graves discrepancias entre los resultados teóricos y experimentales.

Una vez soldados entre sí (Fig. IV-3) el reservorio (1) en que se introducirán las sustancias reaccionantes que nos desprenderán el alcalino, el filtro-destilador (2), la célula (3) y el cono (4) que servirá para unir el conjunto a la instalación de vacío, se procede a su limpieza mediante sucesivos lavados con mezcla sulfocrómica caliente, agua destilada y alcohol. Después de secado, a presión atmosférica y alta temperatura, se une a la instalación de vacío, se introducen en el reservorio las sustancias reaccionantes y se cierra el orificio (5). Obsérvese que el cono (4) y el orificio (5) nos evitan tener que «soplar» (para unir las diferentes partes entre sí, o a la instalación) después de haber colocado las sustancias reaccionantes y limpiado el conjunto.

FIG. IV-3 En la Fig. IV-3 se da el esquema general de la instalación de alto vacío utilizado.

Se ha empleado una difusora de mercurio que permite alcanzar, junto con las dos grandes «traps» de nitrógeno líquido, y después de realizar «baking» a 150° C en la instalación, un vacío final del orden de 10^{-7} Torr. El empleo de difusoras de mercurio y no de aceite en este tipo de trabajos está aconsejado por varias razones*. Teniendo en cuenta que la difusión en contracorriente de moléculas de Hg. o aceite no puede evitarse, es necesario comparar las posibilidades de su eliminación una vez que han alcanzado la instalación. La presencia de vapores de Hg. puede reducirse casi totalmente mediante el empleo de «traps» y dispositivos de «baking»**, que por el contrario no sólo no eliminan los vapores de aceite sino que los fijan, por fraccionamiento, a las paredes de la instalación y, por supuesto, de la célula dando lugar a la aparición en ésta de «tapizados» orgánicos, que harían que no estuviésemos en el caso teórico considerado por nosotros de paredes totalmente desorientadoras.

Se ha tenido especial cuidado en eliminar toda posible contaminación de vapores de aceite de la rotatoria*** de vacío previo. Por una parte una llave de aguja origina en P (Fig. IV-3) un flujo de aire en dirección AB que, regulado adecuadamente, impide casi

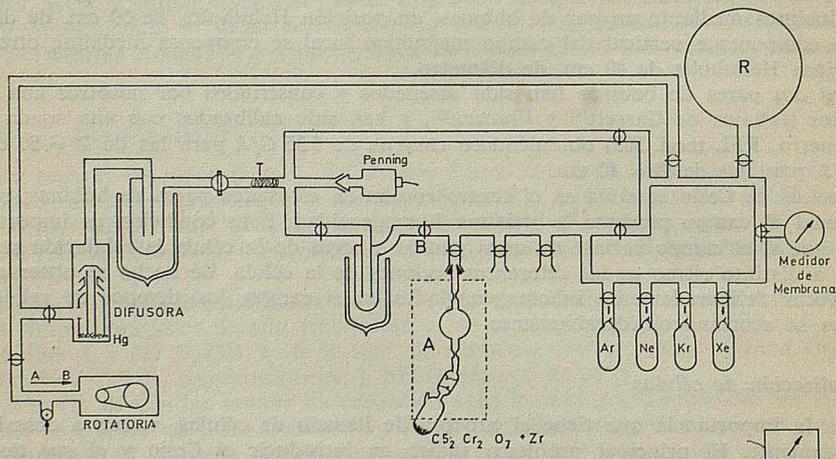


FIG. IV-4

* No se consideran las ventajas, indudables, de las bombas iónicas, turbomoleculares, criogénicas, etcétera, por obvias razones económicas.

** Además se ha tomado la precaución de colocar en el tramo T un tapón de hilo de oro muy fino.

*** Leybold-Heraeus modelo Trivac S3.

por completo la difusión en contracorriente. Además, la instalación dispone de un reservorio (R) de gran volumen, que permite aislar la difusora de la rotatoria, una vez conseguido en dicho reservorio un vacío del orden de 10^{-2} Torr. De esta forma, en la operación de llenado de células, que dura varios días, la rotatoria no necesita funcionar más que el breve tiempo que requiere el vaciado previo de la célula (< 5 minutos).

Como medidor de alto vacío hemos empleado uno de tipo Penning* y para el vacío previo es suficiente un indicador tipo Tesla**.

El conjunto A se desgasifica durante los o tres días sin interrupción, en vacío, a una temperatura de 400°C .

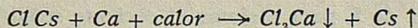
Nuestra instalación dispone de un sistema de rellenado automático de las «traps» y de relés que desconectan el medidor de alto vacío, el rellenador de nitrógeno y las calefacciones de la difusora y del «baking» si se cortase el suministro de luz, el de agua para la refrigeración de la difusora, o si el vacío se hiciese peor de 8×10^{-6} Torr. Con estos dispositivos de seguridad podemos garantizar que la instalación funciona correctamente, sin interrupción, durante todo el tiempo que dura el proceso de llenado de las células. Como, lógicamente, el «baking» no llega hasta la zona en que se encuentran las sustancias de la reacción, hay que calentar frecuentemente esa zona con ayuda de un mechero de gas-ciudad para proceder a la desgasificación, tanto de esa zona del reservorio, como de las sustancias reaccionantes. De otro modo no tendría sentido desgasificar el sistema A. Cuando la instalación ha alcanzado un vacío $\sim 8 \times 10^{-7}$ Torr terminamos la etapa de desgasificación y se procede a una primera destilación del Cesio, llevándolo hasta el primer paso del destilador. En la segunda destilación se lleva el Cesio al paso superior del destilador y se separa el reservorio (1). Durante estas dos primeras destilaciones se sigue manteniendo la célula a 400°C con el fin de protegerla de la desgasificación residual que pudiera aparecer al destilar el Cesio. Antes de llevar el Cs a la célula, se procede a una última limpieza de ésta⁵⁴), calentándola a temperaturas del orden de 300°C y aplicándole, simultáneamente, una descarga de alta frecuencia con un Tesla. Finalmente, cuando el vacío en la instalación es $\sim 8 \times 10^{-7}$ Torr se hace pasar el Cesio a la célula, se corta el filtro destilador y esperamos a que se restablezca el vacío final en la instalación, cerramos la llave B y procedemos a la introducción del gas tampón. La medida de la presión del gas tampón se realiza con un manómetro de membrana***, que en el rango utilizado tiene una precisión del 0,1 %. Con este tipo de medidor evitamos el uso de «traps» de nitrógeno líquido, lo cual nos permite construir células con cualquier gas en las mismas condiciones. Obsérvese que si trabajásemos con un manómetro de Hg habríamos de evitar la contaminación de Hg mediante una «trap» que debería ser de nitrógeno líquido para los gases tampón, He, Ne o Ar, pero que debería ser de CO_2 sólido si los gases tampón fuesen Kr o Xe, ya que estos gases se licuan a temperaturas superiores a las del nitrógeno líquido.

Hemos usado gases tampón espectroscópicamente puros****

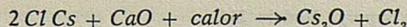
Para obtener el Cs pueden emplearse las reacciones



o bien



La primera tiene sólo el inconveniente de que, cuando se produce la reacción, si no se opera con cuidado, tiene lugar a gran velocidad y pueden producirse explosiones que contaminen la célula con polvo de Zr. Por su parte, la reacción con el Ca tiene el inconveniente de que éste se oxida en contacto con el aire, y por tanto puede producirse la reacción



* Ewards Model 8 Penning Gauge Control Unit y Ewards Model 6 Penning Head.

** Ewards H. F. Tester Model T1.

*** Leybold-Heraeus modelo Diavac.

**** Suministrados por: Sociedad Española del Oxígeno, S. A. (importados de Cie. Gral. de L'Air Liquide).

u otras análogas con óxidos superiores, es decir, que se tiene una pérdida del Cs utilizable. Si se quiere evitar en lo posible la oxidación del Ca debe guardarse en éter de petróleo, pero en este caso se puede provocar un tratamiento parcial de las paredes de la célula.

En un principio empleamos las dos reacciones, y hemos encontrado que es mucho más conveniente utilizar la primera, con la que hemos seguido trabajando.

h) Detectores

Hemos utilizado fotomultiplicadores RCA 7102, cuya sensibilidad espectral se extiende de 4200 Å a 11000 Å, dando un máximo de respuesta en 8000 ± 1000 Å. Los fotomultiplicadores se alimentan con fuentes de alto voltaje estabilizadas en tensión*. Estos fotomultiplicadores pueden suministrar una intensidad de corriente máxima de $10 \mu\text{A}$.

En una primera etapa montamos el fotomultiplicador en una carcasa, diseñada al efecto por nosotros, que permitía apantallar el fotomultiplicador con blindajes magnético y electrostático. El fotomultiplicador se encontraba inmerso en atmósfera de helio seco y se refrigeraba el conjunto con nitrógeno líquido, lo que obligada a mantener la carcasa en posición vertical presentándose inconvenientes de accesibilidad (y por tanto pérdida de luz), movilidad y tamaño.

Posteriormente hemos utilizado carcasas especiales** para estos fotomultiplicadores. Estas carcasas, de menor volumen y movilidad total, van provistas de apantallamientos electrostático y magnético y son refrigeradas por efecto termoelectrico.

i) Cadena de detección

A la salida del fotomultiplicador, y lo más cerca posible de él para reducir la capacidad del cable, colocamos un adaptador de impedancias (Apéndice 1), que frente a una resistencia de entrada de $1 \text{ M}\Omega$ (resistencia de carga del fotomultiplicador) tiene su salida a través de $1 \text{ k}\Omega$, con lo que deja de ser crítica la longitud de los cables que transportan la señal a partir de él. Con el adaptador de impedancias y una resistencia de carga en el fotomultiplicador de $1 \text{ M}\Omega$ mantenemos en la detección una constante de tiempo del orden de 0.02 mseg . Para trabajar con constantes de tiempo todavía menores bastaría con disminuir la resistencia de carga del fotomultiplicador.

Para registro y medida de la señal disponemos de un oscilógrafo*** y un analizador multicanal****. El empleo de uno u otro viene condicionado por el valor que presente el cociente señal/ruido ($\Delta I_T/R = I_0^T - I_\infty^T/\text{ruido}$).

Si el cociente señal/ruido fuese del orden de 5 o superior podrá emplearse el oscilógrafo. Haciendo uso de la memoria pueden superponerse varios registros con en el fin de promediar gráficamente el ruido. Lógicamente cada registro presupone un sólo barrido del oscilógrafo, por lo que éste debe funcionar en «single sweep». En cada registro es preciso sintonizar el principio del barrido del oscilógrafo con la interrupción del haz de bombeo. Esto se consigue fácilmente llevando al interruptor una salida del oscilógrafo («gate out») que suministra $+20 \text{ V}$ durante el tiempo de barrido.

Cuando $\Delta I_T/R$ es menor de 5, para mejorar el cociente señal/ruido enviamos la señal al analizador multicanal empleándolo en el modo *multiescala*: Se divide el intervalo de tiempo durante el cual se tiene lugar la relajación en 400 partes iguales, $\Delta\tau_i$, y se convierte el valor medio de la tensión durante cada $\Delta\tau_i$ en un número que se almacena en la memoria $n^\circ i$ del analizador. La curva de relajación se obtiene, por tanto, en forma de «fac-simil» numérico contenido en las 400 memorias del analizador. Si se repite la se-

* Keithley High Voltage Supply, Modelo 244.

** Ealing Thermolectric cooled End-on Photomultiplier housing con Power Supply y Temperature Controller.

*** TEKTRONIX Mod. 564 B, provisto de memoria, amplificador Mod. 3A6 con dos canales de 0.01 V/cm de sensibilidad y base de tiempos Mod. 3B4.

**** INTERTECHNIQUE, Analyseur 400 canaux, Type SA41. Disponemos de salida numérica y por osciloscopio.

cuencia N veces, la señal registrada aumenta proporcionalmente a N , mientras que el ruido lo hace proporcionalmente a \sqrt{N} . Se obtiene de esta manera una ganancia de \sqrt{N} en el cociente señal/ruido. Al final de los N registros se puede observar el fac-simil numérico en forma analógica en la pantalla del oscilógrafo que lleva incorporado el analizador y obtener por máquina la salida numérica.

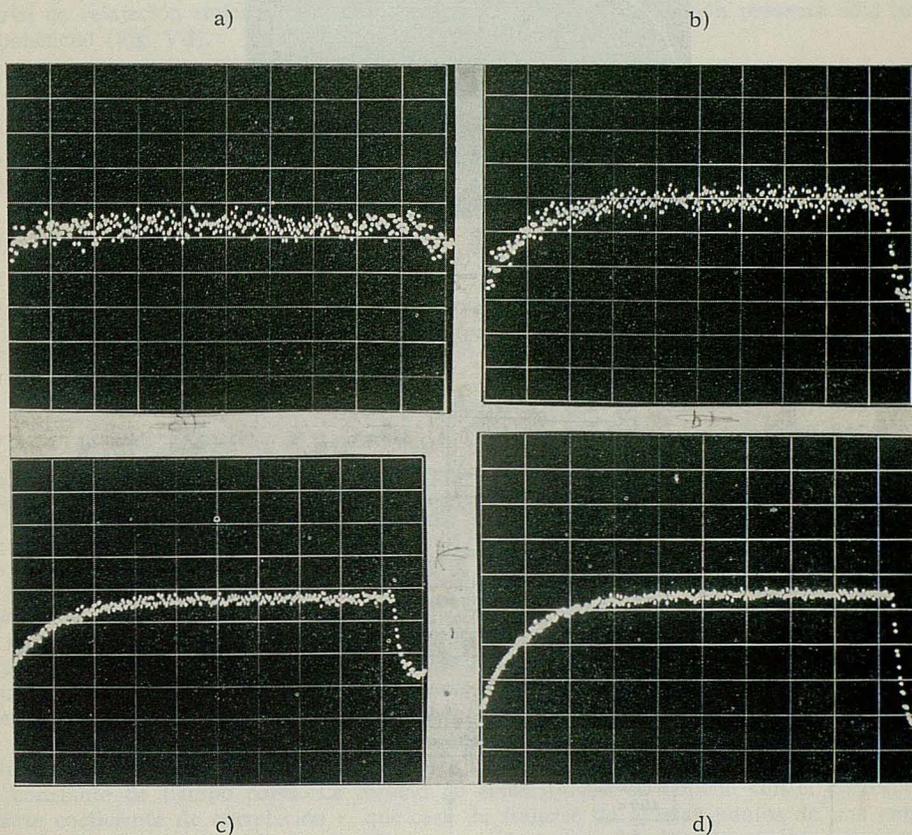


FIG. IV-5. — Mejora del cociente señal/ruido con el empleo del multicanal. Célula de Cs + 20 Torr de Ne. Temperatura 20°C. Detección de ΛL_A^+ con la raya D_2 . a) un sólo registro; el cociente señal/ruido es del orden de 1. b) Secuencia repetida 25 veces. c) Repetida 100 veces y d) Repetida 400 veces. A la derecha de ellas puede apreciarse el transitorio de bombeo.

En la Fig. IV-5 se muestra un ejemplo de la mejora obtenida en el cociente señal/ruido con ayuda del multicanal. En la Fig. IV-6 puede verse un aumento espectacular del cociente señal ruido después de haber registrado la relajación 3600 veces.

La sincronización del principio de cada barrido del multicanal y la correspondiente interrupción del haz de bombeo se realiza a la vez mediante un reloj, que envía señal simultáneamente al interruptor de la lámpara de bombeo y al «Trigger» (Ext. departure) del analizador.

En la Fig. IV-7 damos el esquema general del montaje utilizado para la medida de tiempos de relajación con haz detector continuo. En este caso, intercalamos entre el adaptador de impedancias y el multicanal u oscilógrafo un filtro de paso de baja (frecuencia de corte $f = 10^4$ c.p.s.) para limitar el ruido.

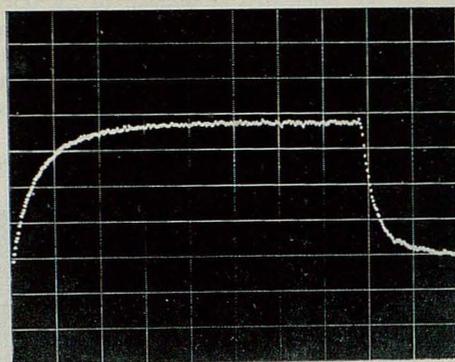


FIG. IV-6. — Célula Cs + 5 Torr de Argon.
 $T = 20^\circ$. Señal ΔL_A^+ con D_2 . Secuencia de relajación registrada 3600 veces.

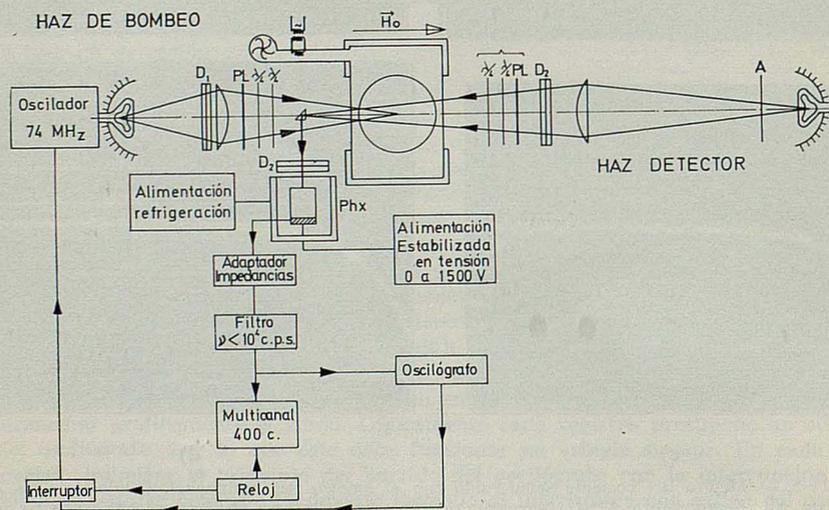


FIG. IV-7

V. — Resultados y discusiones

La variación experimental por la intensidad de luz transmitida por la célula, al producirse la relajación, es a lo sumo del orden del 1 % de la intensidad total. Al tratarse de señales tan pequeñas, el cociente señal/ruido es muy bajo y se hace indispensable el empleo del analizador multicanal. Una vez registrada la secuencia de relajación el número de veces necesario para tener un cociente señal/ruido razonable (Fig. IV-5 d) y IV-6), obtenemos por salida numérica los valores almacenados en cada uno de los 400 canales del analizador, procediéndose a continuación al tratamiento y análisis de los mismos.

a) Tratamiento de datos

Para el tratamiento de los datos se han utilizado dos procedimientos.

En una primera etapa verificamos experimentalmente que las curvas de relajación de $\langle S_z \rangle$ están constituidas por la suma de dos exponenciales de amplitudes y constantes de tiempo diferentes.

En la Fig. V-1, se muestra la representación en escala semilogarítmica arbitraria de una curva de relajación típica. No obstante en algunos casos la relajación presenta sólo una exponencial (Fig. V-2).

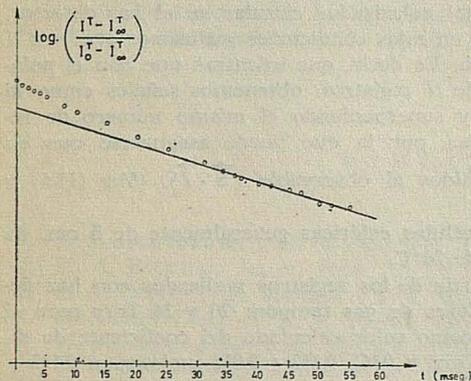


FIG. V-1. — Relajación de $\langle S_z \rangle$ en Cs + 5 Torr Ar. Haz detector $D_2 - \sigma^+$. 3.000 secuencias (algunos puntos experimentales). Ajuste de una exponencial (línea continua).

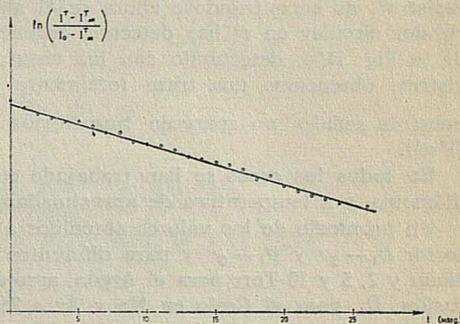


FIG. V-2.—Relajación de $\langle S_z \rangle$ en Cs+2 Torr Ar. Haz detector $D_2 - \sigma^-$. 3.000 secuencias (algunos puntos experimentales). Ajuste de una exponencial (línea continua).

Con ayuda de un registrador gráfico* dibujamos, en escala semilogarítmica, varios puntos de la función experimental $(I^T - I_\infty^T)/(I_0^T - I_\infty^T)$, con lo que puede determinarse a partir de qué instante de tiempo los puntos experimentales se ajustan a una sola exponencial (la de constante de tiempo más larga). Mediante calculadora determinamos, por el método de mínimos cuadrados, la exponencial que ajusta esos puntos. Posteriormente calculamos la diferencia entre los valores experimentales, y los correspondientes a la exponencial ajustada en los mismos instantes de tiempo; estas diferencias se ajustan por el método de mínimos cuadrados a otra exponencial, con lo que queda determinada la constante de tiempo corta. La calidad de estos ajustes se obtiene con el correspondiente coeficiente de correlación r , que caso de tratarse de ajustar puntos de una exponencial matemática tomaría los valores $r = +1.0$ ó $r = -1.0$. En los ajustes correspondientes a nuestros datos experimentales hemos obtenido para r valores de un módulo superiores a 0.98.

Para I_∞^T tomamos el valor medio de la señal en los 10 canales que preceden a aquél en que se produce el reencendido de la lámpara de bombeo.

Una vez probada la existencia o no de dos exponenciales, con el procedimiento que acabamos de describir, recurrimos a un método de cálculo más potente. Este consiste en minimizar por mínimos cuadrados la función

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{y_i^{exp.} - [A_0 \pm (A_1 e^{-t_i/\tau_1} + A_2 e^{-t_i/\tau_2})]}{y_i^{exp.} - A_0} \right\}^2$$

en la que $(y_i^{exp.}, t_i)$ son los datos suministrados por el multicanal; n el número de puntos experimentales a ajustar A_0, A_1, A_2, τ_1 y τ_2 los parámetros del ajuste, y el signo \pm de-

* Hewlett-Packard Calculator. Model 9100B y H. P. Plotter Mod. 9125A.

pende de que la curva de relajación sea decreciente (detección con σ^-) o creciente (detección con σ^+) respectivamente. El proceso de minimización de la función anterior se realiza con un programa de cálculo en lenguaje FORTRAN IV para ordenador UNIVAC 1108.

b) Resultados

Todos los resultados que damos a continuación se han obtenido midiendo ΔL_A^+ (ó ΔL_A^-) debido exclusivamente a que, en nuestro caso, cualquiera de esas dos señales mide directamente la evolución de $\langle S_z \rangle$. Para verificar que, efectivamente, esas señales dependen sólo de $\langle S_z \rangle$, después de terminar la serie de N registros del transitorio de relajación con ΔL_A^+ (ó ΔL_A^-), prescindimos del polarizador circular en el haz detector, con lo que pasamos a detectar $\Delta(L_A^+ + L_A^-)$, y en estas condiciones realizamos otra vez N registros, no encontrándose ahora señal alguna. Es decir, que mientras que con el polarizador circular en el haz detector, después de N registros, obtenemos señales como la de la Fig. IV-6, detectando con luz natural, y superponiendo el mismo número de registros, obtenemos una traza totalmente plana, por la que puede asegurarse que en nuestras señales no aparecen transitorios debidos al observable $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$. (Ver (II-6) y IV-a)).

En todos los casos se han trabajado con células esféricas generalmente de 5 cm. de diámetro, y a temperatura de aproximadamente 20°C.

Un promedio de los valores obtenidos a partir de los registros realizados con haz detector $D_2 - \sigma^+$ y $D_2 - \sigma^-$ y para diferentes valores de gas tampón: 20 y 34 Torr para el Neón y 2, 5 y 10 Torr para el Argón, arrojan como valor calculado del coeficiente de difusión, D_0 , para el Cesio en Ne y Ar a 760 Torr y 0°C, 0.113 ± 0.018 cm²/seg. y 0.145 ± 0.023 cm²/seg., respectivamente.

Los valores así obtenidos para los coeficientes de difusión son comparados con los obtenidos por T. Minemoto y K. Kanda²⁹⁾ con un método bien diferente del nuestro como es el de pulsos de radiofrecuencia en π y los dados por N. Beverini et al¹⁴⁾ a partir de la medida de tiempos de relajación de bombeo hiperfino, es decir, estudiando al observable $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$; no obstante a bajas presiones, el proceso de la difusión es idéntico^{22), 16)} para el $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ y $\langle S_z \rangle$. Es de señalar como ya dijimos anteriormente, que de los resultados publicados hasta la fecha^{3, 9, 30)}, sólo los reseñados^{14), 29)} presentan un acuerdo entre sí y una concordancia satisfactoria con la teoría. Nuestro valor de D_0 para Cs en Ar es idéntico al dado por T. Minemoto y K. Kanda²⁹⁾ y es coincidente, dentro de los errores experimentales, con el de N. Beverini et al.¹⁴⁾. Sin embargo el de Cs en Ne es notablemente inferior al dado por T. Minemoto y K. Kanda²⁹⁾ y ligeramente inferior al de N. Beverini et al.¹⁴⁾; no obstante se aproxima más al valor teórico deducido por P. Violino¹⁴⁾ ($D_0 = 0.13$ cm²/seg.)

La zona de altas presiones ha sido investigada con medida de tiempos de relajación en una célula de Cs más 150 Torr de Ar. Las dos constantes de tiempo obtenidas, en un ajuste de 7% de error, dan un cociente $T_e/T_n = 0.055$ que es aproximadamente el doble del predicho por la teoría $T_e/T_n = 1/32$. El valor obtenido por nosotros para la sección eficaz de colisión Cs-Ar, partiendo de lo constante de tiempo de relajación de $\langle I_z \rangle$ es $\sigma_{\langle I_z \rangle} = 5.23 \times 10^{-23}$ cm² que es aproximadamente el doble del calculado por T. Minemoto y K. Kanda²⁹⁾. Por otro lado, tanto este valor como el obtenido por nosotros no satisfacen la expresión teórica

$$32 \sigma_{\langle I_z \rangle} (Cs - Ar) = \sigma_{\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle} (Cs - Ar)$$

comparado a $\sigma_{\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle} (Cs - Ar) = 55.2 \pm 4.4 \times 10^{-23}$ cm², dado por N. Beverini et al¹⁴⁾. Nuestro valor da un cociente $\sigma_{\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle} / \sigma_{\langle I_z \rangle} \simeq 10$ mientras que el T. Minemoto y K. Kanda²⁹⁾ da aproximadamente el doble. Todo ello indica que es necesario extender las medidas en esta zona de presiones del gas tampón, así como una posible repetición de las medidas de $\sigma_{\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle}$.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Dr. J. Casas por su continuo interés y estímulo en el transcurso de este trabajo. Al Prof. Dr. M. Quintanilla y al Dr. J. Yarza por sus discusiones y ayudas en los montajes experimentales, y a M. A. Rebolledo por su ayuda en el cálculo numérico.

Así mismo, al Ministerio de Educación y Ciencia; al Instituto de Estudios Nucleares y al C. S. I. C. por su ayuda económica.

Uno de los autores (Dr. R. Corbalán) ha sido becario con cargo al Plan de Formación de Personal Investigador del M. E. y C.

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

1. F. MASNOU-SEEUWS y H. A. BOUCHIAT: *Journ. Phys.*, 28, 406 (1967).
2. M. A. BOUCHIAT: *Journ. Phys.*, 24, 379 y 611 (1963).
3. F. A. FRANZ, T. R. MARSHAL y J. A. MUNARIN: *Phys. Lett.* 36, 31 A (1971).
4. L. POTTIER: *Tesis. E. N. S.*, París (1968).
5. W. FRANZEN: *Phys. Rev.*, 115, 850 (1959).
6. R. A. BERNHEINN: *J. Chem. Phys.*, 36, 135 (1962).
7. N. G. PREOBRAZHENSII y S. V. SENINA: *Opt. Spect.* 17, 441 (1964).
8. F. MASNOU-SEEUWS: *Tesis.* París (1966).
9. S. LEGOWSKI: *Journ. Chem. Phys.*, 41, 1313 (1964).
10. S. LEGOWSKI: *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 13, 515 (1965).
11. M. AYMAR FEHRENBACH: *Tesis.* París (1967).
12. P. MINGUZZI, F. STRUMIA, y P. VIOLINO: *Nuovo Cimento*, 46 B, 145 (1966).
A. GOZZINI, N. IOLI y F. STRUMIA: *Nuovo Cimento*, 49 B, 185 (1967).
F. STRUMIA: *Suppl. al Nuovo Cimento*, Serie I. Vol. 6, 355 (1968).
13. P. VIOLINO: *Suppl. al Nuovo Cimento*, Serie I. Vol. 6, 440 (1968).
14. N. BENERINI, P. MINGUZZI y F. STRUMIA: *Phys. Rev.* 4, 550 A (1971).
15. M. A. BOUCHIAT y J. BROSSSEL: *Phys. Rev.*, 147, 41 (1966).
16. K. ERNST, P. MINGUZZI y F. STRUMIA: *Phys. Letters*, 27 A, 418 (1968).
17. W. B. HAWKINS: *Phys. Rev.*, 123, 544 (1961).
18. H. G. DEHMELT: *Phys. Rev.*, 105, 1487 (1957).
19. A. C. G. MITCHELL y M. W. ZEMANSKY: *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge Univ. Press.) (1961).
20. P. BENDERH *Tesis.* Princeton University (1956).
21. W. FRANZEN y A. G. EMSLIE: *Phys. Rev.*, 108, 1453 (1957).
22. H. A. BOUCHIAT: *Tesis.* París, 1964. Publ. Scient. e Tech. du Ministère de l'Air, 1965. N. T. 146.
23. M. A. BOUCHIAT: *Journ. Phys.*, 26, 415 (1965).
24. J. P. BARRAT y C. COHEN-TANNOUDJI: *Journ. Physique Rad.*, 22, 329 y 443 (1961).
25. C. COHEN-TANNOUDJI: *Tesis.* París, (1962).
26. M. A. BOUCHIAT y F. GROSSETETE: *Journ. Phys.*, 27, 353 (1966).
28. T. KANDA y T. MINEMOTO: *Journ. Phys. Soc. Japan*, 21, 199 (1966).
29. T. MINEMOTO y T. KANDA: *Journ. Phys. Soc. Japan*, 31, 1174 (1971).
30. F. A. FRANZ y E. LÜSCHER: *Phys. Rev.*, 135, 582 A (1964).
31. R. G. BREWER: *Journ. Opt. Soc., Am.*, 52, 832 (1962).
32. H. B. PERKINSH *Rev. Sci., Instr.*, 37, 1606 (1966).
33. I. BANY y B. MIODUSZEWSKA-GROCHOWSKA: *Bull. Acad. Polonaise Sci.*, XV, 369 (1967).

34. E. BERNABÉU, R. CORBALÁN y M. QUINTANILLA: *Raport interno*. Dpto. Física Fundamental, Universidad de Zaragoza, OPT.-A-5 (1971).
35. E. BERNABÉU y R. CORBALÁN: *Raport interno*. Dpto. Física Fundamental. Universidad de Zaragoza, OPT.-A-2 (1970).
36. E. BERNABÉU, R. CORBALÁN y M. QUINTANILLA: *Rev. Acad. de Ciencias Zaragoza*, 27, 483 (1972).
37. S. GESCHWIND, G. E. DEULIN, R. L. COHEN y S. R. CHINN: *Phys. Rev.*, 137 A, 1087 (1965).
38. F. A. FRANZ: *Phys. Lett.*, 27 A, 457 (1968).
39. N. BEVERINI y F. STRUMIA: *Optics Comun.*, 4, 56 (1971).
40. N. BEVERINI y F. STRUMIA: *Boll. Soc. Ital. Fis.*, 79, 124 (1970).
41. G. SINGH, P. DILAVORE y C. O. ALLEY: *Rev. Sci. Instr.*, 43, 1388 (1972).
42. A. GOZZINI: *Compt. Rend.*, 255, 1905 (1962).
A. GOZZINI: *Quantum Electronics, Proc. III Int. Congress*. Editado por P. Grivet y N. Bloembergen (París, 1964), p. 217.
43. C. COHEN-TANNOUDJI y F. LALOE: *Journ. Phys.*, 28, 505 y 722 (1967).
44. F. LALOE, M. LEDUC y P. MINGUZZI: *Journ. Phys.*, 30, 277 y 341 (1969).
45. W. HAPPER y B. S. MATHUR: *Phys. Rev.*, 163, 12 (1967).
B. S. MATHUR, H. TANG y W. HAPPER: *Phys. Rev.*, 171, 11 (1968).
B. S. MATHUR, H. TANG y W. HAPPER: *Phys. Rev.*, 2, 648 A (1970).
46. M. ARDITI y T. R. CARVER: *Phys. Rev.*, 124, 800 (1961).
47. K. ERNST, P. MINGUZZI y F. STRUMIA: *Optics Communications*, 2, 189 (1970);
E. BERNABÉU, P. TOUGNE y M. ARDITI: *C. R. Acad. Sci. París*, 268 B, 321 (1969).
N. BEVERINI y F. STRUMIA: *Optics Communications*, 2, 189 (1970).
48. G. SINGH, P. DILAVORE y C. O. ALLEY: *IEEE Jour. Quantum Electronics*, QE-7, 196 (1971).
mero 5, 196 (1971).
49. M. DUCLOY: *IEEE Journ. Quantum Electronics*, QE 8, 560 (1972).
50. L. W. ANDERSON y A. T. RAMSEY: *Phys. Rev.*, 123, 712 (1963).
51. A. MORETTI y F. STRUMIA: *Phys. Rev.*, 3, 349 A (1971).
52. R. CORBALÁN y E. BERNABÉU: *Opt. Pur. Apl.*, 5, 80 (1972).
53. P. VIOLINO: *Rev. d'Optique*, 44, 109 (1965).
54. D. J. CLACK y J. M. STANLEY: *Journ. Phys. E. Sci. Instr.* (GB), 4, 758 (1971).